



Otimização da Amostragem e Estudo de Viabilidade da Monitorização por Sondas na ETAR de Rabada

ANDREIA DANIELA MACHADO DA SILVA

Outubro de 2014

Mestrado em Engenharia Química: Tecnologias de Proteção Ambiental

Dissertação / Tese de Mestrado

Otimização da Amostragem e Estudo de Viabilidade da Monitorização de Sondas na ETAR de Rabada

Andreia Silva, 1110966@isep.ipp.pt



Supervisores TRATAVE:

Eng.^a Carla Azevedo
Eng.^a Sandra Costa

Supervisores ISEP:

Eng.^a Sónia Figueiredo
Eng.^a Cristina Morais

Outubro de 2014

Agradecimentos

Em 2012 decidi inscrever-me no ramo de *Tecnologias de Proteção Ambiental* do mestrado em *Engenharia Química*. Das possibilidades que a formação no ramo possibilita, sinto-me gratificada por poder ter realizado estágio na área do *tratamento de efluentes líquidos*. Assim, ao finalizar esta tese gostaria de agradecer a cooperação e a amizade de todos aqueles que, de algum modo, a ele dedicaram algum do seu tempo ou meios, quer direta ou indiretamente.

Aos meus orientadores, Eng.^a Carla Azevedo, Eng.^a Sandra Costa, Eng.^a Sónia Figueiredo e Eng.^a Cristina Morais, gostaria de expressar o meu reconhecimento pelo incentivo, acompanhamento instrutivo e humano prestado.

À Daniela e à Paula, analistas do laboratório da TRATAVE, o meu obrigado pela disponibilidade e apoio concedido durante a execução laboratorial.

À responsável do laboratório de tecnologia química do ISEP, Eng.^a M.^a Esteves, e aos técnicos responsáveis Eng.^a Marília, Eng.^o Tomás, Eng.^a Magda, obrigada pela disponibilidade e apoio concedidos.

Agradeço aos operadores da ETAR de Rabada que sempre se mostraram disponíveis e que facilitaram de alguma forma o decurso do estágio.

Ao Dr. Alfredo Crispim, pela constante atenção e disponibilidade.

Um especial agradecimento ao Dr. Pedro Guedes e à Dr.^a Sandra Ramos, do Departamento de Matemática do ISEP, uma vez mais, pela ajuda disponibilizada.

É ainda devido um reconhecimento ao Eng.^o Cláudio Costa, Diretor Geral da TRATAVE, pela disponibilização dos meios e infraestruturas necessários à realização do estágio.

Agradeço ainda a todos os docentes com quem pude, durante estes 2 anos, obter conhecimentos que serão certamente um suporte valioso numa vida profissional futura.

Finalmente, não poderia esquecer todos os colegas que desfrutaram comigo alguns dos momentos da vida académica.

Especial Dedicatória

Aos meus pais, Fernando e Leonor, um especial agradecimento pelo apoio, carinho e incentivo dispensados ao longo de todos os anos de estudante...

Resumo

A presente tese tem como objeto de estudo a ETAR de Rabada, explorada pela TRATAVE, *Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A.*, empresa responsável pela gestão do *Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave (SIDVA)*.

A ETAR de Rabada situa-se em Burgães, concelho de Santo Tirso, tendo sido projetada para tratar os efluentes de Guimarães, Santo Tirso, Famalicão e Trofa. Possui uma capacidade de tratamento instalada, de acordo com o projeto, de 24.881 m³/dia e 165.873 habitantes equivalentes (150 L/hab/d), combinando na sua linha de tratamento processos biológicos, físicos e químicos.

Os principais objetivos do trabalho desenvolvido na ETAR de Rabada foram a otimização da operação de amostragem e o estudo da viabilidade da monitorização por sensores/sondas.

Para atingir os objetivos propostos, foi feito o acompanhamento do processo de tratamento, no período compreendido entre março e setembro de 2014. A otimização da amostragem compreendeu a análise estatística e espectral da carência química de oxigénio (CQO) no efluente bruto, para determinação da frequência de amostragem. O estudo de viabilidade da monitorização por sensores/sondas compreendeu, por sua vez, a comparação das medições dos(as) sensores/sondas com valores de referência obtidos a partir dos métodos analíticos tradicionais e/ou instrumentação portátil, utilizando uma abordagem estatística. Os parâmetros e os(as) sensores/sondas estudados(as) foram: a condutividade pela HACH LANGE 3798-S sc; o pH e a temperatura pelo HACH LANGE *pHD Sensor*; o pH pela ATI A15/72/75; o oxigénio dissolvido pelos HACH LANGE *LDO Sensors*; os sólidos suspensos totais pela HACH LANGE *SOLITAX sc*; e os sólidos suspensos totais, os nitratos, as carências química e bioquímica de oxigénio pela S::CAN *spectro::lyser™* III. Os pontos de monitorização foram, respetivamente, os canais de *Parshall*, o tanque de neutralização, as bacias de arejamento e o efluente final.

O último pico significativo da estimativa do espectro da CQO ditou que a ETAR de Rabada deve fixar como frequência mínima de amostragem uma amostra por hora.

À exceção da monitorização da temperatura pelo HACH LANGE *pHD Sensor*, verificou-se que os(as) sensores/sondas não são estatisticamente equivalentes aos métodos analíticos tradicionais e/ou instrumentação portátil utilizada. Verificou-se que as medições dos(as) sensores/sondas estão sujeitos(as) a desvios, o que sugeriu uma forte influência dos efeitos das matrizes. Experimentalmente observou-se que as condições impostas são igualmente fatores de dispersão, uma vez que influenciam os tempos de resposta dos(as)

sensores/sondas. Os resultados do sensor HACH LANGE pH/D e das sondas ATI A15/72/75 e HACH LANGE SOLITAX sc mostraram, por sua vez, que os desvios são compensados pelas operações de calibração e ajustamento, o que permitiu concluir que a instrumentação para medição em linha deve ser alvo de manutenção regular.

Palavras-chave: Águas Residuais, Amostragem, Monitorização, Otimização, Sensores/Sondas.

Abstract

The study object of the present thesis is Rabada Waste Water Treatment Plant (WWTP), explored by TRATAVE, *Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A, Vale do Ave Pollution Remediation (VAPR)* management responsible enterprise.

Rabada WWTP is located at Burgães, Santo Tirso town hall, it was projected to treat Guimarães, Santo Tirso, Famalicão and Trofa effluent. According to its project, it has a 24.881 m³/day flowrate and 165.873 equivalent inhabitants (150 L/inhab/d) installed treatment capacity, combining in its treatment line chemical, physical and biological processes.

The main objectives of the developed work at Rabada WWTP were the sampling operation optimization and sensors/probes monitoring viability study.

To achieve the proposed objectives, it was followed up its process treatment, between March and September of 2014. The sampling optimization consisted on the raw wastewater chemical oxygen demand (COD) statistical and spectral analysis, in order to determine the sampling frequency. The sensors/probes monitoring viability study consisted on the comparison between the probes measurements and the traditional analytical procedures and/or portable instrumentation measurements, using a statistical approach. The studied parameters and sensors/probes were: conductivity by HACH LANGE 3798-S sc; pH and temperature by HACH LANGE *pHD Sensor*; pH by ATI A15/72/75; dissolved oxygen by HACH LANGE *LDO Sensors*; total suspended solids by HACH LANGE *SOLITAX* sc; and total suspended solids, nitrates, chemical and biochemical oxygen demands by S::CAN *spectro::lyser*TM III. Monitoring points were, respectively, *Parshall* channels, neutralization tank, aeration basins and final effluent.

The last significant peak of the COD estimated spectrum dictated that Rabada WWTP must set as minimum sampling frequency one sample per hour.

Except HACH LANGE *pHD Sensor* temperature monitoring, it was found that sensors/probes and the traditional analytical procedures and/or portable instrumentation aren't statistically equivalent. It was found that sensors/probes measurements are subject to drifts, which suggested a strong influence from the matrix effects. Experimentally it was observed that the imposed conditions are dispersion factors also, since they influence sensors/probes response times. HACH LANGE *pHD Sensor*, ATI A15/72/75 and HACH LANGE *SOLITAX* probes results showed, on the other hand, that drifts are compensated by calibration and adjustment operations, and, therefore, allowed to conclude that *in-line* instrumentation should be subjected to regular maintenance.

Keywords: Wastewaters, Sampling, Monitoring, Optimization, Sensors/Probes.

Índice

Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvii
Nomenclatura.....	xxiii
Lista de Abreviaturas.....	xxv
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do Tema.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Metodologias Utilizadas.....	3
1.4. Estrutura da Tese.....	3
Capítulo 2. TRATAVE – Tratamento de Águas Residuais do Ave, S. A.	5
2.1. Apresentação da Empresa.....	5
2.2. Fluxograma e Descrição do Processo de Tratamento da ETAR de Rabada.....	6
2.2.1. Descrição do Tratamento da Linha de Água.....	8
2.2.2. Descrição do Tratamento da Linha de Lamas.....	10
Capítulo 3. Monitorização da Qualidade de Águas Residuais: Aspetos Gerais.....	11
3.1. Procedimentos de Monitorização.....	11
3.2. Enquadramento Legal.....	12
3.3. Caracterização das Águas Residuais.....	13
3.3.1. Águas Residuais Tratadas pelas ETAR do <i>SIDVA</i>	14
3.4. Monitorização da Qualidade das Águas Residuais na ETAR de Rabada.....	15
Capítulo 4. Amostragem de Águas Residuais.....	17
4.1. Importância da Amostragem.....	17
4.2. Enquadramento Normativo.....	17
4.3. Aspetos de Higiene e Segurança.....	18
4.4. Locais de Amostragem.....	18
4.5. Principais Procedimentos de Monitorização.....	18
4.5.1. Métodos de Amostragem.....	18
4.5.2. Tipos de Amostras.....	19
4.5.3. Preservação de Amostras.....	19
4.5.4. Frequência de Amostragem.....	19
4.6. Amostragem de Águas Residuais na ETAR de Rabada.....	20
4.7. Otimização da Amostragem: Metodologia.....	21

4.7.1. Análise Estatística e Espetral de Séries Temporais: Fundamentos Teóricos.....	22
4.7.2. Descrição Experimental.....	26
4.7.3. Análise Estatística e Espetral da Série Temporal da CQO	26
4.7.4. Análise e Discussão dos Resultados.....	29
Capítulo 5. Monitorização <i>In-Line</i>	31
5.1. Sensores	31
5.2. Vantagens da Monitorização <i>In-Line</i>	31
5.3. Restrições e Soluções da Monitorização <i>In-Line</i>	32
5.4. Caracterização de Equipamentos de Monitorização <i>In-Line</i> : Sensores/Sondas	32
5.5. Monitorização <i>In-Line</i> na ETAR de Rabada.....	35
5.5.1. Princípios de Medição dos Sensores/Sondas Implementados(as) na ETAR de Rabada	35
5.6. Estudo da Viabilidade de Monitorização por Sensores/Sondas: Metodologia.....	39
5.6.1. Análise Estatística	39
5.6.2. Descrição Experimental.....	40
5.7. Análise e Discussão dos Resultados.....	41
5.7.1. HACH LANGE 3798-S <i>sc</i>	42
5.7.2. HACH LANGE <i>pHD Sensor</i>	44
5.7.3. ATI A15/72/75	47
5.7.4. HACH LANGE LDO <i>Sensor</i>	49
5.7.5. HACH LANGE LDO <i>SOLITAX sc</i>	68
5.7.6. S::CAN <i>spectro::lyser™ III</i>	76
5.7.7. Principais Conclusões do Estudo de Viabilidade de Monitorização por Sensores/Sondas na ETAR de Rabada.....	85
Capítulo 6. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	87
Referências Bibliográficas	91
Anexos.....	99
Anexo A. Licença de Descarga da ETAR de Rabada	100
Anexo B. Anexo Técnico de Acreditação	107
Anexo C. Boletim de Análise Quinzenal.....	110
Anexo D. Planos de Amostragem	111
Anexo E. Propagação de Erros na Determinação da CQO.....	113
Anexo F. Resultados Experimentais	114
Anexo G. Código <i>R-project</i>	155

Anexo H. Exemplos de Cálculo.....	156
H.1. Determinação da Frequência de Amostragem	156
H.2. Determinação dos Sólidos Suspensos Totais de Referência	156
H.3. Determinação da Percentagem de Rejeição	156
H.4. Determinação do Viés.....	157
H.5. Determinação do Viés Relativo Absoluto	157
H.6. Determinação do Fator de Ajustamento.....	157
H.7. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio de Referência	157
H.8. Determinação do PRESS r^2	159
Anexo I. Série Temporal (SCADA).....	160
Anexo J. Especificações da Instrumentação Portátil.....	161
J.1. HACH LANGE Sonda HQ 30D LDO 101	161
J.2. Medidor Consort C562.....	161
Anexo K. Plano de Manutenção Preventiva das Sondas	162
Anexo L. Análises de Sensibilidade	163
L.1. Análise de Sensibilidade para o Medidor Consort C562	163
L.2. Análise de Sensibilidade para a Sonda HQ 30D LDO 101.....	165
Anexo M. Localização dos HACH LANGE LDO Sensors nas Bacias de Arejamento.....	168
Anexo N. Cadências	169
Anexo O. Conceito de Monitorização Proposto por Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer.....	172

Lista de Figuras

Figura 2.1 Mapa SIDVA. [8].....	5
Figura 2.2 Fluxograma do processo de tratamento da ETAR de Rabada. [9].....	7
Figura 2.3 Poços de Grossos.	8
Figura 2.4 a) Bacias de arejamento; b) Zona anóxica.....	9
Figura 3.1 Procedimentos utilizados na monitorização da qualidade de águas residuais. [12].....	11
Figura 3.2 Natureza das impurezas presentes nas águas residuais. [14].....	13
Figura 3.3 Caudal Industrial versus Doméstico no SIDVA [19].....	15
Figura 4.1 Recipientes de amostragem utilizados na ETAR de Rabada: a) Copo de PVC; b) Copo de INOX.....	21
Figura 4.2 a) Série estacionária; b) Série não estacionária com nível médio não constante; c) Série não estacionária com variância não constante. [24].....	22
Figura 4.3 Função de autocorrelação da série temporal apresentada na Figura 4.2 a). [24]	23
Figura 4.4 a) Processo com flutuações puramente aleatórias; a1) Espectro de potência teórico do processo apresentado em a); a2) Espectro de potência real do processo apresentado em a); b) Processo com tendência linear e flutuações aleatórias; b1) Espectro de potência teórico do processo apresentado em b); b2) Espectro de potência real do processo apresentado em b); c) Processo harmónico com flutuações aleatórias; c1) Espectro de potência teórico do processo apresentado em c); c2) Espectro de potência real do processo apresentado em c). [6].....	24
Figura 4.5 Ilustração do efeito de <i>aliasing</i> num espectro hipotético. [27].....	25
Figura 4.6 Determinação da CQO (laboratório de tecnologia química do ISEP).....	26
Figura 4.7 Série temporal da CQO.	27
Figura 4.8 Função de autocorrelação da série temporal da CQO.....	28
Figura 4.9 Espectro de potência da série temporal da CQO.	29
Figura 5.1 Resposta da instrumentação <i>in-line</i> a alterações abruptas de concentração: a) situação ideal; b) sistema de leitura contínua; c) sistema de leitura descontínua. [10].....	34
Figura 5.2 a) Determinação dos nitratos (laboratório de tecnologia química do ISEP); b) Determinação dos sólidos suspensos totais (laboratório da TRATAVE).....	41
Figura 5.3 Comparação entre os valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da sonda e da eletrometria (25 °C) medidos nos canais de <i>Parshall</i> , pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	42
Figura 5.4 Monitorização <i>in situ</i> da condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) nos canais de <i>Parshall</i>	43
Figura 5.5 Comparação entre os valores de pH da sonda e da eletrometria medidos nos canais de <i>Parshall</i> , pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	45

Figura 5.6 Comparação entre os valores de temperatura (°C) da sonda e do medidor portátil LDO medidos nos canais de <i>Parshall</i> , pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	46
Figura 5.7 Comparação entre os valores de pH da sonda e da eletrometria medidos na neutralização, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	48
Figura 5.8 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	49
Figura 5.9 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	50
Figura 5.10 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	51
Figura 5.11 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	52
Figura 5.12 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1.	54
Figura 5.13 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1, no período compreendido entre os 24:02 min e os 49:28 min da Figura 5.12.	55
Figura 5.14 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8.	56
Figura 5.15 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 1ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	57
Figura 5.16 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 2ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	58
Figura 5.17 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 3ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	59
Figura 5.18 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 1ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	61
Figura 5.19 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 2ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	62
Figura 5.20 Comparação entre os valores de OD (mg O ₂ /L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 3ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i>	63
Figura 5.21 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) no meio da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4.	65
Figura 5.22 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3.	66
Figura 5.23 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8.	67

Figura 5.24 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	68
Figura 5.25 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	69
Figura 5.26 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	70
Figura 5.27 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	70
Figura 5.28 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	71
Figura 5.29 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Bland-Altman</i> , a) antes do ajustamento e b) depois do ajustamento.	72
Figura 5.30 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	73
Figura 5.31 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	74
Figura 5.32 Comparação entre os valores de NO ₃ -N (mg/L) da sonda e do método colorimétrico da redução do cádmio medidos no efluente final, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	77
Figura 5.33 Comparação entre os valores de NO ₃ -N (mg/L) da sonda e do método colorimétrico da redução do cádmio medidos no efluente final, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	77
Figura 5.34 Comparação entre os valores de CQO (mg O ₂ /L) da sonda e da espectrofotometria de absorção molecular medidos no efluente final, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	79
Figura 5.35 Comparação entre os valores de CQO (mg O ₂ /L) da sonda e da espectrofotometria de absorção molecular medidos no efluente final, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	79
Figura 5.36 Comparação entre os valores de CBO (mg O ₂ /L) da sonda e da eletrometria medidos no efluente final, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	81
Figura 5.37 Comparação entre os valores de CBO (mg O ₂ /L) da sonda e da eletrometria medidos no efluente final, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	81
Figura 5.38 Comparação entre os valores dos SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos no efluente final, pela análise de <i>Passing-Bablok</i> .	83
Figura 5.39 Comparação entre os valores dos SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos no efluente final, pela análise de <i>Bland-Altman</i> .	83

Figura D.1 Plano de inspeção e ensaio anual, relativo a 2013.	111
Figura F.1 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) no meio da 2 ^a bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 27 de junho de 2014.	145
Figura F.2 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 1 ^a bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.	147
Figura F.3 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 2 ^a bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.	149
Figura F.4 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na saída da 4 ^a bacia de arejamento, para a cadência 7, dia 03 de julho de 2014.....	150
Figura F.5 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na entrada da 1 ^a bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 26 de junho de 2014.	151
Figura F.6 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na entrada da 2 ^a bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 03 de junho de 2014.	153
Figura F.7 Monitorização do OD (mg O ₂ /L) ao longo do tempo (min) na entrada da 3 ^a bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 30 de junho de 2014.	154
Figura H.1 Gráfico de controlo para os valores da razão CQO _{composta} /CBO _{5 composta} obtidos a partir de amostras compostas do efluente final, entre 06 de maio e 09 de julho de 2014. ...	158
Figura I.1 Série temporal dos sólidos suspensos totais obtida para a 4 ^a bacia de arejamento, no dia 20 de agosto de 2014, a partir do SCADA.	160
Figura L.1 Análise de sensibilidade para os valores de condutividade (μS/cm) obtidos na monitorização <i>in situ</i> com o medidor <i>Consort C562</i>	164
Figura L.2 Análise de sensibilidade para os valores do OD (mg O ₂ /L) obtidos para a sonda integrada no meio da 3 ^a bacia de arejamento com a sonda HQ 30D LDO 101.....	167
Figura M.1 Localização dos HACH LANGE LDO <i>Sensors</i> nas bacias de arejamento.	168
Figura O.1 Conceito de monitorização proposto por <i>Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer</i> , para instrumentação de medição. [62]	173
Figura O.2 Gráfico de controlo de <i>Shewhart</i> com critérios de controlo mais rigorosos para a fase de alerta e critérios geralmente utilizados para a fase de alarme. [63].....	174

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Composição típica das águas residuais urbanas. [14]	13
Tabela 3.2 – Características de dispersão das principais frações das águas residuais. [18]	14
Tabela 3.3 – Condições definidas pela licença de descarga da ETAR de Rabada.	15
Tabela 3.4 – Programa de autocontrolo a implementar pela ETAR de Rabada.	16
Tabela 3.5 – Parâmetros físico-químicos e métodos objeto da Acreditação do Laboratório pela norma NP EN ISO/IEC 17025. [8].....	16
Tabela 4.1 – Informações relativas à operação de amostragem da ETAR de Rabada.	20
Tabela 4.2 – Comparação das CQO’s obtidas para as frequências de amostragem 1 / 1 h e 3 / 3 h, na entrada e na saída do processo de tratamento.....	30
Tabela 5.1 – Características dos(as) sensores/sondas, pontos de monitorização e parâmetros monitorizados na ETAR de Rabada. [33-39].....	36
Tabela 5.2 – Vantagens e desvantagens dos princípios de medição utilizados pelos(as) sensores/sondas apresentados(as) na Tabela 5.1.	38
Tabela 5.3 – Métodos e equipamentos utilizados para determinação dos valores de referência.	41
Tabela 5.4 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.3.	42
Tabela 5.5 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.5.	45
Tabela 5.6 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.6.	46
Tabela 5.7 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.7.	48
Tabela 5.8 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.8.	50
Tabela 5.9 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.9.	50
Tabela 5.10 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.10.	51
Tabela 5.11 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.11.	52
Tabela 5.12 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.15.	57

Tabela 5.13 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.16.....	58
Tabela 5.14 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.17.....	59
Tabela 5.15 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.18.....	61
Tabela 5.16 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.19.....	62
Tabela 5.17 – Resultados relativos à análise de <i>Passing-Bablok</i> apresentada na Figura 5.20.....	63
Tabela 5.18 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.24 e na Figura 5.25.	69
Tabela 5.19 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.26 e na Figura 5.27.	71
Tabela 5.20 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.28 e na Figura 5.29.	73
Tabela 5.21 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.30 e na Figura 5.31.	74
Tabela 5.22 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.32 e na Figura 5.33.	78
Tabela 5.23 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.34 e na Figura 5.35.	80
Tabela 5.24 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.36 e na Figura 5.37.	82
Tabela 5.25 – Resultados relativos às análises de <i>Passing-Bablok</i> e <i>Bland-Altman</i> apresentadas, respetivamente, na Figura 5.38 e na Figura 5.39.	84
Tabela 5.26 – Principais resultados da análise estatística e (possíveis) causas associadas, para cada um dos(as) sensores/sondas estudados(as).....	86
Tabela C.1 – Boletim de análise quinzenal obtido para o efluente final, relativo a 2013. ...	110
Tabela D.1 – Plano de amostragem mensal, relativo a fevereiro de 2014.	112
Tabela E.1 – Erros associados aos equipamentos utilizados na determinação da CQO nos laboratórios de tecnologia química do ISEP e da TRATAVE.	113
Tabela F.1 – Valores de CQO obtidos para a construção da série temporal.	114
Tabela F.2 – Valores de condutividade obtidos no estudo da sonda HACH LANGE 3798-S sc integrada nos canais de <i>Parshall</i> (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: <i>outliers</i>).	115

Tabela F.3 - Valores de pH obtidos no estudo do HACH LANGE <i>pHD Sensor</i> integrado nos canais de <i>Parshall</i> (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: <i>outliers</i>).	117
Tabela F.4 – Valores de temperatura obtidos no estudo do HACH LANGE <i>pHD Sensor</i> integrado nos canais de <i>Parshall</i> (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).....	118
Tabela F.5 – Valores de pH obtidos estudo da sonda ATI A15/72/75 integrada na neutralização (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: <i>outliers</i>).....	119
Tabela F.6 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na saída da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	121
Tabela F.7 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na saída da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	122
Tabela F.8 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	123
Tabela F.9 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na saída da 4ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	125
Tabela F.10 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado no meio da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	126
Tabela F.11 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado no meio da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	128
Tabela F.12 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado no meio da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).....	129
Tabela F.13 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na entrada da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).	131
Tabela F.14 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na entrada da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).	132
Tabela F.15 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE <i>LDO Sensor</i> integrado na entrada da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: <i>outliers</i>).	133

Tabela F.16 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 1ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	135
Tabela F.17 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 2ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	135
Tabela F.18 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: antes ajustamento, Verde: depois ajustamento, Vermelho: <i>outliers</i>).	136
Tabela F.19 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 4ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	137
Tabela F.20 – Valores de nitratos obtidos no estudo da sonda S::CAN <i>spectro::lyser</i> integrada no efluente final (Azul: valores considerados).	137
Tabela F.21 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda S::CAN <i>spectro::lyser</i> integrada no efluente final (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	138
Tabela F.22 – Valores da carência química de oxigénio obtidos no estudo da sonda S::CAN <i>spectro::lyser</i> integrada no efluente final (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	138
Tabela F.23 – Valores de CQO, CBO e da razão CQO/CBO obtidos para amostras compostas do efluente final, entre 06 de maio e 09 de julho de 2014 (Cor de tijolo: valores considerados).	139
Tabela F.24 – Valores da carência bioquímica de oxigénio obtidos no estudo da sonda S::CAN <i>spectro::lyser</i> integrada no efluente final (Azul: valores considerados).	140
Tabela F.25 – Valores de condutividade obtidos na monitorização <i>in situ</i> , dia 28 de maio de 2014, nos canais de <i>Parshall</i>	140
Tabela F.26 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1, dia 24 de junho de 2014.	141
Tabela F.27 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8, dia 04 de junho de 2014.	143
Tabela F.28 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 03 de julho de 2014.	144
Tabela F.29 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 27 de junho de 2014.	144
Tabela F.30 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 01 de julho de 2014.	145
Tabela F.31 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8, dia 04 de julho de 2014.	146

Tabela F.32 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.....	146
Tabela F.33 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.....	148
Tabela F.34 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 4ª bacia de arejamento, para a cadência 7, dia 03 de julho de 2014.	149
Tabela F.35 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 26 de junho de 2014.	150
Tabela F.36 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 03 de junho de 2014.	152
Tabela F.37 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 30 de junho de 2014.	153
Tabela H.1 – Resultados relativos aos valores apresentados na Figura H.1.	158
Tabela H.2 – Valores de obtidos para determinação do PRESS r^2 no estudo da sonda HACH LANGE 3798-S sc integrada nos canais de <i>Parshall</i> (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).	159
Tabela K.1 – Plano de manutenção preventiva das sondas, relativo a 2014.	162
Tabela L.1 – Valores de condutividade obtidos na aferição do medidor portátil <i>Consort C562</i> com a <i>WTW Conductivity Meter LF 538</i> (Preto: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>)..	163
Tabela L.2 – Valores de condutividade obtidos na monitorização <i>in situ</i> afetados de erro (Preto: valores considerados sonda, Azul: valores considerados monitorização <i>in situ</i> , Verde: valores considerados monitorização <i>in situ</i> + <i>viés</i> , Vermelho: <i>outliers</i>).....	164
Tabela L.3 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na aferição da <i>Sonda 30D LDO 101</i> com <i>Sonda 40D LDO 101</i> (Azul: valores considerados, Vermelho: <i>outliers</i>).....	165
Tabela L.4 – Valores do oxigénio dissolvido obtidos para a sonda integrada no meio da 3ª bacia de arejamento afetados de erro (Preto: valores considerados sonda, Verde: valores considerados sonda HQ 30D LDO101, Azul: valores considerados sonda HQ 30D LDO101 + <i>Viés</i>).....	166
Tabela N.1 – Cadência 1.....	169
Tabela N.2 – Cadência 2.....	169
Tabela N.3 – Cadência 3.....	169
Tabela N.4 – Cadência 4.....	170
Tabela N.5 – Cadência 5.....	170
Tabela N.6 – Cadência 6.....	170
Tabela N.7 – Cadência 7.....	170
Tabela N.8 – Cadência 8.....	171
Tabela N.9 – Cadência 9.....	171

Nomenclatura

$c(u)$	Estimativa da função de autocovariância	
C	Condutividade	($\mu\text{S/cm}$)
$C_{\text{eletr.}}$	Valor de condutividade de referência	($\mu\text{S/cm}$)
$C_{\text{eletr. média}}$	Média dos valores de condutividade de referência	($\mu\text{S/cm}$)
C_{meas}	Valor medido pelo(a) sensor/sonda	
C_{ref}	Valor de referência	
C_{sonda}	Valor de condutividade medido pela sonda	($\mu\text{S/cm}$)
CBO	Carência bioquímica de oxigénio	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
$\text{CBO}_{\text{Composta}}$	Carência bioquímica de oxigénio da amostra composta	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
CBO_5 Eletrometria	Carência bioquímica de oxigénio determinada por eletrometria	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
CQO	Carência química de oxigénio	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
$\text{CQO}_{\text{Composta}}$	Carência química de oxigénio da amostra composta	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
CQO_{EAM}	Carência bioquímica de oxigénio determinada por espectrofotometria de absorção molecular	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
D	Desvio	
F.D.	Fator de diluição	
f	Frequência	amostra/h
$f_{\text{amostragem}}$	Frequência de amostragem	amostra/h
f_{Nyquist}	Frequência de <i>Nyquist</i>	amostra/h
$f_{\text{último pico significativo}}$	Frequência do último pico significativo do espectro	amostra/h
m_{filtro}	Massa do filtro	g
$m_{\text{filtro+sólidos}}$	Massa do filtro + amostra	g
n	Número de amostras	
N	Número de observações	
$\text{NO}_3\text{-N}$	Concentração de nitratos	($\text{mg NO}_3\text{-N/L}$)
$\text{NO}_3\text{-N}_{\text{Sonda}}$	Concentração de nitratos medidos pela sonda	($\text{mg NO}_3\text{-N/L}$)
OD	Oxigénio dissolvido	($\text{mg O}_2/\text{L}$)
P	Probabilidade	
p	Nível de significância	
k_{composta}	Constante/razão entre a CQO e a CBO de amostras compostas	
SST	Sólidos suspensos totais	(mg/L)
$\text{SST}_{\text{Gravimetria}}$	Sólidos suspensos totais determinados por gravimetria	(mg/L)

SST_{sonda}	Sólidos suspensos totais medidos pela sonda	(mg/L)
$S_{v \text{ sol.cat}}$	Erro associado à medição da solução catalítica	mL
$S_{v \text{ sol.dig.}}$	Erro associado à medição da solução digestora	mL
$S_{v \text{ total}}$	Erro associado à determinação do volume total	mL
t	Tempo	h
T	Temperatura	°C
\mathcal{T}	Conjunto arbitrário	
u	Desfasamento	h
V_{amostra}	Volume de amostra	mL
$V_{\text{sol.cat.}}$	Volume da solução catalítica	mL
$V_{\text{sol.dig.}}$	Volume da solução digestora	mL
V_{total}	Volume total	mL
\bar{x}	Média dos valores de referência	
x_i	Valor de referência, relativo à medição i	
X	Variável independente da regressão de <i>Passing-Bablok</i>	
X_T	Variável aleatória	
\bar{X}	Média amostral	
y_i	Valor da sonda, relativo à medição i	
Y	Variável dependente da regressão de <i>Passing-Bablok</i>	
α	Ordenada da origem da regressão de <i>Passing-Bablok</i>	
β	Declive da regressão de <i>Passing-Bablok</i>	
ΔT	Varição de temperatura	°C
Δt	Intervalo de amostragem	h
ρ	Coeficiente de correlação de <i>Spearman</i>	
$\gamma(u)$	Estimativa da função de autocorrelação	
$\Gamma(f)$	Espectro de potência	

Lista de Abreviaturas

AOX	Compostos Orgânicos Halogenados
CEE	Comunidade Económica Europeia
CRC	Colorimétrico Redução do Cádmiu
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Residual
EAM	Espetrofotometria de Absorção Molecular
EN	<i>European Norm</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FAC	Função de Autocorrelação
FACV	Função de Autocovariância
GESD	<i>Generalized Extreme Studentized Deviate</i>
IC	Intervalo de Confiança
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
INOX	Aço Inoxidável
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LCL	<i>Lower Control Limit</i>
LDO	<i>Luminescent Dissolved Oxygen</i>
LIC	Limite Inferior de Controlo
LSC	Limite Superior de Controlo
LWL	<i>Lower Warning Limit</i>
NP	Norma Portuguesa
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i>
WWTP	<i>Waste Water Treatment Plant</i>
SCADA	<i>Supervisory Control and Data Acquisition</i>
SIDVA	Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave
SMEWW	<i>Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater</i>
SPSS	<i>Statistical Package for the Social Sciences</i>
SQP	<i>Prediction Sum of Squares</i>
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
TRATAVE	Tratamento de Águas Residuais do Ave
UCL	<i>Upper Control Limit</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível

UWL *Upper Warning Limit*
VAPR *Vale do Ave Pollution Remediation*

Capítulo 1. Introdução

1.1. Enquadramento do Tema

Embora o globo terrestre seja, visto do espaço, rodeado por uma enorme massa de água, o certo é que apenas 2,5% do total da água é de facto água doce. A indústria consome 20% dos recursos hídricos utilizados, a agricultura consome 70% e apenas 10% são encaminhados para o uso doméstico. Segundo o *Water Resources Institute*, 26 países, onde vivem 250 milhões de pessoas, não dispõem do que se considera o mínimo vital de água, correspondendo a 1000 m³/pessoa/ano. Outros 400 milhões de pessoas vivem em permanente *stress* hídrico, pois têm à sua disposição entre 1000 e 2000 m³/pessoa/ano. Esta situação tenderá a agravar-se com o aumento da população mundial, a qual atingirá os 9000 milhões de pessoas em 2050. Segundo a *United Nations Environment Programme* (UNEP), o programa de proteção ambiental das Nações Unidas, dentro de 25 anos, 25 países africanos, juntamente com a Índia e a China, entrarão em *stress* hídrico. [1]

A preservação dos recursos hídricos e a otimização da sua utilização são duas preocupações atuais. Talvez por isso, as recentes tendências na área da proteção ambiental indiquem um aumento do grau de exigência, por parte das entidades reguladoras relativamente às atividades de tratamento de águas residuais, requerendo mais e melhor informação sobre os processos de tratamento. [2] As necessidades de monitorização da qualidade das águas residuais resultam principalmente das imposições de verificação do cumprimento dos requisitos legais para a sua descarga. [3] Por outro lado, a monitorização da qualidade e quantidade dos afluentes aos sistemas de tratamento é essencial nas fases de projeto, implementação e operação, sendo igualmente importante para investigação e desenvolvimento de novos processos. [4]

Neste contexto, a amostragem desempenha um papel muito importante. Apesar do significativo desenvolvimento dos sistemas de qualidade aplicados aos laboratórios de análises, a operação de amostragem nem sempre é tomada em linha de consideração. Por muito sofisticados que sejam os equipamentos e as técnicas empregues a nível laboratorial, não deve pretender-se que tais sofisticações contribuam sequer com uma casa decimal para a precisão dos resultados obtidos se a colheita não for alvo do máximo rigor e critério. Uma amostra colhida num local impróprio, com uma técnica adequada ou sujeita a posteriores adulterações, origina erros, que quando não prontamente detetados, podem inviabilizar a obtenção de resultados com significado. A operação de amostragem não deve, tão pouco, ser confiada a pessoal não qualificado. Não só para evitar possíveis contaminações, mas também porque a imediata análise das amostras nem sempre é possível, exigindo a

aplicação de técnicas de preservação, para minimizar as alterações das concentrações dos parâmetros de interesse no intervalo que decorre entre a colheita e a análise. [5]

Assim, nenhum plano de amostragem deve ser concebido sem que sejam considerados diversos fatores, tais como, os objetivos, os parâmetros a monitorizar, os tipos de amostras, os métodos de amostragem, os locais de colheita, a dimensão das amostras, os métodos de preservação, os aspetos de higiene e segurança, o número e a frequência de amostragem. A norma *NP EN ISO 5667-10:1992* constitui, nesta matéria, um guia na medida que fornece detalhes sobre a amostragem de águas residuais domésticas e industriais. Otimizar um plano de amostragem de águas residuais implica, na prática, a definição destes e outros fatores, tendo em vista a minimização de custos sem descurar o principal objetivo, obter amostras representativas que garantam a exatidão de resultados. Nesse sentido, a colheita de uma amostra representativa é um processo estatístico. [6]

Apesar da monitorização da qualidade dos efluentes assentar ainda, numa abordagem tradicional, em campanhas pontuais e de curta duração, para recolha de amostras e posterior análise em laboratório, existem limitações na sua aplicação ao controlo dos sistemas de tratamento. Para além dos problemas relacionados com a amostragem, a reprodutibilidade de alguns métodos analíticos utilizados é frequentemente incerta e muitas das análises em laboratório usam reagentes dispendiosos ou tóxicos, produzem resíduos que requerem tratamento posterior e são demoradas, não permitindo a tomada de decisão em tempo real. Nesse sentido, o recurso a sensores e/ou sondas tem benefícios consideráveis, uma vez que a informação que produzem é muito mais ampla que o habitual. Permitem a deteção em tempo real de problemas operacionais ou interrupções de processo de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), existindo já alguma experiência com a utilização destas tecnologias. Estas tecnologias de monitorização *in-line* podem ser instaladas em pontos críticos do processo de tratamento, permitindo detetar alterações de natureza física, química e biológica, poupar energia e reduzir custos de operação e de manutenção. [7]

1.2. Objetivos

A presente tese descreve as atividades desenvolvidas ao longo do estágio realizado na ETAR de Rabada, entre março e setembro de 2014. Os objetivos incluem:

- a otimização da operação de amostragem,
- e o estudo da viabilidade da monitorização por sensores/sondas.

1.3. Metodologias Utilizadas

A otimização da amostragem incidu sobre a determinação da frequência de amostragem. A metodologia incluiu, numa primeira etapa, a análise estatística e espectral da CQO no efluente bruto, e, numa segunda etapa, a comparação dos resultados obtidos para a frequência determinada com os resultados obtidos para a frequência implementada na ETAR de Rabada.

O estudo da viabilidade da monitorização por sensores/sondas compreendeu a comparação das medições da instrumentação *in-line* com os resultados obtidos a partir dos métodos analíticos tradicionais e/ou instrumentação portátil, utilizando uma abordagem estatística.

1.4. Estrutura da Tese

A tese apresenta-se dividida em seis capítulos.

No presente capítulo é feito o enquadramento do tema, são apresentados os objetivos, as metodologias e ainda a estrutura da tese.

O segundo capítulo é dedicado à apresentação da TRATAVE – *Tratamento de Águas Residuais do Ave, S. A.* e do processo de tratamento da ETAR de Rabada.

No terceiro capítulo é feita uma abordagem aos aspetos gerais relacionados com a monitorização da qualidade de águas residuais: procedimentos de monitorização, legislação e características das águas residuais. O capítulo termina com a descrição do que é feito neste âmbito na ETAR de Rabada.

Os quarto e quinto capítulos são semelhantes em termos de estrutura. O início de cada capítulo é dedicado à apresentação dos fundamentos teóricos, respetivamente, da amostragem e da monitorização *in-line* de águas residuais, seguindo-se a descrição do que é feito na ETAR de Rabada. Os capítulos terminam com a descrição das metodologias adotadas, respetivamente, para a otimização da amostragem e para o estudo da viabilidade da monitorização por sensores/sondas: descrição experimental, análise estatística, resultados e discussão.

No sexto capítulo são apresentadas as principais conclusões das atividades desenvolvidas, assim como sugestões para um trabalho futuro.

Capítulo 2. TRATAVE – Tratamento de Águas Residuais do Ave, S. A.

2.1. Apresentação da Empresa

A TRATAVE, *Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A*, tem por objeto a exploração e gestão do *Serviço Público de Drenagem, Depuração e Destino Final das Águas Residuais do Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave (SIDVA)*, em regime de concessão municipal ao abrigo do *Decreto-Lei nº 379/93 de 5 de novembro*. O *Contrato de Concessão* foi assinado em 29 de outubro de 1998, em regime de concessão exclusiva por 25 anos, de um *Sistema Intermunicipal*, abrangendo uma área geográfica bem definida, a qual engloba os municípios de Guimarães, Vizela, Vila Nova de Famalicão, Santo Tirso e Trofa (Figura 2.1). [8]

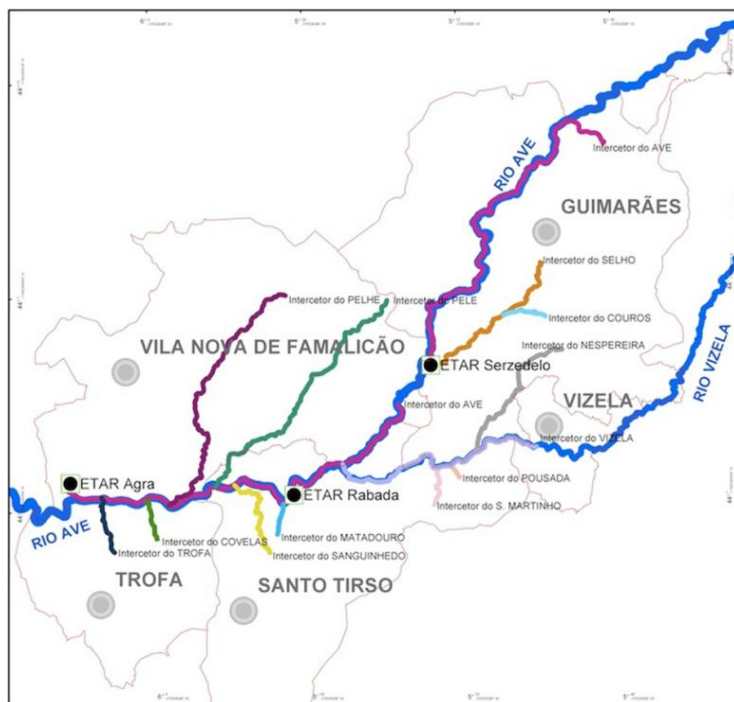


Figura 2.1 Mapa SIDVA. [8]

Estrategicamente localizada no coração do Vale do Ave, a TRATAVE tem a sua sede na ETAR de Serzedelo, concelho de Guimarães, onde funcionam os serviços administrativos, financeiros, fiscalização e gestão de clientes e exploração de infraestruturas. A empresa integra ao seu serviço 57 colaboradores, distribuídos pelas diferentes áreas de atuação. [9]

A degradação das águas da bacia hidrográfica do rio Ave, fenómeno que se acentuou a partir da década de 80, teve origem num aumento das descargas de efluentes industriais e domésticos. Com o objetivo de corrigir esta situação foi criado e desenvolvido o *SIDVA*, atualmente constituído por um conjunto de intercetores, estações elevatórias e quatro ETAR. São explorados pela TRATAVE 126 km de rede de Intercetores e as ETAR de Serzedelo, Lordelo, Rabada e Agra, que têm linhas de tratamento combinando processos biológicos, físicos e químicos. [8]

A ETAR de Rabada, uma das ETAR exploradas pela TRATAVE, inaugurada a 26 de setembro de 1997, situa-se em Burgães, concelho de Santo Tirso, e possui uma capacidade de tratamento instalada de acordo com o projeto: 24.881 m³/dia e 165.873 habitantes equivalentes (150 l/hab/d).

O Laboratório de Ensaaios Analíticos, integrado na TRATAVE, localiza-se na ETAR de Rabada. O laboratório está em condições de dar resposta ao controlo e acompanhamento de todo o processo de tratamento das águas residuais, desde que os efluentes entram nas ETAR do SIDVA até à devolução da água tratada no meio hídrico. Está totalmente equipado para o controlo dos parâmetros previstos no "*Contrato de Adesão e Ligação ao SIDVA*" que as empresas assinaram no ato de ligação ao Sistema.

Relativamente à qualidade do seu serviço, a TRATAVE tem implementado um Sistema de Gestão Integrado que inclui o sistema de gestão de acordo com a norma *NP EN ISO 9001*, o sistema de gestão do Laboratório pela norma *NP EN ISO/IEC 17025* e ainda o sistema de gestão ambiental de acordo com a norma *NP EN ISO 14001*. [8]

2.2. Fluxograma e Descrição do Processo de Tratamento da ETAR de Rabada

A ETAR de Rabada combina na sua linha de tratamento os processos biológicos, físicos e químicos a seguir descritos (Figura 2.2).

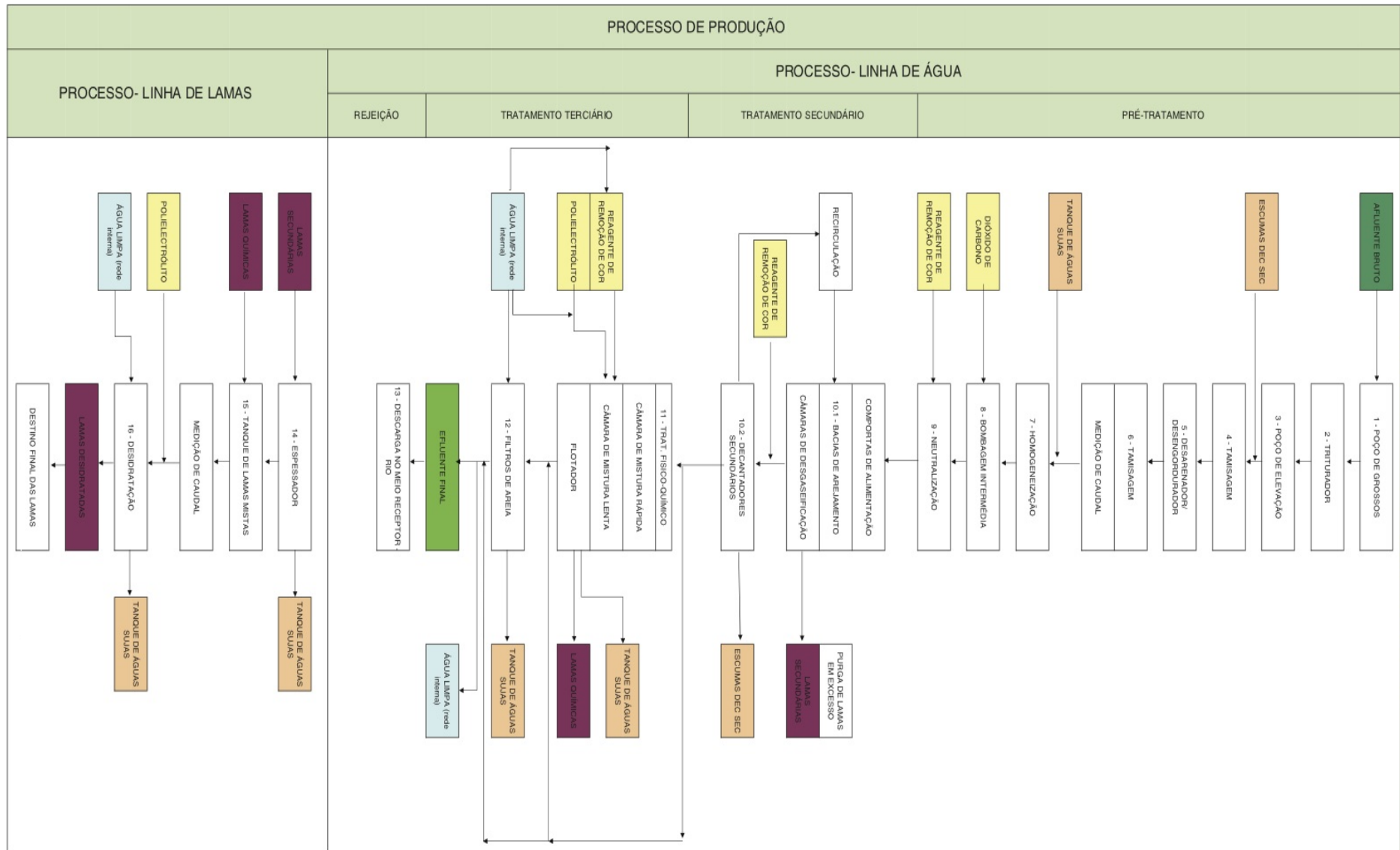


Figura 2.2 Fluxograma do processo de tratamento da ETAR de Rabada. [9]

2.2.1. Descrição do Tratamento da Linha de Água

2.2.1.1. Poço de Grossos

O efluente bruto chega à ETAR e é encaminhado para o Poço de Grossos (Figura 2.3) onde ficam retidos e são removidos os gradados mais grosseiros.



Figura 2.3 Poços de Grossos.

2.2.1.2. Triturador

A montante da estação elevatória estão instalados trituradores do tipo *Muncher* em canal com malha de 8 mm.

2.2.1.3. Estação Elevatória

O efluente é encaminhado para o poço de bombagem, de onde é enviado para a tamisagem por ação concertada de cinco bombas submersíveis.

2.2.1.4. Tamisagem

O efluente é distribuído de igual modo por dois canais com tamisadores do tipo tambor rotativo com malha de 3 mm, para remoção de gradados finos.

2.2.1.5. Desarenador/Desengordurador

Esta unidade de tratamento é constituída por duas linhas equipadas com uma rede de alimentação de ar comprimido para promover uma flotação, uma ponte raspadora superficial para remoção de gorduras e um raspador de fundo para remoção de areias. A etapa de desidratação das areias é constituída por um classificador e por um concentrador.

2.2.1.6. Tamisagem

O efluente segue por dois canais equipados cada um com um tamisador, de espaçamento de 6 mm. À saída de cada tamisador está instalado um canal *Parshall* equipado com um medidor de caudal ultrassónico.

2.2.1.7. Tanques de Homogeneização

O efluente segue para dois tanques de homogeneização com 6 metros de profundidade, equipados com arejadores e eletroagitadores submersíveis, destinados a equalizar cargas hidráulicas e poluentes.

2.2.1.8. Poço de Bombagem Intermédia

O efluente dá entrada no poço de bombagem intermédia, que garante um caudal constante nos tratamentos que se seguem; neste poço estão instaladas cinco bombas submersíveis. Na tubagem a jusante destas bombas é adicionado CO₂, para correção do pH, muitas vezes alcalino devido à presença de efluentes da indústria têxtil.

2.2.1.9. Tanque de Neutralização

Este tanque está provido de um eletroagitador e de um medidor de pH.

2.2.1.10. Sistemas de Lamas Ativadas

Esta unidade de tratamento é constituída por quatro bacias de arejamento com configuração *plug-flow* (Figura 2.4, a)), a operar em regime de arejamento prolongado, precedido de compartimento com condições anóxicas onde ocorre a desnitrificação (Figura 2.4, b)), seguida de sete turbinas de arejamento superficial, e um ponto de adição de coagulante para remoção de cor, por unidade de tratamento. No final, o efluente passa por uma câmara de desgasificação, onde as bolhas de gás, aderidas aos flocos de material biológico, se libertam facilitando a sua sedimentação no decantador secundário. A degradação da matéria orgânica pressupõe formação de biomassa, a qual é separada no decantador secundário, sendo parte recirculada ao processo, a restante é considerada lamas em excesso. É necessário efetuar periodicamente purga de lamas, para o tanque de lamas em excesso, as quais são designadas por lamas secundárias.



Figura 2.4 a) Bacias de arejamento; b) Zona anóxica.

2.2.1.11. Decantação Secundária

Por cada linha de tratamento, existe um decantador cilíndrico-cônico de fluxo vertical, equipado com uma ponte raspadora que, realiza a separação entre o efluente e a biomassa, sendo parte desta posteriormente enviada através do sistema de recirculação para a bacia de arejamento respetiva.

2.2.1.12. Tratamento Físico-Químico

Existem três unidades de coagulação/floculação, constituídas por uma câmara de agitação rápida, duas câmaras de agitação lenta, uma unidade de flotação, um dispositivo de raspagem de lamas flotadas e um sistema de pressurização. São ainda adicionados coagulantes e floculantes que dão origem a lamas.

2.2.1.13. Filtros de Areia

Esta fase de tratamento consiste na filtração, por ação da gravidade, utilizando três filtros de areia.

2.2.1.14. Descarga no Meio Recetor

O efluente tratado é então encaminhado para o rio Ave.

2.2.2. Descrição do Tratamento da Linha de Lamas

2.2.2.1. Flotador/Espessador

As lamas secundárias são encaminhadas para o flotador/espessador, para serem espessadas, e na corrente líquida é injetado um polieletrólito. Posteriormente são encaminhadas para o tanque de lamas mistas.

2.2.2.2. Tanque de Lamas Mistas

Nesta unidade de tratamento são misturadas, com o auxílio de um eletroagitador, as lamas de diferentes proveniências, lamas secundárias e lamas do tratamento físico-químico.

2.2.2.3. Desidratação de Lamas

Nesta etapa a água contida nas lamas é eliminada ao máximo, por desidratação em centrífugas, com a adição de um polieletrólito. [8]

Capítulo 3. Monitorização da Qualidade de Águas Residuais: Aspetos Gerais

3.1. Procedimentos de Monitorização

A monitorização é o procedimento que permite acompanhar e controlar um processo e identificar eventuais desvios face ao que foi previsto inicialmente, pela utilização de um sistema de registo. Na literatura científica podem encontrar-se definições mais específicas, como por exemplo, para acompanhar o processo operacional implementado por recurso a instrumentação. [11] No domínio do tratamento de águas residuais o processo de monitorização tem como principais objetivos o cumprimento da legislação e o controlo da eficiência do processo. Os objetivos da monitorização ditam, por sua vez, a escolha do procedimento de monitorização a adotar. A Figura 3.1 mostra os principais procedimentos utilizados na monitorização da qualidade de águas residuais: a amostragem/análise laboratorial e a monitorização *on-site*. [12]

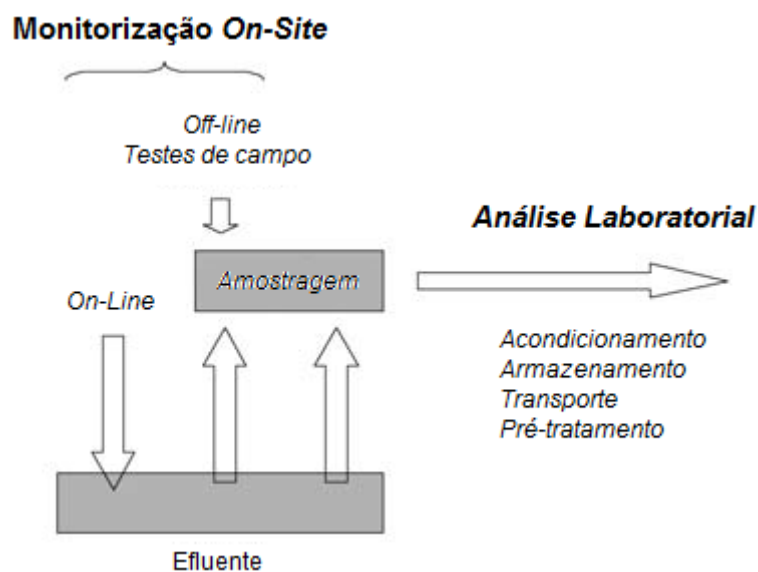


Figura 3.1 Procedimentos utilizados na monitorização da qualidade de águas residuais. [12]

O primeiro procedimento baseia-se no procedimento clássico de amostragem e posterior análise laboratorial, o qual inclui as etapas de acondicionamento, armazenamento, transporte e pré-tratamento. O segundo procedimento, a monitorização *on-site*, baseia-se na monitorização em contínuo por recurso a sistemas de medição *on-line*, instrumentação portátil ou *kits*, podendo realizar-se de três formas distintas: medição *in-line* (um(a) sensor/sonda é colocado(a) no efluente a monitorizar, sem amostragem), medição *off-line*

(um(a) sensor/sonda é colocado(a) num ramo de amostragem de caudal elevado) e medição *in-situ* (utilização de instrumentação portátil, frequentemente após amostragem pontual).

Os procedimentos não são equivalentes no que respeita aos objetivos da medição. O primeiro procedimento clássico é recomendado e exigido pelos textos oficiais que regulamentam a monitorização da qualidade de águas residuais, enquanto a monitorização *on-site* é particularmente útil para controlo operacional. Os dois procedimentos podem, na generalidade, ser considerados complementares na maioria das aplicações. [12]

3.2. Enquadramento Legal

O tratamento de águas residuais é uma imposição legal, isto é, encontra-se definido e regulamentado por um conjunto de diplomas de direito público. A existência desse normativo é um dos resultados da consciência coletiva relativa à perenidade dos ecossistemas naturais ou construídos. [13] Em Portugal, o *Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto*, sujeito a posteriores retificações^[1], constitui o quadro geral de referência para a gestão de recursos hídricos e apresenta os valores limites de emissão para a descarga de águas residuais em meios naturais.

Não obstante este diploma, algumas indústrias têm a rejeição de efluentes em meios hídricos superficiais regulamentada temporariamente por portarias específicas que, na maior parte dos casos, são mais permissivas. Estas portarias são, em regra, associadas a contratos de adaptação ambiental subscritos pelo *Ministério do Ambiente* em conjunto com diversas associações setoriais. A única alternativa de destino final à descarga dos efluentes industriais nos meios naturais consiste na sua rejeição em coletores municipais, para subsequente tratamento num sistema municipal, e encontra-se estipulada em diversos diplomas de âmbito local ou regional, como é exemplo o *Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave, SIDVA*. Neste caso, os padrões de qualidade para aceitação de efluentes são, naturalmente, bastante inferiores aos indicados no *Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto*.

No caso das águas residuais municipais, tem-se ainda em conta o *Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho*, igualmente sujeito a posteriores retificações^[2]. O referido diploma, que transpõe para o direito português a *Diretiva 91/271/CEE do Conselho, de 21 de maio de 1991*, relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas, de forma a garantir a

¹ Declaração de retificação 22-C/98, parcialmente revogado pelos *Decretos-Lei n.º 306/2007* (águas para consumo humano), *52/99*, *53/99*, *54/99*, *56/99*, *135/2009* (águas balneares), *431/99* (descargas de mercúrio para os sectores da electrólise dos cloretos alcalinos), *103/2010* (normas de qualidade ambiental) e *83/2011* (águas superficiais/subterrâneas).

² *Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de Novembro*; *Decreto-Lei n.º 149/2004, de 22 de Junho*; *Decreto-Lei n.º 198/2008, de 8 de outubro*.

qualidade do ambiente nos meios recetores, balizando o quadro legal e operacional no qual se devem mover os agentes do setor.

3.3. Caracterização das Águas Residuais

As águas residuais são classificadas quanto à sua origem. Existem por isso diferentes tipos de águas residuais, dependendo da natureza, da concentração de sólidos e dos poluentes. Na Figura 3.2 é apresentada a natureza das impurezas presentes nas águas residuais.

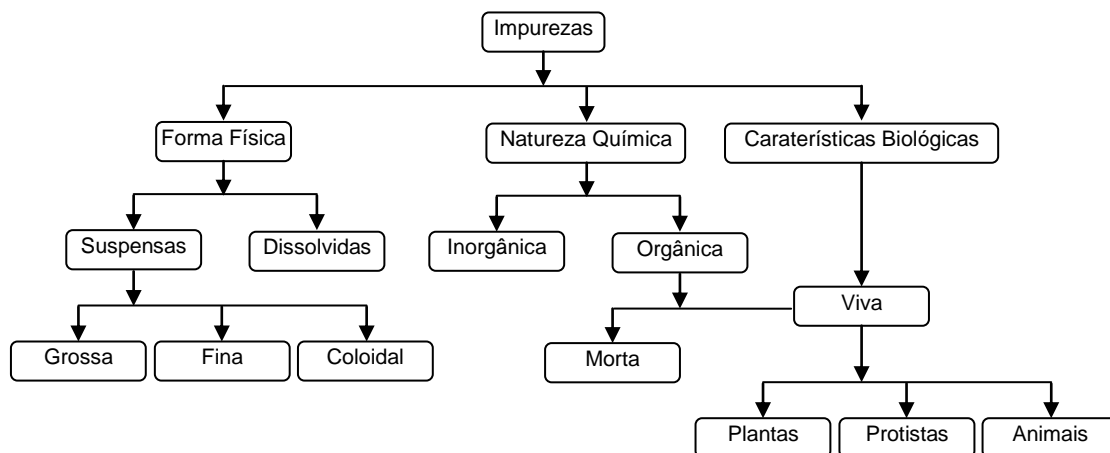


Figura 3.2 Natureza das impurezas presentes nas águas residuais. [14]

A composição típica das águas residuais urbanas é apresentada na Tabela 3.1. As diversas publicações [15,16] mostram que a composição destas águas varia pouco de cidade para cidade, podendo sofrer reduções que resultam da combinação de efluentes (efeito de diluição devido à pluviosidade) ou acréscimos, dependendo da proporção e da natureza das águas residuais industriais afluentes. [17]

Tabela 3.1 – Composição típica das águas residuais urbanas. [14]

Contaminante	Unidade	Concentração
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	200 a 600
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	200 a 600
Carência Bioquímica de Oxigénio, CBO ₅ a 20°C	mg/L O ₂	100 a 500
Carbono Orgânico Total	mg/L C	50 a 300
Carência Química de Oxigénio	mg/L O ₂	200 a 1200
Azoto (em N total)	mg/L N	50 a 100
Fósforo (em P total)	mg/L P	10 a 20

A heterogeneidade das águas residuais relaciona-se, assim, intimamente com a diversidade da natureza dos poluentes solúveis, podendo aumentar consideravelmente se se tiver em consideração os poluentes emergentes, assim como a distribuição das frações não solúveis: coloides, supra coloides e suspensões sedimentáveis. A Tabela 3.2 apresenta

a distribuição de tamanhos das várias frações e a composição química geral da fração solúvel.

Tabela 3.2 – Características de dispersão das principais frações das águas residuais. [18]

Fração	Min.	Max.	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Residual (%)	Resultados calculados a partir de
Sedimentável (%) (> 100 µm)	7	45	26,3	13,2	50	8 estudos
Supra coloidal (%) (1- 100 µm)	12	50	27,4	12,1	44	9 estudos
Coloidal (%) (0,1- 1 µm)	7	48	15,6	12,6	81	9 estudos
Solúvel (%) (< 0,1 µm)	9	64	37,2	17,4	47	10 estudos
Composição						
OD (mg/L)	203	967	496	292	59	7 estudos
Proteínas (% OD)	8	31	19,3	9,1	47	8 estudos
Carboidratos (% OD)	6	18	11,3	4,6	40	9 estudos
Lípidos (% OD)	7	82	33,2	28,1	87	6 estudos
Não identificados (% OD)	8	78	51,4	26,0	51	7 estudos

A variabilidade das águas residuais é consequência da sua própria composição, a qual sofre variações ao longo do sistema de drenagem sob a influência de inúmeros fatores e pela mistura de efluentes com diferentes origens. O período do dia constitui outro fator de variabilidade. A produção de águas residuais é, regra geral, inferior no período noturno para as atividades domésticas e nos fins de semana e nos períodos de férias para algumas indústrias.

À exceção da fração coloidal e dos lípidos, a variabilidade, expressa em termos de desvio padrão residual, para as frações e grupos de compostos químicos apresentados na Tabela 3.2 é cerca de 50%. É importante referir que, relativamente à fração solúvel, cerca de metade dos compostos químicos não são atualmente identificados. [17]

3.3.1. Águas Residuais Tratadas pelas ETAR do SIDVA

A Figura 3.3 mostra que até ao final dos anos 90 as ETAR do SIDVA tratavam essencialmente efluentes de origem industrial. Contudo, face aos encerramentos, aos desinvestimentos, às quebras de produção, à evolução tecnológica e à alteração de comportamentos, nos últimos anos a poluição de origem industrial sofreu um significativo decréscimo. Pelo contrário, os efluentes do tipo doméstico foram crescendo de forma consistente. Ao longo da primeira década do presente século todos os municípios efetuaram fortes investimentos no saneamento básico. As redes do SIDVA, que inicialmente procuraram servir as zonas industriais, estenderam-se a todas as áreas residenciais. Desta transformação resultou que em 2009 as ETAR do SIDVA já trataram maioritariamente efluentes do tipo doméstico. Esta é uma tendência que se mantém e que provavelmente se acentuará, porque a evolução da tecnologia vai permitir altas produtividades com reduzidos consumos de água. [19]

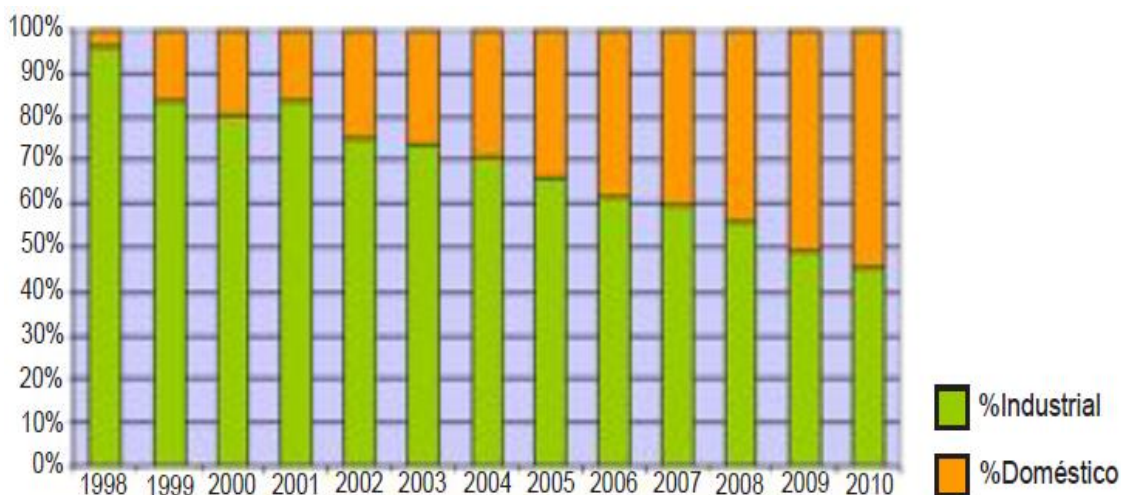


Figura 3.3 Caudal Industrial versus Doméstico no SIDVA [19]

3.4. Monitorização da Qualidade das Águas Residuais na ETAR de Rabada

A monitorização da qualidade das águas residuais na ETAR da Rabada tem por objetivos cumprir as condições de descarga e do programa de autocontrolo, determinar a concentração e carga de poluentes e obter dados para o controlo da operação da ETAR.

De acordo com o especificado na respetiva *Licença de Utilização dos Recursos Hídricos para Descarga de Águas Residuais* o caudal máximo de descarga da ETAR de Rabada é 937440,0 m³/mês. A descarga do efluente final no Rio Ave deve respeitar, em condições normais de funcionamento, de acordo com o disposto na legislação aplicável, as condições apresentadas na Tabela 3.3. A avaliação da conformidade é determinada com base nas condições definidas pela licença de descarga, apresentada no Anexo A.

Tabela 3.3 – Condições definidas pela licença de descarga da ETAR de Rabada.

Parâmetro	Valor Limite de Emissão	Legislação Aplicável
pH (Escala de Sorensen)	6,0 – 9,0	<i>Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto</i>
CQO (mg/L O ₂)	125	<i>Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho</i>
CQO (estiagem) (mg/L O ₂)	100	Época de estiagem 1 de junho a 30 de setembro
CBO ₅ (mg/L O ₂)	25	<i>Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho</i>
CBO ₅ (estiagem) (mg/L O ₂)	15	Época de estiagem 1 de junho a 30 de setembro
Total de Partículas Sólidas em Suspensão (mg/L)	35	<i>Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho</i>
Total de Partículas Sólidas em Suspensão (estiagem) (mg/L)	30	Época de estiagem 1 de junho a 30 de setembro
Cor (visível na diluição 1 : 20)	Não visível	<i>Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto</i>
Azoto Total (mg/L N)	15	<i>Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto</i>
Fósforo Total (mg/L P)	10	<i>Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto</i>

De acordo a mesma licença, a ETAR está obrigada a implementar um programa de autocontrolo, apresentado na Tabela 3.4, e a enviar à entidade licenciadora os dados obtidos com o formato e a periodicidade definidos no mesmo. Os resultados do programa de autocontrolo qualitativo e quantitativo (caudal mensal) devem ser enviados à entidade

licenciadora, em formato digital, até ao dia 15 do mês seguinte ao trimestre a que respeitam as medições.

Tabela 3.4 – Programa de autocontrolo a implementar pela ETAR de Rabada.

Local de Amostragem	Parâmetro	Frequência de Amostragem	Tipo de Amostragem
Saída	pH (Escala de Sorensen)	Quinzenal	Simple
Saída	CQO (mg/L O ₂)	Quinzenal	Composta
Saída	Total de Partículas Sólidas em Suspensão (mg/L)	Quinzenal	Composta
Saída	Cor (visível na diluição 1 : 20)	Quinzenal	Composta
Saída	Azoto Total (mg/L N)	Quinzenal	Composta
Saída	Fósforo Total (mg/L P)	Quinzenal	Composta
Saída	CBO ₅ (mg/L O ₂)	Quinzenal	Composta
Saída	Arsénio total (mg/L As)	Semestral	Composta
Saída	Cádmio total (mg/L Cd)	Semestral	Composta
Saída	Crómio total (mg/L Cr)	Semestral	Composta
Saída	Cobre total (mg/L Cu)	Semestral	Composta
Saída	Mercúrio total (mg/L Hg)	Semestral	Composta
Saída	Níquel (mg/L Ni)	Semestral	Composta
Saída	Chumbo total (mg/L Pb)	Semestral	Composta
Saída	Zinco (mg/L Zn)	Semestral	Composta
Saída	Compostos Orgânicos Halogenados (AOX) (mg/L Cl)	Semestral	Composta
Saída	Caudal (m ³ /mês)	Mensal	Simple

Na Tabela 3.5 são apresentados os parâmetros e respetivos métodos objeto da Acreditação do Laboratório pela norma *NP EN ISO/IEC 17025*. O respetivo Anexo Técnico de Acreditação é apresentado no Anexo B.

Tabela 3.5 – Parâmetros físico-químicos e métodos objeto da Acreditação do Laboratório pela norma *NP EN ISO/IEC 17025*. [8]

Parâmetro	Método
pH	Eletrometria (PIQ1ed.8 (2011-07-22) ^[*] (SMEWW 4500 – H+ B, 21 st Edition))
Condutividade	Eletrometria (25°C) (SMEWW 2510 B, 21 st Edition)
CQO	Espetrofotometria de Absorção Molecular (SMEWW 5220 D, 22 th Edition)
CBO ₅	Eletrometria (SMEWW 5210 B, SMEWW 4500-O G, 21 st Edition)
SST	Gravimetria (PIQ6ed.3 (2011-07-22) ^[*] SMEWW 2540 D, 21 st Edition)
Azoto Kjeldahl	Titrimetria (SMEWW 4500-N _{org} B, 21 st Edition)
Nitritos	Espetrofotometria Absorção Molecular (SMEWW 4500-NO ₂ ⁻ B, 22 st Edition)
Azoto Amoniacal	Titrimetria com Destilação Preliminar (SMEWW 4500-NH ₃ B, C, 21 st Edition)
Ortofosfatos	Espetrofotometria Absorção Molecular (SMEWW 4500-P, D, 21 st Edition)
Fósforo Total	Espetrofotometria Absorção Molecular (SMEWW 4500-P B, D, 21 st Edition)
Detergentes	Espetrofotometria Absorção Molecular (SMEWW 5540 C, 22 st Edition)

Notas:

SMEWW corresponde a “Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater”.

“PIQ-nn” corresponde a método interno do Laboratório.

Os métodos internos assinalados com asterisco [*] são baseados no(s) documento(s) normativo(s) junto indicado(s).

O tratamento dos resultados experimentais permite obter o *Boletim de Análise* relativo a uma dada periodicidade e ponto de amostragem. Na Tabela C.1, apresentada no Anexo C, é apresentado um *Boletim de Análise* relativo ao ano 2013, correspondente ao plano de amostragem quinzenal realizado ao *Efluente Final*.

Capítulo 4. Amostragem de Águas Residuais

4.1. Importância da Amostragem

O principal objetivo da amostragem consiste na recolha de uma porção de águas residuais suficientemente pequena em volume para ser facilmente manuseada, mas que possa ser considerada representativa de todo o volume amostrado. [20]

A amostragem é a operação-chave na monitorização de águas residuais. Independentemente do objetivo a atingir, a amostragem constitui o primeiro passo do procedimento analítico clássico que antecede a análise laboratorial, também utilizada para validação de medições *on-site*. Por constituir uma importante fonte de potenciais erros, a amostragem deve ser considerada antes da definição do método analítico a utilizar. É uma operação difícil uma vez que está condicionada pelas características das águas residuais, assim como pelas alterações que podem sofrer entre a colheita e a análise. [21]

4.2. Enquadramento Normativo

No âmbito da amostragem de águas importa considerar alguns documentos normativos:

- *NP 916:1972* – Colheita de amostras. Terminologia;
- *NP 2201-2:1997* – Qualidade da água. Vocabulário;
- *NP 409:1996* – Água. Colheita de amostras para análise físico-química;
- *NP EN ISO/IEC 17025:2005* – Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaios e calibrações;
- *ISO 5667* – Qualidade da água. Amostragem:
 - *ISO 5667-1:2006* – estabelece os princípios gerais a serem aplicados no planeamento de *Programas de Amostragem e Técnicas de Amostragem de Águas* (incluindo águas residuais, lamas efluentes e depósitos);
 - *ISO 5667-3:2003* - constitui um guia para o procedimento a seguir na preservação e transporte de todas as amostras de água incluindo as biológicas, mas excluindo as microbiológicas;
 - *ISO 5667-10:1992* - fornece detalhes sobre a amostragem de águas residuais domésticas e industriais;
 - *ISO 5667-14:1998* - constitui um guia para a seleção e utilização de várias técnicas de garantia da qualidade relacionadas com a amostragem manual de água potável, residual, marinha e subterrânea.

4.3. Aspectos de Higiene e Segurança

As operações de amostragem de águas residuais podem sujeitar os técnicos de amostragem a uma variedade de riscos resultantes quer do local onde se efetua a amostragem, quer da toxicidade de alguns componentes de amostras, devendo portanto serem tomadas precauções para evitar inalação de gases tóxicos e ingestão ou contacto da pele com substâncias tóxicas. [22] A *ISO 5667-1:2006* estabelece os aspetos relevantes neste âmbito.

4.4. Locais de Amostragem

A seleção de um local de amostragem deve garantir que o local seja representativo do efluente a analisar, ter em conta o objetivo das colheitas, permitir que a amostra seja recolhida em líquidos turbulentos bem misturados e ser facilmente acessível e apresentar o mínimo risco para os operadores e equipamentos que realizam a amostragem. [20]

4.5. Principais Procedimentos de Monitorização

4.5.1. Métodos de Amostragem

A amostragem pode ser realizada por dois métodos distintos: manual ou automática. A escolha do método a adotar depende do objetivo da amostragem, dos requisitos normativos, da monitorização dos parâmetros que permitem avaliar a eficiência de uma estação de tratamento, da gestão dos efluentes e do próprio conhecimento acumulado.

A amostragem manual corresponde à recolha de um volume de água residual num dado instante e ponto de controlo. É extensivamente utilizada na monitorização da qualidade de águas residuais, sendo inclusive bastante útil quando se pretende obter informações rápidas relativamente a fluxos intermitentes, para detetar variações de curta duração, para análise de constituintes muito instáveis, tais como, fenóis, cianetos e compostos orgânicos voláteis. [22]

A amostragem automática pode ser realizada em modo sequencial ou integrado, dependendo do tempo ou do volume. O modo sequencial pode ser realizado de diversas formas. A primeira corresponde ao modo de amostragem sequencial completo, isto é, a recolha de um dado volume, para um recipiente, em intervalos de tempo regulares. O modo de amostragem sequencial composto, por sua vez, é mais indicado para frequências de amostragem superiores, com recolha de iguais volumes de subamostras, em intervalos de tempo regulares. O modo integrado é selecionado quando se pretende conhecer a carga diária. Em vez de amostras sequenciais de volume fixo, recolhidas em intervalos de tempo regulares durante um período de 24 h, o volume de cada amostra é proporcional ao caudal médio num dado intervalo de tempo. Isto implica, na prática, que acoplado ao amostrador automático deva ser instalado um medidor de caudal. [21]

4.5.2. Tipos de Amostras

A escolha entre uma amostra pontual ou uma amostra composta depende, entre outros, da variabilidade ou qualidade da água residual, da precisão pretendida, assim como das restrições económicas.

Uma amostra pontual define-se como uma amostra individual discreta colhida durante um período de tempo que não excede os 15 minutos. Este tipo de amostra é apropriado quando se pretende caracterizar a qualidade de uma água residual num dado instante, obter informações relativamente às concentrações mínimas e máximas, recolher de um volume de amostra variável, obter amostras compostas e garantir a conformidade das descargas de efluentes face aos requisitos estabelecidos.

Uma amostra composta define-se como uma amostra formada pela mistura de amostras pontuais recolhidas no mesmo ponto de amostragem durante um período de tempo previamente estabelecido. O número de amostras pontuais que compõe uma amostra composta depende da variabilidade da concentração e fluxo dos poluentes. Este tipo de amostra é apropriado para determinar concentrações médias e para o cálculo de taxas de fluxos de massa. [6]

4.5.3. Preservação de Amostras

De acordo com a norma *ISO 5561-3:2003* os princípios básicos para o correto manuseamento e preservação de amostras de águas residuais são muito simples. Antes de mais, o tempo que decorre entre a colheita e a análise deve ser suficientemente curto, de forma a evitar a alteração das amostras. As amostras devem ser, regra geral, colocadas em frascos de polietileno de boca larga, contudo, para alguns parâmetros específicos devem utilizar-se preferencialmente recipientes de material inerte e lavável, outros plásticos ou vidro (castanho), de forma a evitar, entre outros, problemas de adsorção. O volume do recipiente a utilizar depende do processo analítico. A preservação das amostras entre a colheita e a análise é feita com recurso a baixas temperaturas (refrigeração ou congelação), e, no caso particular de alguns parâmetros, pela adição de conservantes. Na operação de amostragem deve, obviamente, assegurar-se a rastreabilidade (local, data,...) de todas as amostras. [21]

4.5.4. Frequência de Amostragem

A *ISO 5667-1:2006* estabelece as diretrizes gerais relativamente à frequência, ao momento e à duração da amostragem. Segundo a norma, a decisão por uma frequência de amostragem apenas deve ser tomada após trabalho preliminar, o qual implica uma elevada frequência de amostragem de modo a garantir dados suficientes para aplicação das técnicas

estatísticas. Uma vez decidida a frequência de amostragem, os dados obtidos devem ser revistos regularmente para que alterações possam ser feitas sempre que necessário. [23]

4.6. Amostragem de Águas Residuais na ETAR de Rabada

A TRATAVE possui implementado um *Plano de Inspeção e Ensaio* interno anual, apresentado na Figura D.1, Anexo D. O plano define os parâmetros a analisar na linha de água e de lamas, assim como a periodicidade e os pontos de amostragem. A definição do *Plano de Inspeção e Ensaio* implica, na prática, o fornecimento de um *Plano de Amostragem Mensal* aos operadores da ETAR. A Tabela D.1, apresentada no Anexo D, mostra o *Plano de Amostragem Mensal* relativo ao mês de fevereiro de 2014. Importa referir que a composição das amostras compostas que integram o programa de autocontrolo é obtida a partir de amostras pontuais. A profundidade de colheita das amostras é de aproximadamente 20 cm.

A Tabela 4.1 reúne informações relativas ao local de amostragem, aos métodos de amostragem, ao tipo de amostra, ao volume das amostras, recipiente (Figura 4.1) e à frequência de amostragem, para cada um dos processos sujeitos a monitorização.

Tabela 4.1 – Informações relativas à operação de amostragem da ETAR de Rabada.

Processo	Local de Amostragem	Método de Amostragem	Tipo de Amostra	Volume da Amostra	Recipiente de Amostragem	Frequência de Amostragem
Tamisagem	Entrada	Manual	Pontual	250 ml	Copo de PVC	3/3 h
Homogeneização	Saída	Manual	Pontual	250 ml	Copo de PVC	3/3 h
Desengordurador	Saída	Manual	Pontual	500 ml	Copo de PVC	12/12 h
Águas Sujas	Saída	Manual	Pontual	1000 ml	Copo de PVC	12/12 h
Bacias de arejamento	Saída	Manual ^[1]	Pontual	1000 ml	Copo de PVC	12/12 h
Recirculações	Saída	Manual	Pontual	500 ml	Copo de INOX	12/12 h
Decantadores	Saída	Manual	Pontual	100 ml	Copo de PVC	3/3 h
Flotadores	Saída	Manual	Pontual	100 ml	Copo de PVC	3/3 h
Saída	Saída	Manual	Pontual	500 ml	Copo de PVC ^[2]	1/1 h
Polímeros	Saída	Manual	Pontual	100 ml	Copo de PVC	12/12 h
Lamas	Saída	Manual	Pontual	100 ml	Copo de PVC	12/12 h

[1] A recolha da amostra é feita com turbinas a funcionar.

[2] Está prevista a aquisição de um amostrador automático portátil com refrigeração para monitorização da qualidade deste efluente.

Enquadrada na sua política de gestão, os operadores da ETAR possuem formação em matéria de higiene e segurança no trabalho, efetuam exames médicos periódicos e possuem equipamentos de proteção individual apropriados à função.

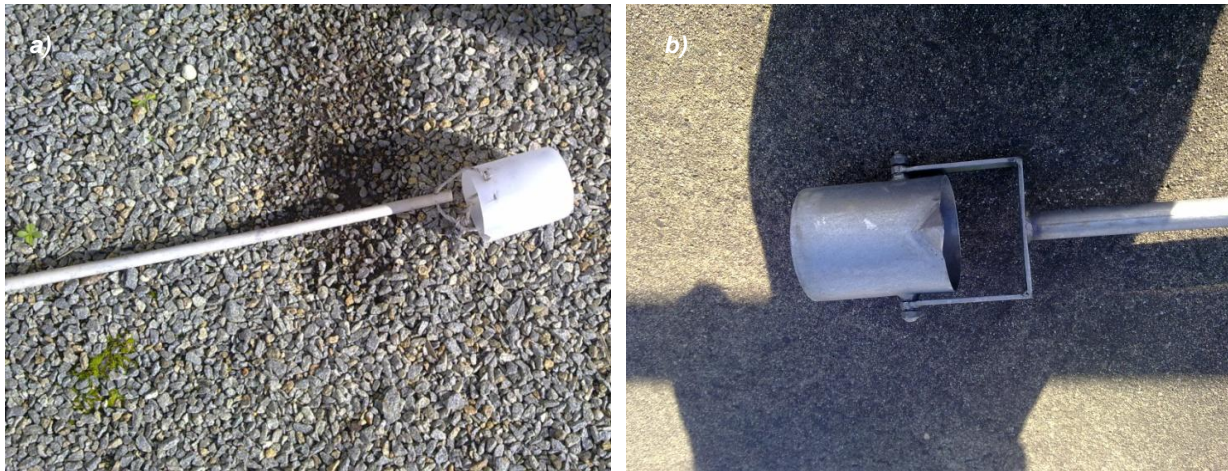


Figura 4.1 Recipientes de amostragem utilizados na ETAR de Rabada: **a)** Copo de PVC; **b)** Copo de INOX.

A determinação dos parâmetros físico-químicos é feita no Laboratório da TRATAVE. A TRATAVE tem implementados procedimentos internos para a receção e numeração das amostras. O procedimento de receção inclui o preenchimento de folhas de receção e identificação de amostras e a atribuição de um código de acordo com o estabelecido no procedimento interno de numeração de amostras. O código é escrito no recipiente e na tampa com um marcador. Segue-se o preenchimento de folhas de registo distintas conforme o parâmetro a analisar. As amostras são analisadas 12 h após a colheita, à exceção das amostras colhidas nas bacias de arejamento cuja análise é realizada no próprio dia, após aproximadamente 2 a 3 h. Caso contrário, as amostras são preservadas por refrigeração. O cumprimento dos procedimentos é da responsabilidade dos técnicos do laboratório.

4.7. Otimização da Amostragem: Metodologia

Na identificação dos aspetos passíveis de otimização no processo de amostragem da ETAR de Rabada consideraram-se os documentos normativos apresentados no ponto 4.2, em particular a norma *ISO 5667-10:1992*. Assim, face ao descrito no ponto 4.6, identificou-se a preservação das amostras, desde a colheita até à entrega no laboratório, e a frequência de amostragem como os principais alvos da otimização. Contudo, por estar prevista a aquisição de um amostrador automático portátil com refrigeração, a otimização da amostragem limitou-se à determinação da frequência de amostragem. Para tal, recorreu-se à análise estatística e espectral da série temporal de um parâmetro de qualidade, técnica recomendada pelo *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater* da *Environmental Protection Agency* (EPA). [6]

4.7.1. Análise Estatística e Espetral de Séries Temporais: Fundamentos Teóricos

4.7.1.1. Série Temporal

Uma série temporal é uma sequência de observações ordenadas no tempo. De um modo geral, a análise estatística de uma série temporal consiste em construir um modelo matemático que se ajuste bem aos valores observados e que permita fazer inferência sobre o fenómeno subjacente, assim como efetuar previsão de valores futuros. Para incorporar a natureza imprevisível das observações futuras, é conveniente estipular que cada valor observado é um valor realizado de uma variável aleatória. Neste sentido, é natural supor que uma série temporal é uma realização de um processo estocástico^[3].

4.7.1.2. Análise de uma Série Temporal no Domínio do Tempo

A análise estatística de um processo estocástico passa pela avaliação de características do processo que variam ao longo do tempo. Estas características estão relacionadas com o nível médio do processo, a dispersão em torno do nível médio e a estrutura de correlação (função de autocovariância (FACV) e função de autocorrelação (FAC)).

No estudo de um processo estocástico, uma noção importante é a de estacionariedade. A análise estatística de uma série temporal deve, aliás, começar pela abordagem gráfica e pela inspeção da estacionariedade. De um modo intuitivo, um processo é estacionário se as suas propriedades permanecem estáveis ao longo do tempo. [24] Na Figura 4.2 a) é apresentado um exemplo de uma série estacionária, Figura 4.2 a), e dois exemplos de séries não estacionárias, Figura 4.2 b) e Figura 4.2 c).

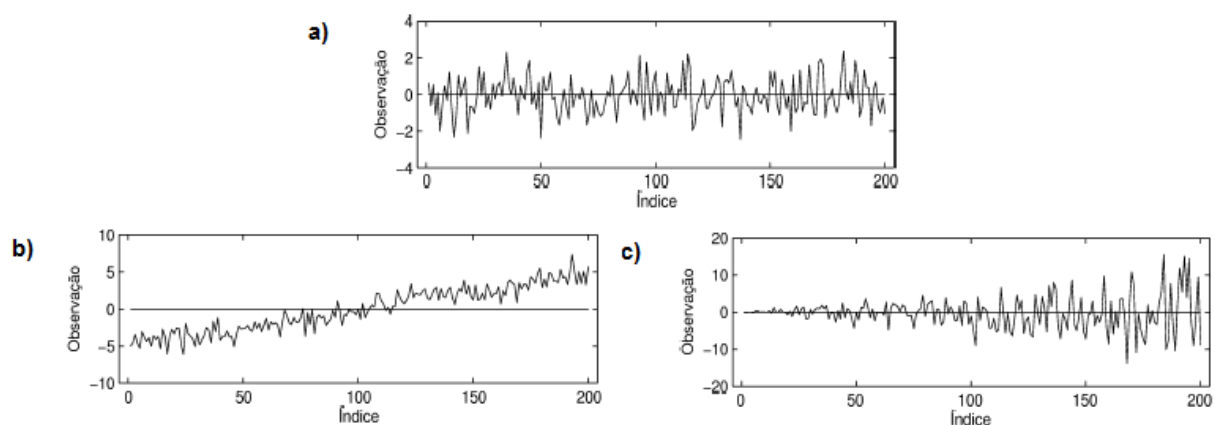


Figura 4.2 a) Série estacionária; **b)** Série não estacionária com nível médio não constante; **c)** Série não estacionária com variância não constante. [24]

³ Uma série temporal pode ser classificada como determinística, quando os valores da série podem ser descritos através de uma função matemática, ou como estocástica, caso a série envolva termos aleatórios. [25]

Sob as referidas condições de estacionariedade o nível médio do processo permanece constante e a FACV depende apenas do desfasamento (*lag*) entre as duas variáveis aleatórias. [24]

Seja \mathbb{T} um conjunto arbitrário. Dado um processo estocástico $\{X_t, t \in \mathbb{T}\}$, tal que, para cada $t \in \mathbb{T}$, X_t é uma variável aleatória. [26] Uma estimativa da FACV, $c(u)$, entre duas observações $X(t)$ e $X(t + u)$, separadas por um desfasamento, u , é dada por:

$$c(u) = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N-u} \{(X(t) - \bar{X})(X(t + u) - \bar{X})\} \quad \text{Equação 4.1}$$

sendo N e \bar{X} o número de observações e a média amostral, respetivamente. Quando se divide a FACV por $c(0)$, obtêm-se a FAC, $\gamma(u)$, dada por: [6]

$$\gamma(u) = c(u)/c(0) \quad \text{Equação 4.2}$$

Na Figura 4.3 é apresentada a FAC relativa à série estacionária apresentada na Figura 4.2 a).

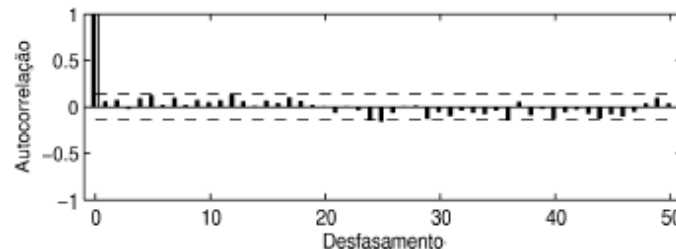


Figura 4.3 Função de autocorrelação da série temporal apresentada na Figura 4.2 a). [24]

Se os dados exibirem características que evidenciam não estacionariedade, é então conveniente efetuar operações que conduzam a série à estacionariedade. [24]

4.7.1.3. Análise de uma Série Temporal no Domínio da Frequência

Na análise de séries temporais, o espectro de variância comumente conhecido como espectro de potência permite determinar o mecanismo gerador de uma série observada. O espectro de potência, $\Gamma(f)$, corresponde à transformada de *Fourier* da FACV teórica, $\gamma(u)$, dado por: [6]

$$\Gamma(f) = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(u) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot u) du \quad \text{Equação 4.3}$$

O espectro de um processo estacionário decompõe a variância do processo numa gama de frequências. [24] A variância permite avaliar a dispersão das observações em torno do nível médio de um processo. Esta dispersão pode resultar de flutuações puramente aleatórias (ruído) ou flutuações determinísticas (não aleatórias). As flutuações determinísticas podem resultar, por sua vez, de tendências (lineares) assim como de componentes periódicas no processo. Na Figura 4.4 são apresentados três exemplos de processos hipotéticos e os respetivos espectros de potência.

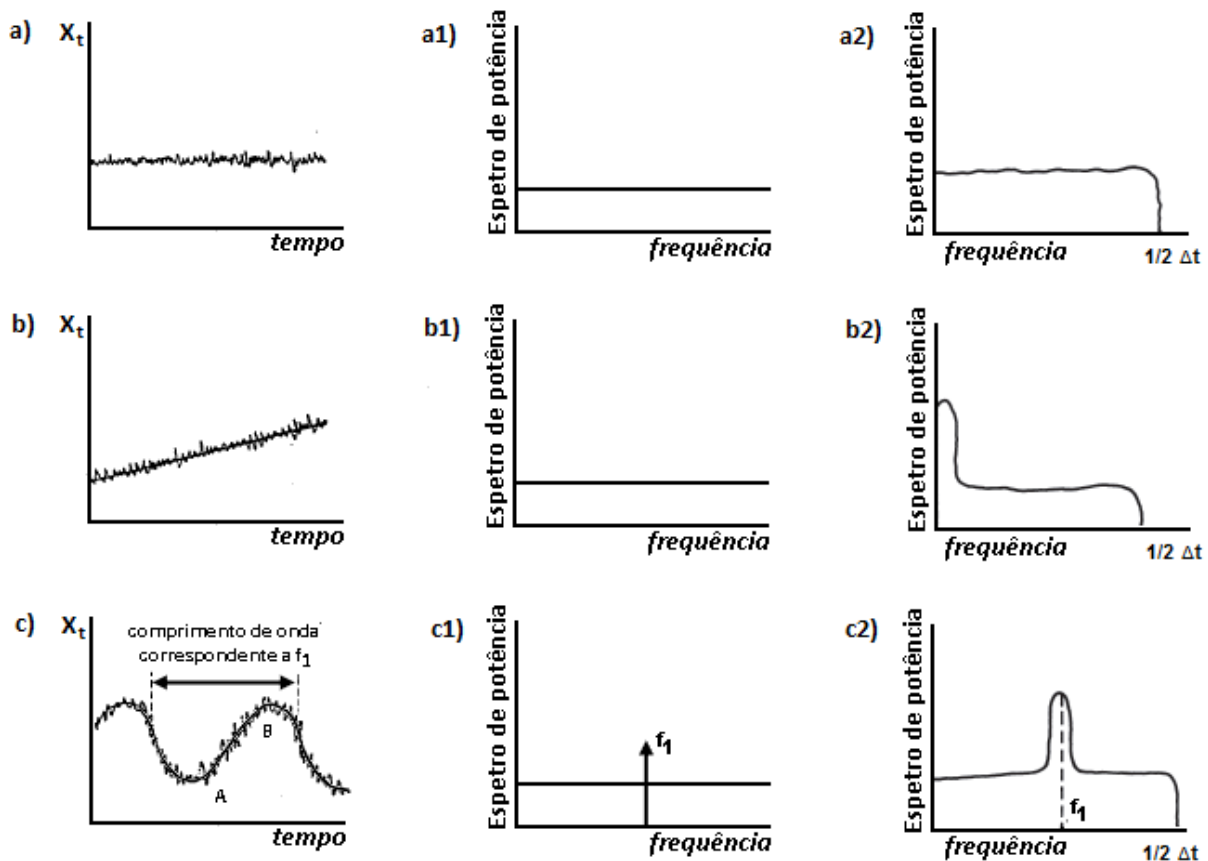


Figura 4.4 a) Processo com flutuações puramente aleatórias; **a1)** Espectro de potência teórico do processo apresentado em a); **a2)** Espectro de potência real do processo apresentado em a); **b)** Processo com tendência linear e flutuações aleatórias; **b1)** Espectro de potência teórico do processo apresentado em b); **b2)** Espectro de potência real do processo apresentado em b); **c)** Processo harmónico com flutuações aleatórias; **c1)** Espectro de potência teórico do processo apresentado em c); **c2)** Espectro de potência real do processo apresentado em c). [6]

Os espectros apresentados na Figura 4.4 a1), Figura 4.4 b1) e Figura 4.4 c1) resultam de registos contínuos e infinitos. Na prática os registos são discretos e possuem duração finita. Torna-se, portanto, necessário assumir que estes registos se repetem periodicamente a intervalos com comprimento igual à duração do processo em estudo. A frequência para aquisição de observações do fenómeno em estudo é, além disso, desconhecida. Estas duas limitações práticas da análise espectral conduzem a distorções nas regiões de frequências extremas (baixas e altas), o efeito *aliasing* (Figura 4.5). [6] Para evitar estas distorções a frequência de amostragem deve ser maior ou igual que o dobro da maior frequência contida no processo a ser amostrado, a frequência de *Nyquist*, dada por:

$$f_{Nyquist} = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} \quad \text{Equação 4.4}$$

sendo Δt o intervalo de amostragem. [27]

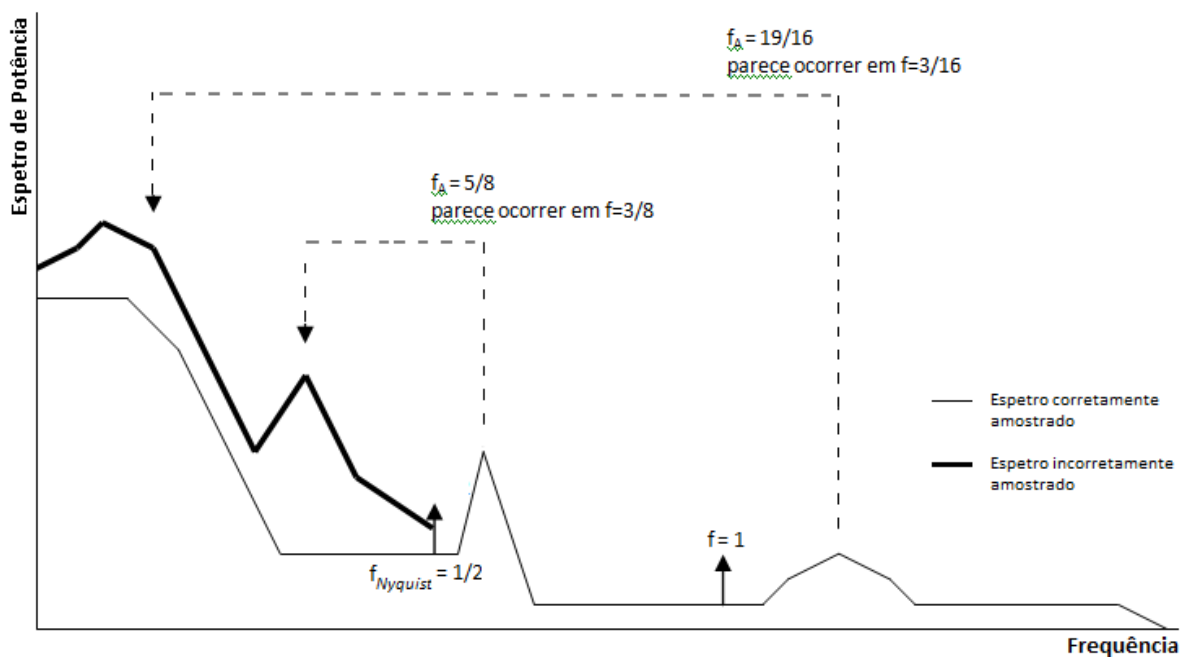


Figura 4.5 Ilustração do efeito de *aliasing* num espectro hipotético. [27]

A extensão do registo deve, além disso, ser suficientemente grande de forma a evidenciar as suas flutuações periódicas. A análise espectral da porção AB do registo apresentado na Figura 4.4 c), por exemplo, resultaria num espectro similar ao do espectro obtido para o registo da Figura 4.4 b).

Na prática, as flutuações puramente aleatórias (ruído branco) nunca são identificadas, pelo que os espectros retratados na Figura 4.4 a1), Figura 4.4 b1) e Figura 4.4 c1) nunca serão obtidos. Em vez disso, os espectros obtidos serão idênticos aos apresentados na Figura 4.4 a2), Figura 4.4 b2) e Figura 4.4 c2). A ausência de qualquer pico significativo no espectro da Figura 4.4 a2) reflete a ausência de periodicidades significativas no processo da Figura 4.4 a). A presença de um pico significativo na extremidade de baixas frequências do espectro da Figura 4.4 b2) reflete a presença de uma tendência linear no processo da Figura 4.4 b). A presença de um pico significativo na frequência f_1 do espectro da Figura 4.4 c2) reflete a presença de um componente harmónico com frequência igual a f_1 no processo da Figura 4.4 c).

Duas regras fundamentais devem, por isso, ser respeitadas na análise espectral:

- a extensão do registo deve ser, pelo menos, dez vezes maior que o maior período de interesse;
- o intervalo de amostragem deve ser inferior a metade do período mais curto de interesse, o qual deve então conter a frequência *Nyquist*. [6]

Para reduzir o efeito *aliasing* é ainda possível aplicar janelas temporais antes do cálculo do espectro. Estas janelas temporais, que permitem eliminar descontinuidades, são

funções contínuas reais cuja amplitude varia lentamente e que tendem para zero nas extremidades. São exemplos: a janela *retangular*, a janela de *Hanning*, a janela de *Blackman*, a janela de *Bartlett*, a janela de *Hamming* e a janela *Flat Top*. [28]

4.7.2. Descrição Experimental

Para construção da série temporal procedeu-se à determinação da CQO, dada a sua importância na eficiência do processo de tratamento. O ponto de amostragem foi a entrada do processo onde a concentração do parâmetro é máxima e mais suscetível a variações. Para prevenir o efeito *aliasing*, analisar tendências diárias e possíveis variabilidades harmónicas, procedeu-se à colheita de amostras horárias ($\Delta t = 1$ h). O processo de amostragem foi realizado durante dez dias, entre 25 de março e 12 de abril de 2014.

Posteriormente à determinação da frequência, compararam-se os resultados obtidos a partir da frequência determinada com a frequência implementada na ETAR. Para tal, procedeu-se à colheita de amostras entre os dias 05 e 11 de agosto de 2014, na entrada e na saída do processo.

O procedimento utilizado na determinação da CQO foi a espectrofotometria de absorção molecular e teve por base o “*Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater 21st Edition 2005*”. [29] As amostras foram analisadas no laboratório da TRATAVE e no laboratório de tecnologia química do ISEP (Figura 4.6). Os equipamentos utilizados foram, respetivamente, o HACH S/N 980700006294 e o HACH DR/2000. No Anexo E é apresentada a propagação de erros na determinação da CQO.



Figura 4.6 Determinação da CQO (laboratório de tecnologia química do ISEP).

4.7.3. Análise Estatística e Espetral da Série Temporal da CQO

Os resultados experimentais são apresentados na Tabela F.1, no Anexo F. A série temporal obtida é apresentada na Figura 4.7.

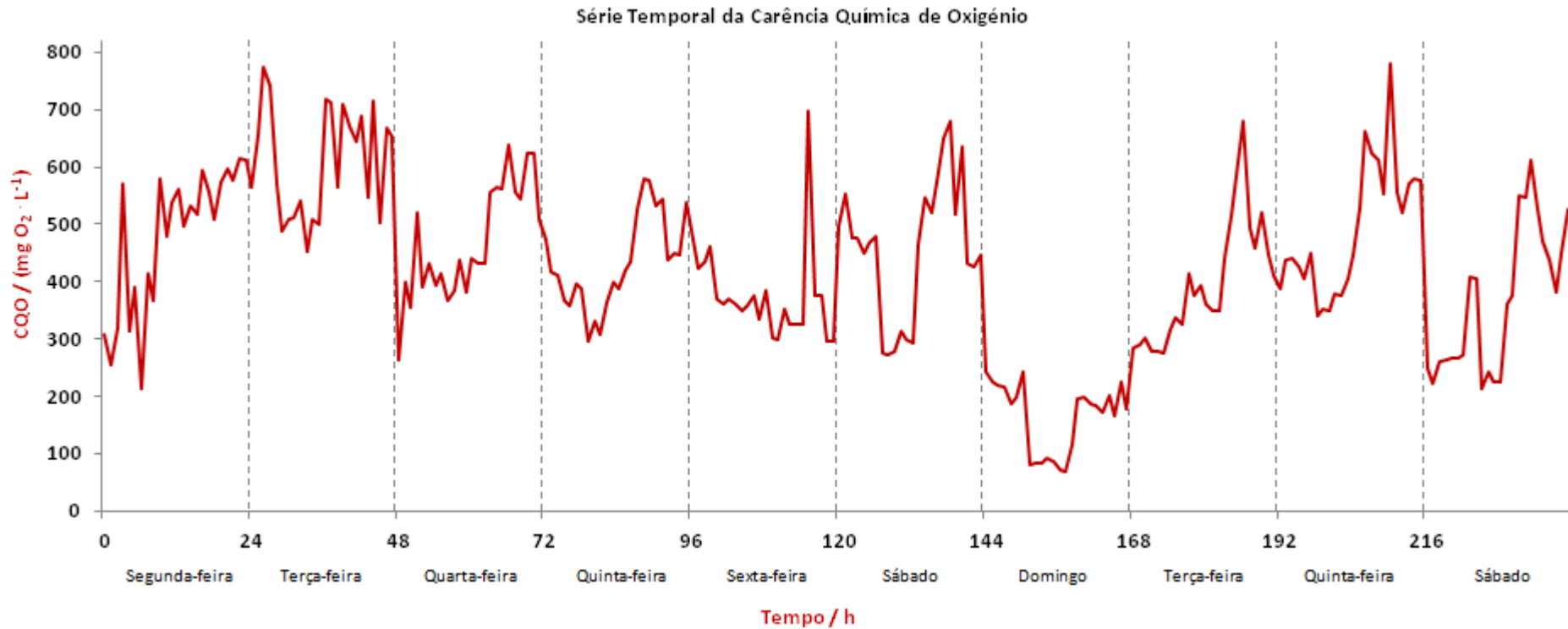


Figura 4.7 Série temporal da CQO.

A análise estatística preliminar dos resultados experimentais foi realizada recorrendo ao software MedCalc® versão 12.5.0.0. A normalidade dos dados foi confirmada pelo teste *Kolmogorov-Smirnov* ($P=0,8089$) e a presença de *outliers* pelo teste *Generalized Extreme Studentized Deviate* (GESD). Os valores obtidos para a média e para a variância foram, respetivamente, 424,1 mg O₂/L e $2,255 \times 10^4$ (mg O₂/L)². Não foram detetados *outliers*. O nível de significância adotado foi $p < 0,05$.

A inspeção da estacionariedade foi feita pela abordagem gráfica da série temporal e da função de autocorrelação, obtida por recurso ao software *R-project* versão 2.12.2., apresentada na Figura 4.8. O código utilizado é apresentado no Anexo G.

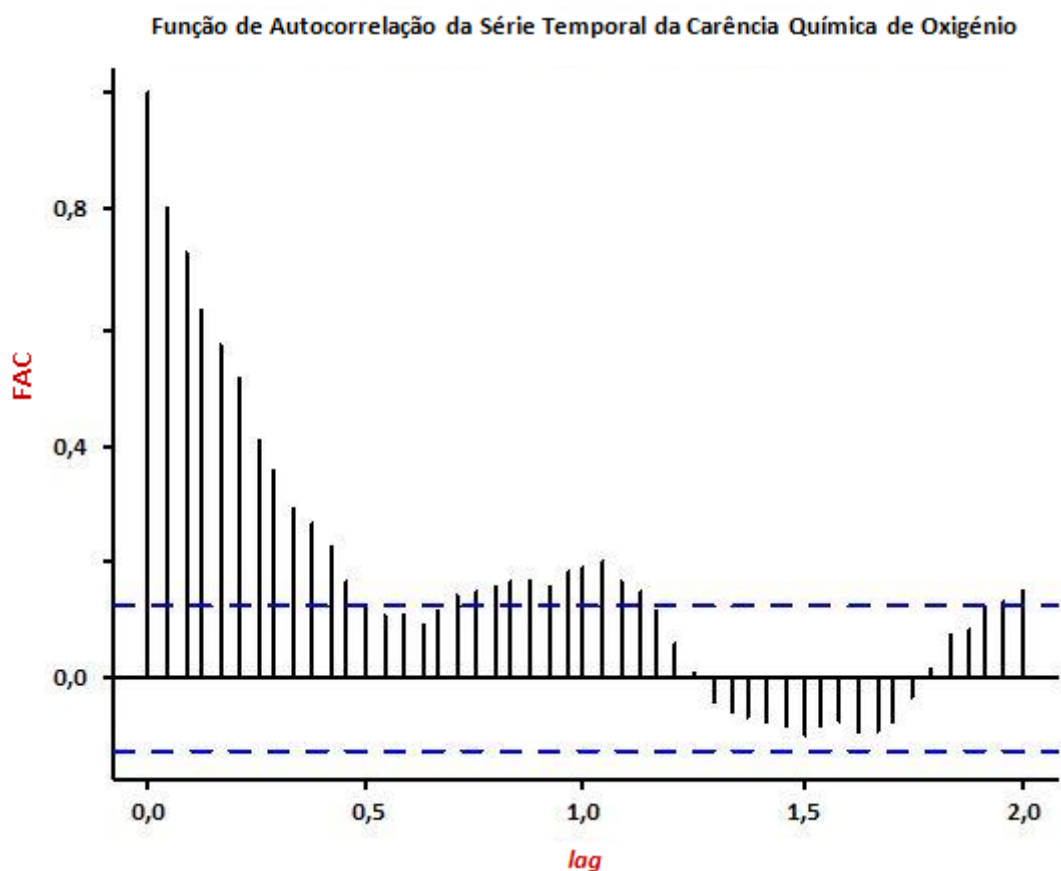


Figura 4.8 Função de autocorrelação da série temporal da CQO.

A análise da série temporal da CQO (Figura 4.7) permite verificar que, à exceção do período compreendido entre as 144 h e as 168 h (correspondente a um domingo), a média e a variância são “aproximadamente” estáveis ao longo do tempo. A análise da Figura 4.8 permite verificar que a função de autocorrelação decai progressivamente à medida que o desfasamento (*lag*) aumenta e não é, além disso, detetada a presença de componentes sazonais. Consequentemente, a estimativa da densidade espectral, apresentada na Figura 4.9, foi obtida a partir dos resultados originais. O software utilizado para o efeito foi o SPSS

versão 21 (*Analyse, Forecasting, Spectral Analysis*). As janelas disponíveis no *software* forneceram resultados semelhantes, pelo que a utilização da janela de *Tukey-Hamming* foi arbitrária.

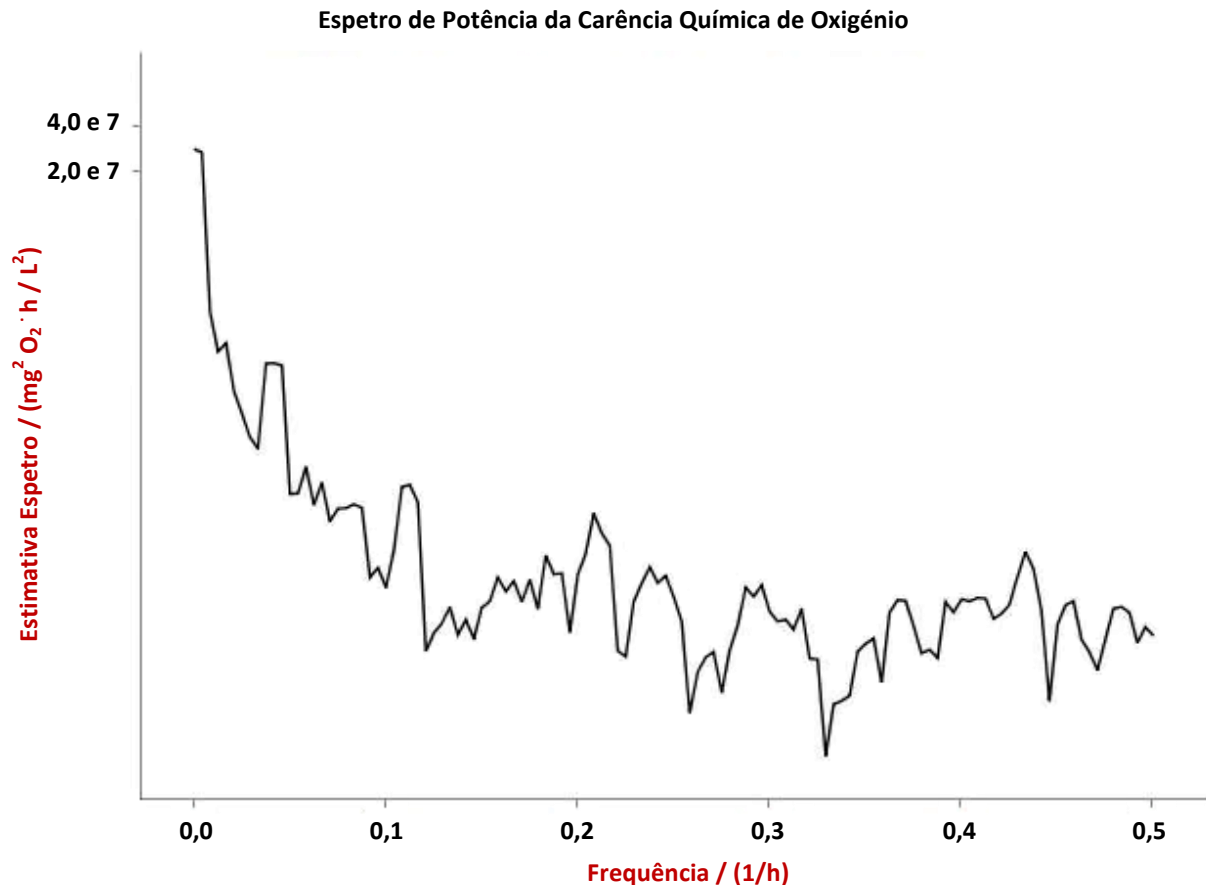


Figura 4.9 Espetro de potência da série temporal da CQO.

4.7.4. Análise e Discussão dos Resultados

Segundo o *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wasterwater*, se estiverem presentes componentes harmónicos no espectro de potências, a frequência de amostragem deve ser o dobro da frequência ditada pelo último pico (harmónico) significativo. [6] A análise da Figura 4.9 permite verificar que o último pico significativo ocorre para uma frequência aproximadamente igual a $0,43 \text{ h}^{-1}$ (ou $1/2,3 \text{ h}^{-1}$). Por se tratar da frequência de *Nyquist*, a frequência mínima de amostragem que a ETAR de Rabada deve fixar deve ser igual a $2 \times 1/2,3 \text{ h}^{-1} \approx 1/1,2 \text{ h}^{-1}$, ou seja, uma amostra por hora. O cálculo realizado para a sua determinação é apresentado no ponto H.1., Anexo H.

Importa referir que o espectro evidencia uma grande variabilidade mesmo após o último pico significativo, o que significa que existe a possibilidade da frequência de amostragem poder ser inferior à determinada. O intervalo de amostragem, Δt , de 1 h pode não ter sido

adequado para obter informações mais precisas relativamente à variação da CQO ao longo do tempo. Face a variabilidade verificada é, portanto, recomendável a instalação de um amostrador automático.

O facto da série temporal não evidenciar qualquer tendência ou componente sazonal não garante, de igual forma, que a série seja representativa de um ano de tratamento. O período de amostragem, dez dias, poderá não ter sido suficiente para evidenciar, por exemplo, uma componente quinzenal.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos para a frequência determinada, 1 amostra / 1 h, e para a frequência implementada na ETAR de Rabada, 1 amostra / 3 h, na entrada e na saída do processo.

Tabela 4.2 – Comparação das CQO's obtidas para as frequências de amostragem 1 / 1 h e 3 / 3 h, na entrada e na saída do processo de tratamento.

Data	Dia	CQO / (mg O ₂ /L)					
		Entrada			Saída		
		1 / 1 h	3 / 3 h	Erro Rel. / %	1 / 1 h	3 / 3 h	Erro Rel. / %
05-08-2014	Terça-feira	842,9	842,8	0	55,7	59,9	-7,5
06-08-2014	Quarta-feira	846,7	943,6	-11,4	60,6	64,2	-5,9
07-08-2014	Quinta-feira	930,3	789,6	15,1	59,9	62,4	-4,2
08-08-2014	Sexta-feira	759,2	803,2	-5,8	61,3	69,9	-14,0
11-08-2014	Segunda-feira	1031,3	1079,4	-4,7	56,1	75,7	-34,9

A análise da Tabela 4.2 permite verificar que os valores de CQO obtidos para a frequência implementada, 1 amostra / 3 h, são, regra geral, superiores aos valores de CQO obtidos para a frequência determinada, 1 amostra / 1 h, o que permite concluir que a frequência de amostragem determinada “atenua” a taxa de variação do parâmetro estudado nas águas residuais tratadas pela ETAR.

Capítulo 5. Monitorização *In-Line*

5.1. Sensores

Um sensor é um dispositivo de medição automático que dá continuamente, ou a uma dada frequência, um sinal de saída proporcional aos valores de um ou mais compostos presentes numa solução. [30] Regra geral, um sensor é constituído por três componentes: uma parte recetora sensível a um determinante^[4], um transdutor que converte a informação obtida num sinal elétrico e um amplificador de sinal. Consoante o tipo de medição realizada, os sensores podem ser classificados como físicos ou químicos. No grupo dos químicos é possível identificar o subgrupo dos biossensores. Os transdutores existentes utilizam os seguintes mecanismos:

- eletroquímico (voltamétrico, pontenciométrico, ...);
- elétrico (semicondutor, semicondutor orgânico, condutividade, dielétrico, ...);
- ótico (transmissão/absorção, reflexão, espalhamento, luminescência, índice de refração, efeito optotérmico, polarização, ...);
- sensível a variações de massa (piezoelétrico, superfície de onda acústica, ...);
- magnético (medições de paramagnetismo);
- efeito térmico (medições de variações de temperatura).

5.2. Vantagens da Monitorização *In-Line*

As principais vantagens da utilização de sensores/sondas, quando comparada com as tradicionais análises laboratoriais, são: [31]

- eliminação dos contaminantes introduzidos durante a manipulação das amostras, isto é, não requer ou é mínima a transformação das amostras;
- minimização dos custos gerais associados;
- possibilidade da análise em tempo real;
- permite obter informações detalhadas relativas a um dado poluente, no tempo e no espaço;
- permite realizar medições em locais com difícil acessibilidade; e
- permite medir a concentração de fluxos e gradientes em interfaces, com resolução espacial elevada.

⁴ Propriedade / substância que deve ser medida refletida numa solução de calibração.

5.3. Restrições e Soluções da Monitorização *In-Line*

Apesar das inúmeras vantagens associadas, dos resultados serem comparáveis ou até mesmo melhores que os resultados obtidos pelos métodos clássicos de análise, os resultados da monitorização *in-line* continuam a não ser tidos como referências para fins legislativos na maior parte dos países. A complexidade da matriz das águas residuais e o ambiente hostil em que as leituras são efetuadas, a indisponibilidade de sensores/sondas fiáveis e resistentes tem sido a principal razão para o progresso mais lento da automação dos sistemas de tratamento de águas residuais, quando comparada com a de outros processos industriais. [30]

Existe, portanto, necessidade de avaliar, para cada caso, a forma como o desempenho de um(a) sensor/sonda é afetado(a) por possíveis interferências, pelas condições ambientais e pelas condições de operação impostas. Problemas relacionados com interferências apenas podem ser contornados mediante o conhecimento e a experiência adquiridos relativamente à natureza da matriz. Para contornar os restantes problemas podem recorrer-se a operações de manutenção. Inspeções aos(às) sensores/sondas, operações de calibração e operações de limpeza são exemplos de operações recomendadas pelos fornecedores. Estas recomendações devem, contudo, ser adaptadas à realidade do(a) sensor/sonda. A existência de dispositivos *anti-fouling* e de sistemas de limpeza, por exemplo, pode aumentar consideravelmente o intervalo de tempo decorrido entre operações de manutenção. Ainda assim, deverá implementar-se um intervalo de tempo máximo, geralmente inferior a 4 a 6 semanas, mas superior a 12 semanas caso se trate de ambientes frios ou pouco incrustantes. Locais com elevada atividade biológica poderão exigir inspeções mais frequentes, 2 a 4 semanas, ou até mesmo inferiores caso se pretenda um maior grau de exatidão. [6]

5.4. Caracterização de Equipamentos de Monitorização *In-Line*: Sensores/Sondas

A informação relativa a procedimentos de caracterização de sensores/sondas é escassa. A principal publicação encontrada é a norma *ISO 15839:2003*, a qual contém duas partes: uma primeira parte dedicada à avaliação das características de desempenho no laboratório e uma segunda parte dedicada à avaliação das características de desempenho no campo. A segunda parte está, contudo, incompleta uma vez que não permite obter resultados sob condições de reprodutibilidade, o que se prende com facto dos testes serem específicos para um dado local e instante.

As características de desempenho exigidas pela norma *ISO 15839:2003*, incluem:

- tempo de resposta (Figura 5.1) - corresponde ao intervalo de tempo decorrido entre o momento em que o(a) sensor/sonda é sujeito(a) a uma alteração abrupta do valor do determinante e o momento em que a sua resposta

ultrapassa (e permanece dentro) os limites definidos pela faixa compreendida entre os 90 % e os 110 % da diferença entre o valor inicial e valor final da alteração abrupta; [30]

- tempo de atraso - intervalo de tempo que decorre entre o momento em que o(a) sensor/sonda é sujeito(a) a uma alteração abrupta e o momento em que a sua resposta indica de forma contínua um valor igual ou superior a 10 % da diferença entre o valor inicial e valor final da alteração abrupta;
- tempo de subida - diferença entre o tempo de resposta e o tempo de atraso quando a alteração abrupta é positiva;
- tempo de queda - diferença entre o tempo de resposta e o tempo de latência quando a alteração abrupta é negativa; [10]
- linearidade - condição na qual as medições feitas a soluções de calibração, contendo os valores dos determinantes abrangendo a faixa especificada do(a) sensor/sonda, apresentam uma relação linear com os valores determinantes das soluções de calibração;
- coeficiente de variação - razão entre o desvio padrão do(a) sensor/sonda e a faixa de trabalho do sensor;
- limite de deteção - valor mais pequeno possível de detetar, significativamente superior a zero, do valor de um determinante;
- limite de quantificação - valor mais pequeno do determinante possível de determinar com níveis aceitáveis de exatidão e precisão;
- repetibilidade - precisão obtida sob condições de repetibilidade, em que os resultados de testes independentes são obtidos com o mesmo método, em itens de teste idênticos, no mesmo laboratório, pelo mesmo operador, usando o(a) mesmo(a) sensor/sonda e reagentes, em curtos intervalos de tempo;
- repetibilidade dia-a-dia - precisão obtida sob condições de repetibilidade dia-a-dia;
- desvio de curta duração - declive da regressão linear obtida a partir de uma série de medições levadas a cabo com a mesma solução de calibração, durante testes laboratoriais, expresso como a percentagem da gama de medição num período de 24 h;
- desvio de longa duração - declive da regressão linear obtida a partir de uma série de diferenças entre os valores de referência e os valores das medições obtidos, durante testes laboratoriais, expresso como a percentagem da gama de medição num período de 24 h;
- Viés - desvio consistente do valor medido relativamente ao valor aceite como referência;

- disponibilidade - percentagem do período total de medição durante o qual a cadeia de medição está disponível para realizar medições;
- robustez, efeito de memória - dependência temporária ou permanente das leituras relativamente a um ou vários valores antecedentes do determinante;
- robustez, interferência - sinal de saída indesejado causado por propriedades/substâncias que não as que estão a ser medidas. [30]

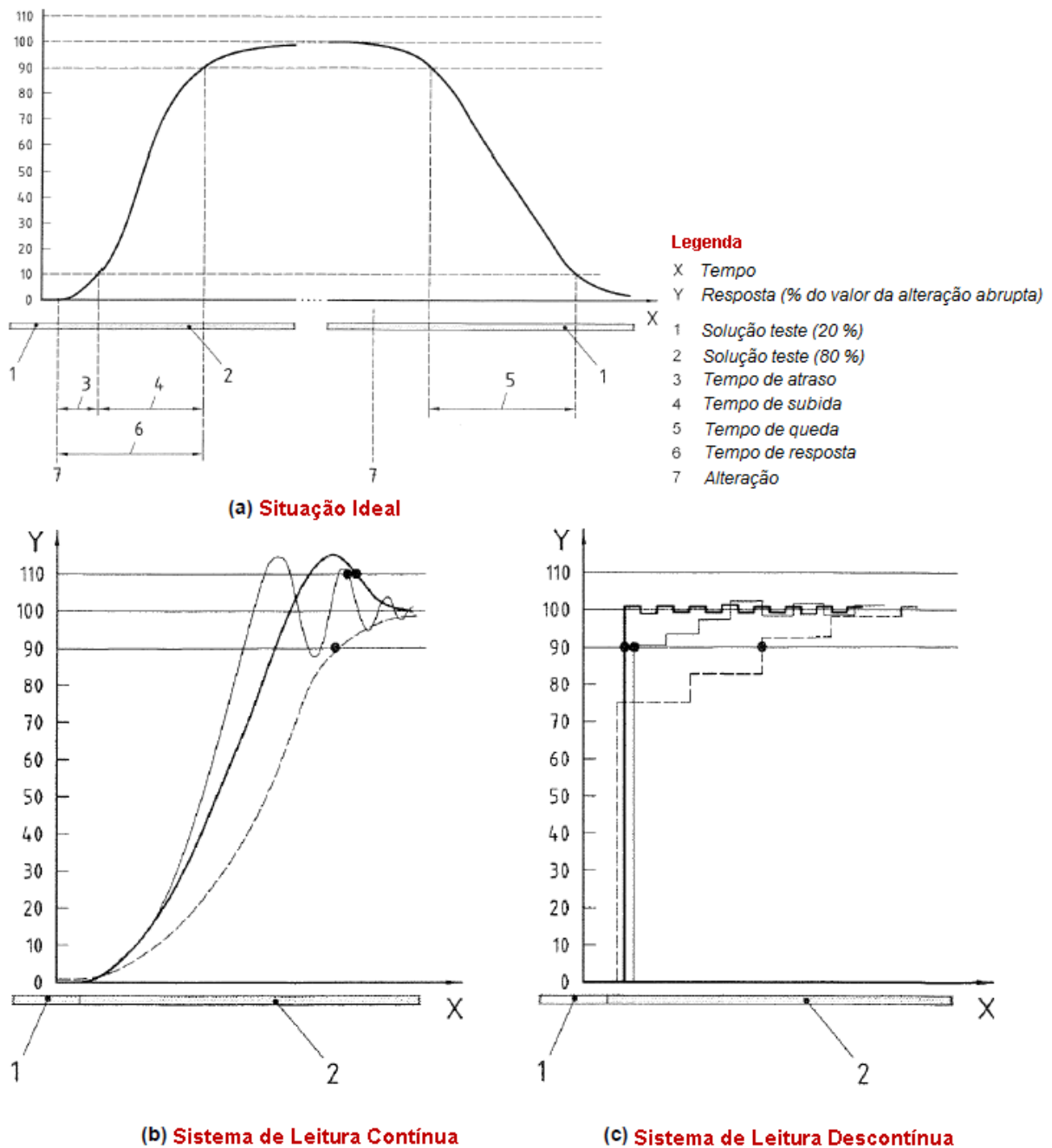


Figura 5.1 Resposta da instrumentação *in-line* a alterações abruptas de concentração: **a)** situação ideal; **b)** sistema de leitura contínua; **c)** sistema de leitura descontínua. [10]

5.5. Monitorização *In-Line* na ETAR de Rabada

Os parâmetros alvo de monitorização contínua na ETAR de Rabada são a condutividade (C), o pH, a temperatura (T), o oxigénio dissolvido (OD), os sólidos suspensos totais (SST), a carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica de oxigénio (CBO) e os nitratos (NO₃-N).

Os sensores e/ou sondas encontram-se integrados(as) em quatro pontos do processo: nos canais de *Parshall*, no tanque de neutralização, nas bacias de arejamento e no efluente final. O *moni::tool* é o *software* que permite, entre outras funções, gerir dados, visualizar e exportar resultados da *S::CAN spectro::lyser*TM III. Para as restantes sondas a visualização das séries temporais é assegurada pelo *Supervisory Control and Data Acquisition* (SCADA). Na Figura I.1, no Anexo I, é apresentado um exemplo de uma série temporal. Os(as) sensores/sondas apresentam-se calibrados(as) de acordo com as especificações do fabricante e são, periodicamente, sujeitos(as) a operações de verificação e manutenção preventiva. Na Tabela K.1, apresentada no Anexo K, é apresentado o *Plano de Manutenção Preventiva das Sondas* relativo ao ano 2014. O nível de submersão dos(as) sensores/sondas varia entre 20 cm e 1 m. A Tabela 5.1 reúne algumas características dos(as) sensores/sondas retiradas dos respetivos manuais de utilização. Os respetivos princípios de medição são descritos no ponto que se segue.

5.5.1. Princípios de Medição dos Sensores/Sondas Implementados(as) na ETAR de Rabada

5.5.1.1. Método Indutivo

A sonda utilizada na medição da condutividade nos canais de *Parshall* utiliza o método indutivo. A extremidade da sonda compreende duas bobinas completamente isoladas do meio circundante. Na primeira bobina (transmissor), é aplicada uma tensão alternada sendo produzido um campo eletromagnético alternado no líquido circundante. Este campo eletromagnético gera uma corrente elétrica no líquido. A segunda bobina (recetor) determina a corrente produzida pelo movimento dos iões e calcula a condutividade do líquido a partir da corrente. [32]

5.5.1.2. Potenciométrico

As sondas utilizadas para medição do pH na ETAR de Rabada utilizam o método potenciométrico. Neste caso a medição do pH é feita com um elétrodo de vidro e um elétrodo de referência. O elétrodo de vidro atua com um transdutor que converte energia química (a atividade do ião hidrogénio) em energia elétrica. A reação é equilibrada e o circuito é concluído pelo fluxo de iões a partir da solução de referência para a solução a ser testada. [33]

Tabela 5.1 – Características dos(as) sensores/sondas, pontos de monitorização e parâmetros monitorizados na ETAR de Rabada. [33-39]

Ponto de Monitorização		Parâmetros	Sensores / Sondas		
			N.º	Características	
Canais de <i>Parshall</i> (Tamisagem)	Entrada	Condutividade	1ª	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	HACH LANGE 3798 - S sc ± 1% ou 0,004 µs/cm Condutividade: 250 µs/cm a 2,5 s/cm Temperatura: -5 a 50°C Método indutivo
		pH	2ª	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	HACH LANGE pHD <i>Sensor</i> 0,01 ou 0,1 pH pH: 2,5 a 12,5 pH Temperatura: -5 a 95°C Potenciométrico
		Temperatura			
Tanque de Neutralização	Saída	pH	3ª	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	ATI A15/72/75 0,01 unidades de pH 0 a 14 unidades de pH Potenciométrico
Bacias de Arejamento	Entrada	OD	4ª, 5ª, 6ª, 7ª,	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	HACH LANGE LDO <i>Sensor</i> abaixo de 1 mg O ₂ /L ± 0,1; acima de 1 mg O ₂ /L ± 0,2 Oxigénio dissolvido: 0 a 20 mg O ₂ /L Temperatura: 0 a 50°C Luminescência óptica
	Meio		8ª, 9ª, 10ª, 11ª,		
	Saída		12ª, 13ª, 14ª, 15ª		
Saída		SST	16ª, 17ª, 18ª, 19ª	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	HACH LANGE SOLITAX sc 0,001 mg/L – 500 g/L SST: 0,001 mg/L 500 g/L Dupla luz dispersa com infravermelhos
	Efluente Final	SST	20ª	Marca: Modelo: Resolução: Gama de Trabalho: Princípio de Medição:	S::CAN <i>spectro::lyser™ III</i> UV-Vis: 2,5 nm UV: 1,0 nm SST: 0 mg/L a 3000 g/L NO ₃ - N: 0 mg/L a 40 mg/L CQO: 0 mg/L a 3750 mg/L CBO: 0 mg/L a 2000 mg/L Espectrofotometria UV-Vis 220-720 nm/UV 220-390 nm
NO ₃ - N					
CQO					
CBO					

O eletrodo e a solução de referência desenvolvem em conjunto uma tensão cuja magnitude depende do tipo do eletrodo de referência, da construção interna do eletrodo de vidro, do pH da solução e da temperatura da solução. [33]

5.5.1.3. Luminescência

Os sensores utilizados para medição do oxigénio dissolvido nas bacias de arejamento utilizam o fenómeno físico da luminescência. Os sensores são constituídos por dois componentes: a cápsula revestida por um polímero fotoluminescente sobre material transparente, e o corpo do que contém um LED azul que emite a luz que desencadeia a luminescência, um LED vermelho, que funciona como elemento de referência, um fotodiodo e uma unidade eletrónica de avaliação. No processo o oxigénio atua como supressor da luminescência, fenómeno designado por *quenching*. Quanto maior a concentração de oxigénio, maior a redução na intensidade da luz vermelha emitida. Assim, o tempo de vida da luz vermelha emitida é diminuído. [40]

5.5.1.4. Dupla Luz Dispersa com Infravermelhos

A sonda utilizada na medição dos sólidos suspensos totais nas bacias de arejamento utilizam o método da dupla luz dispersa com infravermelhos. O princípio de medição baseia-se numa técnica que combina a absorção de infravermelhos e a medição da luz dispersa que mede os valores mais baixos de turbidez de acordo com a norma *DIN EN 27027* de modo tão exato e contínuo como os elevados teores de lama. Através deste método, a luz dispersa lateralmente pelas partículas de turbidez é medida num ângulo de 90°. [38]

5.5.1.5. Espectrofotometria UV

A sonda da *s::can* utilizada na medição dos sólidos suspensos totais, dos nitratos, das carências química e bioquímica de oxigénio, utiliza o método da espectrofotometria UV. A sonda é capaz de registar em contínuo o espectro completo de absorvância (lâmpada Xénon) entre 220 e 720 nm (UV-Vis) ou entre 220 e 390 nm (UV), convertendo-o em 256 comprimentos de onda. O resultado é designado por “*impressão digital*”. Através das chamadas “calibrações globais”, que reúnem informação estatística avançada de centenas de aplicações reais, o *software* interpreta o espectro e produz uma série temporal das medições. [41]

A Tabela 5.2, que se segue, reúne as principais vantagens e desvantagens associadas aos princípios de medição descritos.

Tabela 5.2 – Vantagens e desvantagens dos princípios de medição utilizados pelos(as) sensores/sondas apresentados(as) na Tabela 5.1.

Princípio de Medição	Vantagens	Desvantagens
Método Indutivo	Não polarização tornando a faixa de medição mais ampla [39]	Dependência relativamente à temperatura e à pressão [42]
	Elevada resistência mecânica e química [39]	
	Possibilidade de realizar medições em líquidos “sujos” [39]	
Método Potenciométrico	Resposta <i>Nernstiniana</i> ideal independente às interferências redox [43]	Instável em soluções alcalinas ou de fluoreto de hidrogénio [43]
	Duração de balanceamento curta do potencial elétrico [43]	Temperaturas superiores a 100°C [43]
	Elevada reprodutibilidade [43]	Resposta lenta [43]
	Elevado tempo de vida [43]	
Luminescência	Isenção de calibração [40]	Ainda não foi incorporado no <i>Standart Methods for Examination of Water and Wastewater</i> [44]
	Isenção de mudanças de membrana ou eletrólito [40]	Elevado consumo de energia [45]
	Elevada precisão nas medições (sobretudo para OD < 2,0 mg/L) [40]	Sensibilidade à temperatura durante a calibração [45]
	Não consome oxigénio do meio [40]	Necessidade de substituição das cápsulas após um ano [45]
	Insensibilidade às interferências [40]	Necessidade de aumentar a confiabilidade da calibração e do tempo de resposta [44]
	Isenção de envenenamento pelo H ₂ S [40]	O tempo de recuperação é, geralmente, superior ao tempo de resposta [46,47] ^[1]
	Elevada sensibilidade a baixas concentrações de oxigénio [40]	
	Robustez [40] Longa vida útil [40]	
Dupla Luz Dispersa com Infravermelhos	Resultados satisfatórios para baixas concentrações, entre 0 e 100 mg/L [48]	Para concentrações muito elevadas a técnica é útil se a absorvância for muito elevada [48]
	Elimina o efeito da luz ambiente [48]	As principais fontes de interferências são as bolhas de ar e o <i>fouling</i> [49]
		Os tamanhos das partículas e outras propriedades são passíveis de alterar a correlação dos resultados, no cálculo da concentração dos SST a partir da turbidez [50]
Espetrofotometria UV-Vis 220-720 nm UV 220-390 nm	Reduzida necessidade de manutenção e baixos custos operacionais [51,52]	Método adequado para ambientes com baixas concentrações ^[2] de compostos orgânicos, pelo facto de grande parte absorver radiação na mesma região de comprimento de onda. [49]
	Reduzido tempo de resposta [53]	A matéria orgânica ou partículas em suspensão, a presença de compostos inorgânicos, tais como, o brometo, o sulfeto de hidrogénio e o nitrito, reduzem a transmitância da luz através do meio podendo afetar os resultados obtidos para os nitratos [54]

[1] Estudos realizados pela *Yellow Springs Instrument Corporation* mostraram que a agitação pode reduzir o tempo de recuperação destes sensores. [45]

[2] As concentrações dependem da origem de compostos orgânicos e comprimento do percurso da sonda, pelo que é difícil especificar o que significa exatamente “baixas”. [46,47]

5.6. Estudo da Viabilidade de Monitorização por Sensores/Sondas: Metodologia

Para estudar a viabilidade da monitorização por sensores/sondas importava, sobretudo, utilizar uma abordagem que refletisse a sua aplicabilidade à ETAR de Rabada. A literatura fornece várias abordagens, mas para o estudo em questão optou-se, com as devidas adaptações, pela comparação dos valores medidos pelos(as) sensores/sondas com valores de referência^[5], utilizando uma abordagem estatística. Um problema que se colocava à partida é o facto da precisão, obtida sob condições de repetibilidade [55], ser, por definição, apenas válida para a mesma matriz. Uma vez que os resultados são influenciados pela variabilidade das matrizes, assim como pelos efeitos dos erros de medição sistemáticos e aleatórios, não sendo possível distinguir matrizes, a variabilidade foi incluída na precisão.

5.6.1. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada recorrendo ao *software* MedCalc® versão 12.5.0.0. Inicialmente foi testada a normalidade dos dados pelo teste *Kolmogorov-Smirnov* e a presença de *outliers* pelo teste *Generalized Extreme Studentized Deviate* (GESD) a partir do viés dos resultados.

Após exclusão dos *outliers*, avaliou-se o nível de associação dos resultados através do coeficiente de correlação de *Spearman*. A sua interpretação foi feita de acordo com os seguintes critérios:

- | | |
|--|---|
| ▪ $\rho < 0,3$: sem correlação | ▪ $\rho > - 0,3$: sem correlação |
| ▪ $0,3 < \rho < 0,5$: correlação baixa | ▪ $- 0,3 < \rho < - 0,5$: correlação negativa baixa |
| ▪ $0,5 < \rho < 0,7$: correlação moderada | ▪ $- 0,5 < \rho < - 0,7$: correlação negativa moderada |
| ▪ $0,7 < \rho < 0,9$: correlação elevada | ▪ $- 0,7 < \rho < - 0,9$: correlação negativa elevada |
| ▪ $\rho > 0,9$: correlação muito elevada | ▪ $\rho < - 0,9$: correlação negativa muito elevada |

Para avaliar a exatidão dos(as) sensores/sondas recorreu-se à análise de regressão de *Passing-Bablok*. Escolheu-se este modelo de regressão linear por se tratar de um procedimento não paramétrico, robusto na presença de *outliers* e que não exige pressupostos de distribuições gaussianas de erros. O resultado não depende da atribuição dos métodos (ou instrumentos) para as variáveis X e Y. O seu algoritmo matemático suporta imprecisão para ambos os métodos e ainda fornece um teste de linearidade, o teste de *Cusum*. Os intervalos de confiança (IC) do declive, β , e da ordenada na origem, α , são utilizados para testar:

⁵ Valores aceites como “verdadeiros”.

- a hipótese de $\beta=1$: aceite se o respetivo intervalo de confiança contém o valor 1, e vice-versa. A rejeição da hipótese demonstra que existe, pelo menos, uma diferença proporcional entre os métodos;
- a hipótese de $\alpha=0$: aceite se o respetivo intervalo de confiança contém o valor 0, e vice-versa. A rejeição da hipótese demonstra que os métodos diferem, pelo menos, por uma quantidade constante.

Se ambas as hipóteses forem aceites é possível inferir que os métodos são equivalentes. [56] O ajustamento do modelo foi avaliado pela *Soma de Quadrados de Predição* (PRESS r^2 , do inglês *Prediction Sum of Squares*) [57, 58], determinado no Excel.

Uma vez que o estudo das sondas HACH LANGE SOLITAX sc e S::CAN spectro::lyser™ III baseou-se na análise de amostras colhidas num curto período de tempo e não foram, além disso, retiradas quaisquer observações experimentais dos seus desempenhos, para complementar a análise de *Passing-Bablok* utilizou-se a técnica de *Bland-Altman*. A técnica avalia a equivalência de dois métodos a partir da visualização da dispersão do viés e da média das concentrações. Permite visualizar se o viés se afasta de zero, identificar *outliers* e obter informações sobre possíveis relações entre o viés e a média das concentrações, o que permite detetar eventuais problemas em certas faixas de concentração causados pela não-linearidade de um dos métodos e ainda analisar se o viés depende ou não da concentração. [59] Preliminarmente, verificou-se a normalidade do viés, a correlação do viés com a média das observações e a hipótese do viés ser igual a zero pelo teste *t* (para amostras emparelhadas).

O nível de significância adotado foi $p < 0,05$.

Consideraram-se os(as) sensores/sondas e os métodos de referência equivalentes sempre que os seguintes critérios foram todos cumpridos:

- coeficiente de Correlação de *Spearman*, ρ , maior ou igual a 0,9;
- os coeficientes da reta de regressão de *Passing-Bablok* tiverem significância estatística;
- PRESS r^2 maior ou igual a 0,9;
- as medidas forem concordantes pela análise de *Bland-Altman*.

5.6.2. Descrição Experimental

O estudo foi realizado no período compreendido entre 28 de abril e 04 de setembro de 2014. A monitorização compreendeu a análise dos parâmetros apresentados na Tabela 5.3, que segue.

Tabela 5.3 – Métodos e equipamentos utilizados para determinação dos valores de referência.

Parâmetro	Método	Equipamentos
Condutividade	Eletrometria (25°C)	WTW <i>Conductivity Meter</i> LF 538
	-----	Medidor <i>Consort</i> C562
pH	Eletrometria	Metrohm 691 <i>pH Meter</i>
Temperatura	-----	HACH LANGE <i>Sonda LDO 101</i>
OD	-----	HACH LANGE <i>Sonda HQ 30D LDO 101</i>
		HACH LANGE <i>Sonda HQ 40D LDO 101</i>
SST	Gravimetria	Estufa <i>Heraeus Instruments</i>
NO ₃ -N	Espetrofotometria de Absorção Molecular (Método Colorimétrico da Redução do Cádmio)	NACH DR/2000 (Método 8039)
CQO	Espetrofotometria de Absorção Molecular	HACH S/N 980700006294

Para cada parâmetro realizaram-se, pelo menos, dez medições. [60] Os procedimentos utilizados na determinação dos valores de referência tiveram por base o “*Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater 21st Edition 2005*” [25] e/ou a utilização de instrumentação portátil. No Anexo J são apresentadas as especificações da instrumentação portátil utilizada.

A determinação dos nitratos foi feita no laboratório de tecnologia química do ISEP. Os restantes parâmetros foram determinados no laboratório da TRATAVE (Figura 5.2). No Anexo L são apresentadas análises de sensibilidade para a instrumentação portátil utilizada.

Os sensores HACH LANGE LDO integrados na entrada e no meio da 4^a bacia de arejamento encontravam-se desativados, pelo que não foram considerados no estudo.



Figura 5.2 a) Determinação dos nitratos (laboratório de tecnologia química do ISEP); b) Determinação dos sólidos suspensos totais (laboratório da TRATAVE).

5.7. Análise e Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos no estudo da viabilidade da monitorização por sensores/sondas na ETAR de Rabada são apresentados da Tabela F.2 à Tabela F.24, Anexo F. Os cálculos realizados são apresentados no Anexo H.

5.7.1. HACH LANGE 3798-S sc

5.7.1.1. Monitorização da Condutividade (C) nos Canais de Parshall

Os resultados da monitorização da C pela HACH LANGE 3798–S sc nos canais de Parshall, entre 28 de abril e 01 de agosto de 2014, são apresentados na Tabela F.2, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.3 e na Tabela 5.4, que se seguem.

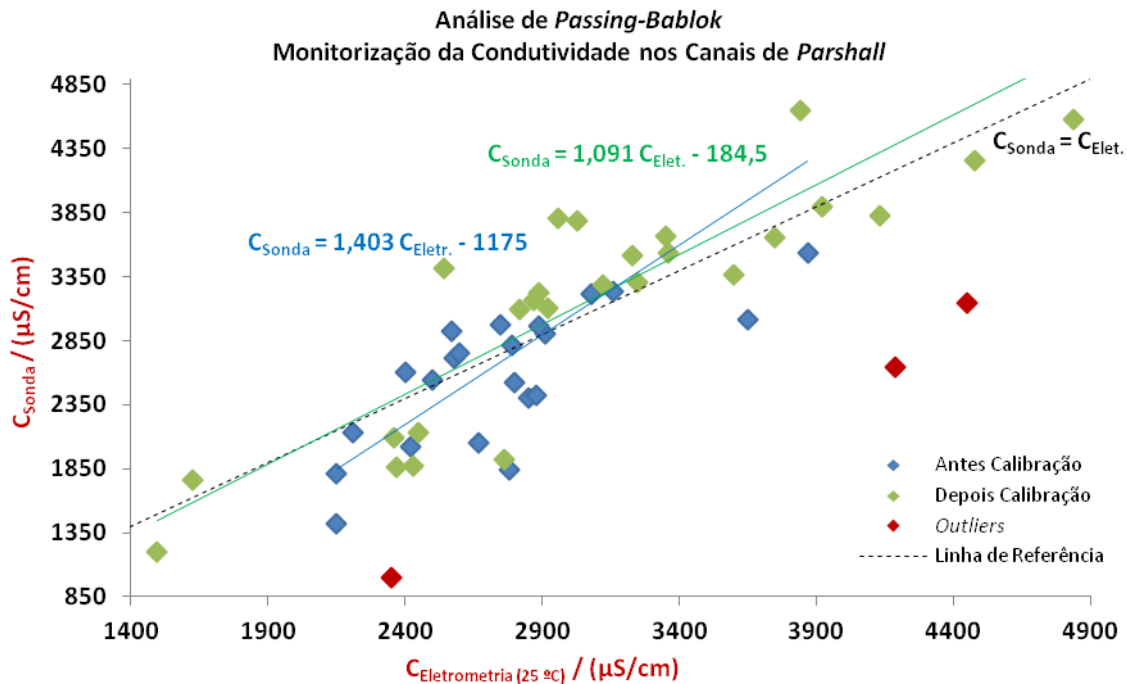


Figura 5.3 Comparação entre os valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) da sonda e da eletrometria ($25\text{ }^\circ\text{C}$) medidos nos canais de Parshall, pela análise de Passing-Bablok.

Tabela 5.4 – Resultados relativos à análise de Passing-Bablok apresentada na Figura 5.3.

Teste/Valor	Resultados Antes Calibração	Resultados Depois Calibração
n	25	27
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite Eletrometria ($25\text{ }^\circ\text{C}$) ($P = 0,2712$)	Normalidade aceite Eletrometria ($25\text{ }^\circ\text{C}$) ($P = 0,9678$)
GESD	Normalidade aceite Sonda ($P = 0,8593$)	Normalidade aceite Sonda ($P = 0,2765$)
Coef. Corr. Pearson	2 outliers (8,0 % de rejeição) $\rho = 0,7930$	1 outlier (3,7 % de rejeição) $\rho = 0,8160$
Análise Passing-Bablok		
IC Declive (95 %)	entre 0,9103 e 2,135	entre 0,8247 e 1,466
IC Ord. Origem (95 %)	entre -3208 e 260,0	entre -1331 e 641,6
DPR	248,1	311,1
IC DPR (95 %)	entre -486,3 e 486,3	entre -609,8 e 609,8
Cusum	sem desvio significativo da linearidade ($P = 0,1800$)	sem desvio significativo da linearidade ($P = 0,2600$)
PRESS r^2	0,1379	0,6704

A análise do coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 5.4) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou ligeiramente depois da calibração, mas

ainda assim é inferior a 0,9. Os intervalos de confiança do declive e da ordenada na origem da reta de *Passing-Bablok* (Figura 5.3) contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais entre a sonda e o método de referência. Isto não significa que não possam existir integralmente erros sistemáticos. De facto, a inspeção visual da Figura 5.3 revela uma ligeira diferença no declive da reta de *Passing-Bablok* relativamente à reta de referência. Verifica-se, além disso, uma significativa dispersão dos resultados em torno da reta, confirmada, quer pela grande amplitude dos intervalos de confiança dos desvios padrão residuais (DPR) antes e depois da calibração, quer pelo mau desempenho preditivo ($PRESS\ r^2 = 0,6704$). O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade.

Conclui-se, portanto, que a sonda e a eletrometria (25 °C) não são estatisticamente concordantes.

Com o intuito de perceber os resultados obtidos procedeu-se à monitorização *in situ* da condutividade, dia 28 de maio de 2014, por recurso a um medidor portátil *Consort C562*. No Anexo L é apresentada uma análise de sensibilidade para o medidor *Consort C562*. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela F.25, Anexo F, e na Figura 5.4, que se segue.

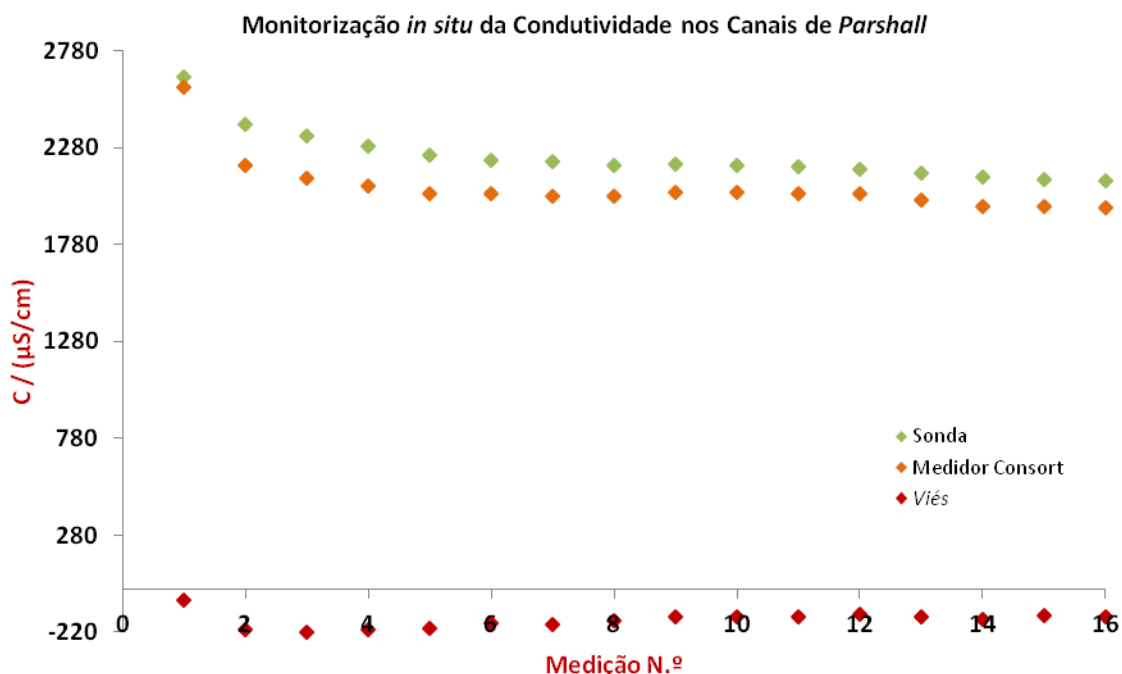


Figura 5.4 Monitorização *in situ* da condutividade (µS/cm) nos canais de *Parshall*.

A análise da Figura 5.4 permite verificar uma grande proximidade inicial entre as leituras da sonda e do medidor portátil. Da 1ª para a 2ª medição verifica-se um decréscimo abrupto de condutividade (-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Tabela F.25), resultando no aumento do *viés* relativo absoluto em 7,3 %. Nas restantes medições a variação da condutividade é pouco significativa, pelo que o *viés* permanece aproximadamente constante. A Figura 5.4 permite ainda verificar que a 16ª leitura da sonda é aproximadamente igual à 3ª leitura dada pelo medidor portátil.

A principal constatação retirada da monitorização *in situ* é que o medidor portátil é mais expedito que a sonda. Observou-se que os tempos de resposta da sonda são significativamente superiores aos tempos de resposta do medidor *Consort*, e que tal facto introduz erros significativos nas leituras da sonda. Tomando como exemplo a 36ª medição da Tabela F.2, Anexo F, detetou-se que a medição foi feita instantes antes do nível do efluente ter sofrido um decréscimo abrupto (fim da receção de um efluente). O valor medido pela sonda foi aproximadamente metade do valor obtido por eletrometria (25 °C). Supõe-se por isso que a medição terá sido feita num tempo de resposta da sonda, a qual resultou estatisticamente num ponto *outlier*. A semelhança no comportamento da sonda antes e depois da calibração permite supor, por outro lado, que os desvios não se relacionam com a calibração da sonda. Sem colocar de parte outros possíveis fatores (efeitos da matriz, *fouling*, erros de amostragem,...), as condições hidráulicas impostas e os tempos de resposta terão sido os principais “responsáveis” pelos desvios nos resultados. Tal acontece porque a sonda está integrada num ponto do processo onde a condutividade está sujeita a variações mais ou menos bruscas e/ou frequentes consoante o tipo e/ou número de efluentes recebidos pela ETAR. Experimentalmente, verificou-se, de facto, que nos dias de maior receção (sexta-feira, sobretudo) a sonda está mais sujeita a desvios, e vice-versa. Tratar-se-á, portanto, de um problema de integração no processo.

5.7.2. HACH LANGE *pHD* Sensor

Os resultados dos parâmetros monitorizados pelo HACH LANGE *pHD* Sensor nos canais de *Parshall* são a seguir apresentados.

5.7.2.1. Monitorização do pH nos Canais de *Parshall*

Os resultados da monitorização do pH, entre 28 de abril e 01 de julho de 2014, são apresentados na Tabela F.3, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.5 e na Tabela 5.5, que se seguem.

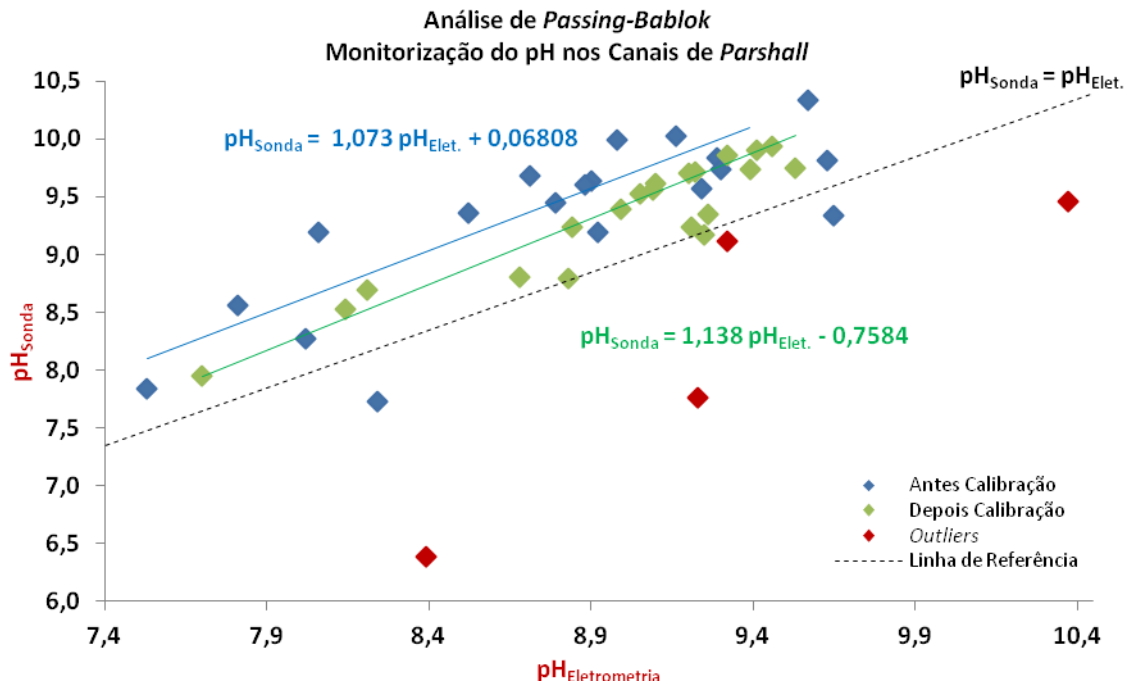


Figura 5.5 Comparação entre os valores de pH da sonda e da eletrometria medidos nos canais de Parshall, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.5 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.5.

Teste/Valor	Resultados Antes Calibração	Resultados Depois Calibração
n	22	21
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Eletrometria (P = 0,9835) Normalidade aceite Sonda (P = 0,0990)	Normalidade aceite Eletrometria (P = 0,3296) Normalidade aceite Sonda (P = 0,7902)
GESD	3 outliers (13,6 % de rejeição)	1 outlier (4,8 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7100$	$\rho = 0,8570$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,7063 e 1,559	entre 1,000 e 1,476
IC Ord. Origem (95 %)	entre -4,175 e 3,277	entre -3,826 e 0,4500
DPR	0,3250	0,1568
IC DPR (95 %)	entre -0,6320 e 0,6320	entre -0,3073 e 0,3073
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4200)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4200)
PRESS r^2	-0,3694	0,1714

A análise do coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.5) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou depois da calibração, mas ainda assim é inferior a 0,9. Os coeficientes da reta de regressão de *Passing-Bablok* (Figura 5.5) aumentaram, em valor absoluto, depois da calibração. Apesar disso, os intervalos de confiança do declive e da ordenada na origem contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais significativos entre a sonda e o método de referência. Também neste caso, isto não significa que não possam existir integralmente erros sistemáticos. A inspeção visual da Figura 5.5 revela algum afastamento vertical da reta de *Passing-Bablok* relativamente à reta de

referência, ou seja, parece existir um viés constante. A redução da amplitude do intervalo de confiança do desvio padrão residual indica um aumento na precisão das leituras após a calibração. O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade. O valor do PRESS r^2 aumentou após a calibração, mas ainda assim revela um fraco desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,1714$).

5.7.2.2. Monitorização da Temperatura (T) nos Canais de Parshall

Os resultados da monitorização da T , entre 29 de abril e 16 de julho de 2014, são apresentados na Tabela F.4, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.6 e na Tabela 5.6, que se seguem.

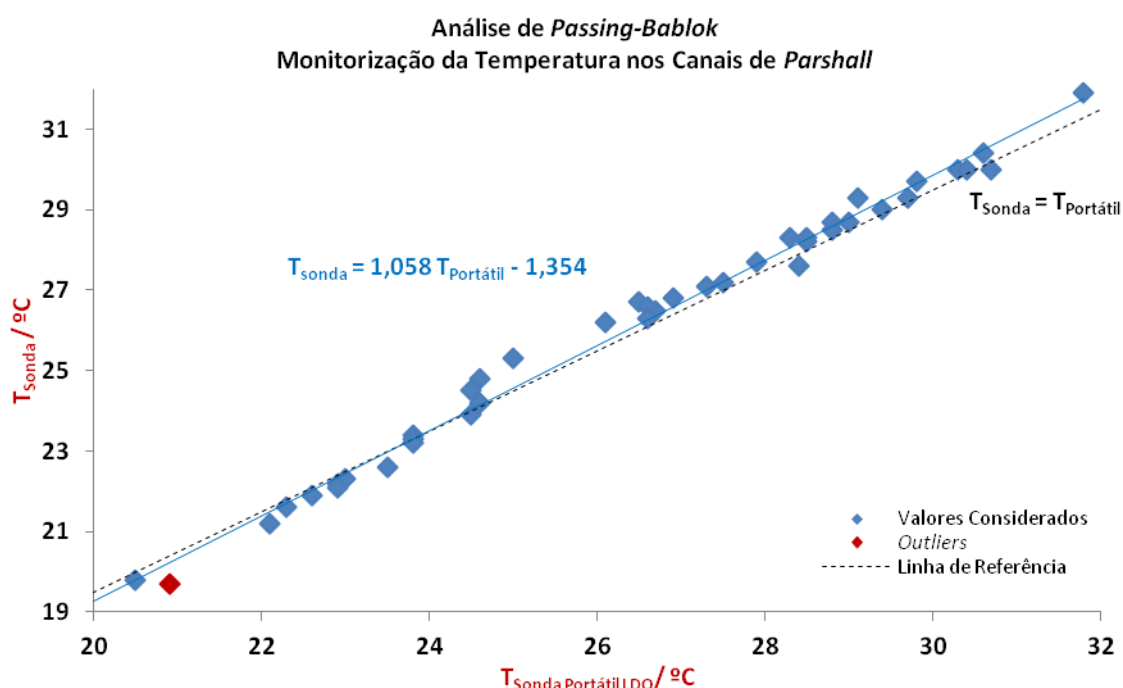


Figura 5.6 Comparação entre os valores de temperatura (°C) da sonda e do medidor portátil LDO medidos nos canais de *Parshall*, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.6 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.6.

Teste/Valor	Resultados
n	42
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,6018) Normalidade aceite para Sonda (P = 0,6500)
GESD	1 outlier (2,4 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,9960$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	entre 1,000 e 1,085
IC Ord. Origem (95 %)	entre -2,081 e 0,2000
DPR	0,2056
IC DPR (95 %)	entre -0,4030 e 0,4030
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,07000)
PRESS r^2	0,9836

O coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.6) permite concluir que os resultados experimentais apresentam uma forte associação. Os intervalos de confiança do declive e da ordenada na origem da reta de regressão de *Passing-Bablok* (Figura 5.6) contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais significativos entre a sonda e o método de referência. A inspeção visual da Figura 5.6 revela uma grande proximidade dos resultados relativamente à reta de referência. Revela, além disso, uma reduzida dispersão em torno da reta de *Passing-Bablok*, confirmada pela pequena amplitude do intervalo de confiança do desvio padrão residual. O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade. O valor do PRESS r^2 revela um forte desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,9836$).

A análise estatística mostrou que o HACH LANGE pH *Sensor* integrado nos canais de *Parshall* não é estatisticamente equivalente à eletrometria (25 °C) na medição da condutividade, mas, é, em contrapartida, estatisticamente equivalente ao medidor portátil LDO na medição da temperatura. Relativamente ao pH, a análise de *Passing-Bablok* mostra, apesar disso, que a calibração reduz o viés das leituras da sonda e que, para além disso, é possível utilizá-lo como fator de correção. A sonda requer, portanto, calibração frequente para compensar os desvios nas suas leituras. Também para esta sonda, os desvios terão origem nas mesmas causas apontadas para a HACH LANGE 3798-S sc. A literatura [43] aponta, aliás, o tempo de resposta longo como uma desvantagem do método. Os resultados mostram, contudo, que a dispersão é menos significativa para esta sonda. Tal poderá relacionar-se com o facto das empresas estarem obrigadas a submeter, antes da descarga na ETAR, os efluentes a pré-tratamentos para ajuste do pH, e, como tal, a sonda estará muito menos suscetível às variações de pH. Relativamente à temperatura, por se tratar de um parâmetro físico esperavam-se à partida os resultados obtidos, uma vez que, regra geral, os sensores físicos não apresentam problemas relacionados com a sua implementação nos processos, apresentando inclusive baixos índices de inovação.

5.7.3. ATI A15/72/75

5.7.3.1. Monitorização do pH na Neutralização

Os resultados da monitorização do pH pela ATI A15/72/75 na neutralização, entre 28 de abril e 21 de julho de 2014, são apresentados na Tabela F.5, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.7 e na Tabela 5.7, que se seguem.

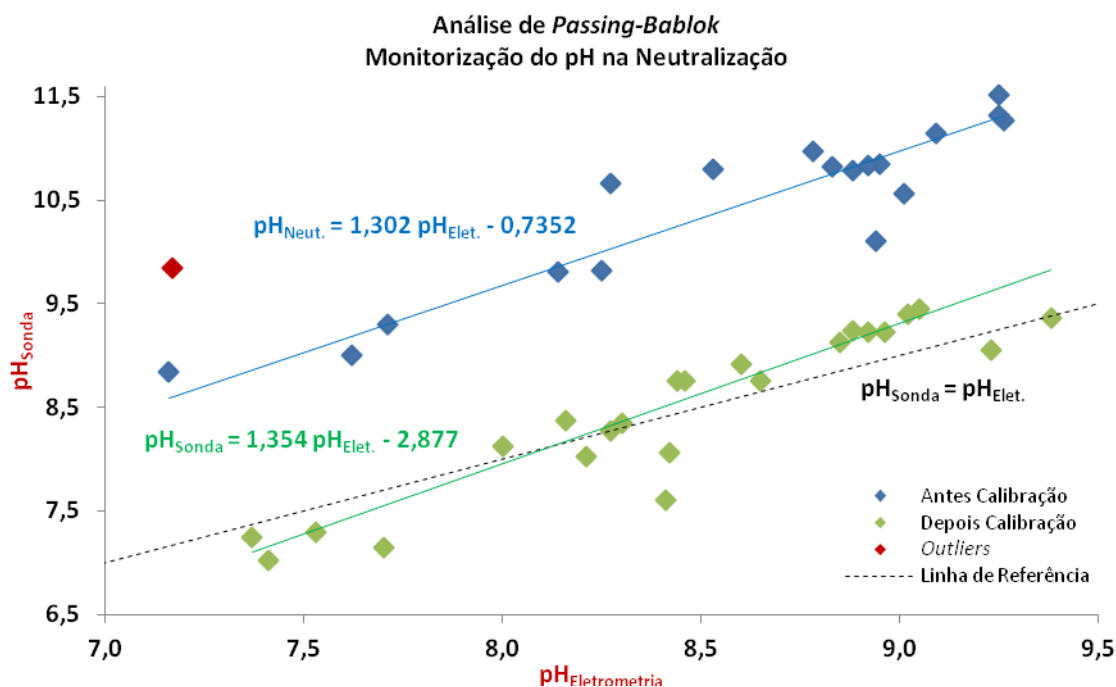


Figura 5.7 Comparação entre os valores de pH da sonda e da eletrometria medidos na neutralização, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.7 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.7.

Teste/Valor	Resultados Antes Calibração	Resultados Depois Calibração
n	20	23
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite Electrometria (P = 0,2640) Normalidade aceite Sonda (P = 0,3942)	Normalidade aceite Electrometria (P = 0,9287) Normalidade aceite Sonda (P = 0,5443)
GESD	1 outlier (5,0 % de rejeição)	0 outliers (0 % de rejeição)
Coef. Corr. Pearson	$\rho = 0,8700$	$\rho = 0,9320$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 1,122 e 1,532	entre 1,156 e 1,535
IC Ord. Origem (95 %)	entre -2,703 e 0,8240	entre -4,429 e -1,188
DPR	0,1924	0,1454
IC DPR (95 %)	entre -0,3770 e 0,3770	entre -0,2850 e 0,2850
Cusum	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,9700)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4200)
PRESS r ²	-7,713	0,6595

A análise do coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.7) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou após a calibração. Os coeficientes da reta de regressão de *Passing-Bablok* (Figura 5.7) aumentaram, em valor absoluto, depois da calibração. Os intervalos de confiança do declive e da ordenada na origem não contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente existem erros sistemáticos constantes e proporcionais entre a sonda e o método de referência. A inspeção visual da Figura 5.7 revela, de facto, uma diferença no declive da reta de *Passing-Bablok* relativamente à reta de referência. Apesar disso, verifica-se uma maior proximidade relativamente à reta de referência após a calibração, assim como um aumento da precisão

dos resultados, confirmada pela redução da amplitude do intervalo de confiança do desvio padrão residual. O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade. O valor do PRESS r^2 revela um mau desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,6595$).

Conclui-se, portanto, que a sonda e a eletrometria não são estatisticamente concordantes. Comparando os resultados desta sonda com os resultados da sonda integrada nos canais de *Parshall* verifica-se uma grande semelhança. A principal diferença assenta numa maior precisão dos resultados. As suas leituras serão afetadas basicamente pelos mesmos fatores, mas esta sonda estará, à partida, muito menos suscetível a variações bruscas de pH por estar integrada num ponto do processo onde já se verifica a homogeneização dos efluentes.

5.7.4. HACH LANGE LDO Sensor

5.7.4.1. Monitorização do Oxigénio Dissolvido (OD) na Saída das Bacias de Arejamento

Os resultados da monitorização do OD pela HACH LANGE LDO Sensor na saída das bacias de arejamento, entre 28 de abril e 20 de junho de 2014, são apresentados da Tabela F.6 à Tabela F.9, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados da Figura 5.8 à Figura 5.11 e da Tabela 5.8 à Tabela 5.11, que se seguem.

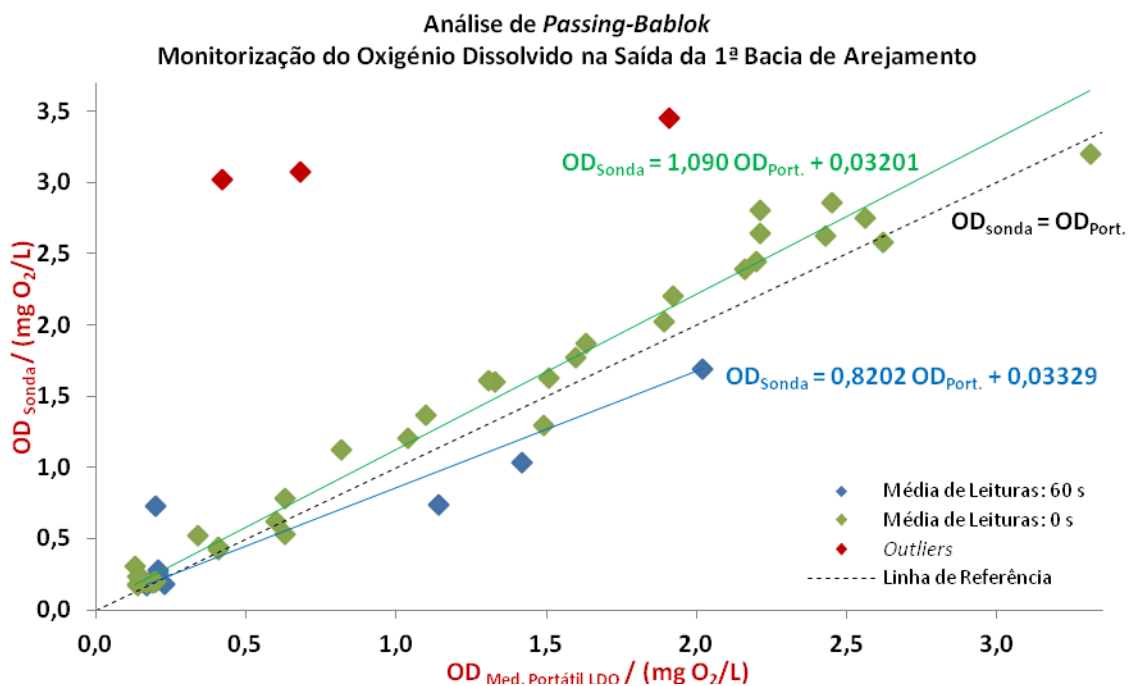


Figura 5.8 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.8 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.8.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	36
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,0964)	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,3765)
GESD	Normalidade aceite Sonda (P = 0,4263)	Normalidade aceite Sonda (P = 0,3398)
Coef. Corr. Pearson	1 outlier (10,0 % de rejeição) $\rho = 0,7560$	2 outliers (5,6 % de rejeição) $\rho = 0,9060$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,5876 e 8,000	entre 1,024 e 1,144
IC Ord. Origem (95 %)	entre -1,430 e 0,1266	entre -0,0006306 e 0,1291
DPR	0,1786	0,1086
IC DPR (95 %)	entre -0,3500 e 0,3500	entre -0,2129 e 0,2129
Cusum	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,6300)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4600)
PRESS r^2	0,8181	0,9443

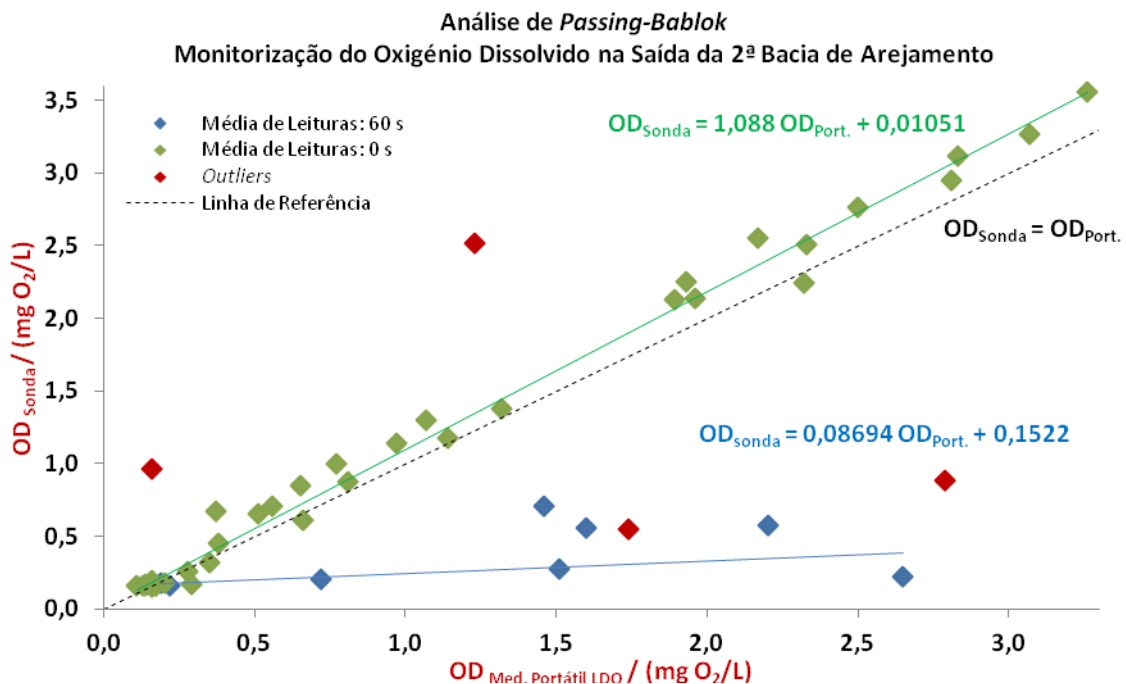


Figura 5.9 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.9 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.9.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	38
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,9101)	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,1487)
GESD	Normalidade aceite Sonda (P = 0,4718)	Normalidade aceite Sonda (P = 0,2374)
Coef. Corr. Pearson	2 outliers (20,0 % de rejeição) $\rho = 0,5950$	2 outliers (5,3 % de rejeição) $\rho = 0,9060$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre -0,04386 e 0,4348	entre 1,048 e 1,126
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,1243 e 0,3362	entre -0,03086 e 0,03420
DPR	0,2359	0,07102
IC DPR (95 %)	entre -0,4623 e 0,4623	entre -0,1392 e 0,1392
Cusum	sem desvio significativo da linearidade (P = 1,000)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4600)
PRESS r^2	-1,175	0,9715

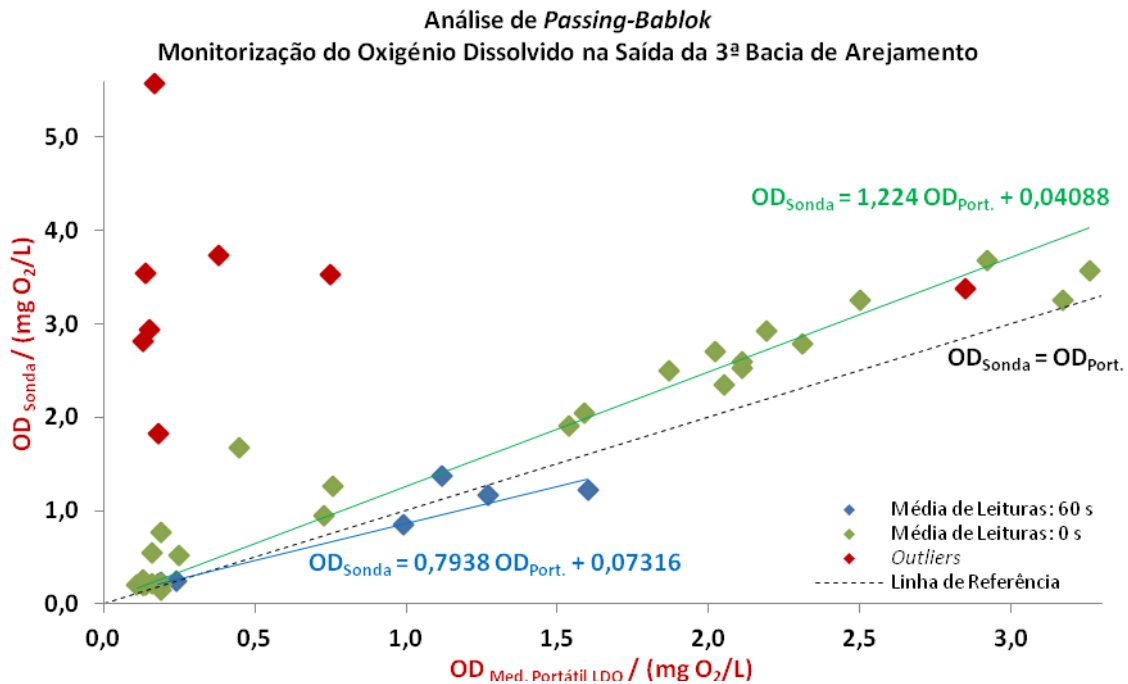


Figura 5.10 Comparação entre os valores de OD ($\text{mg O}_2/\text{L}$) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.10 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.10.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	39
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO ($P = 0,6497$) Normalidade aceite Sonda ($P = 0,6040$)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO ($P = 0,004300$) Normalidade aceite Sonda ($P = 0,1107$)
GESD	1 outlier (10,0 % de rejeição)	7 outliers (17,9 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,9100$	$\rho = 0,9100$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,6000 e 1,226	entre 1,147 ; 1,305
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,02855 e 0,1860	entre -0,002712 ; 0,1110
DPR	0,1387	0,1833
IC DPR (95 %)	entre -0,2718 e 0,2718	entre -0,3593 ; 0,3593
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade ($P = 1,000$)	sem desvio significativo da linearidade ($P = 0,9100$)
PRESS r^2	0,8986	0,8316

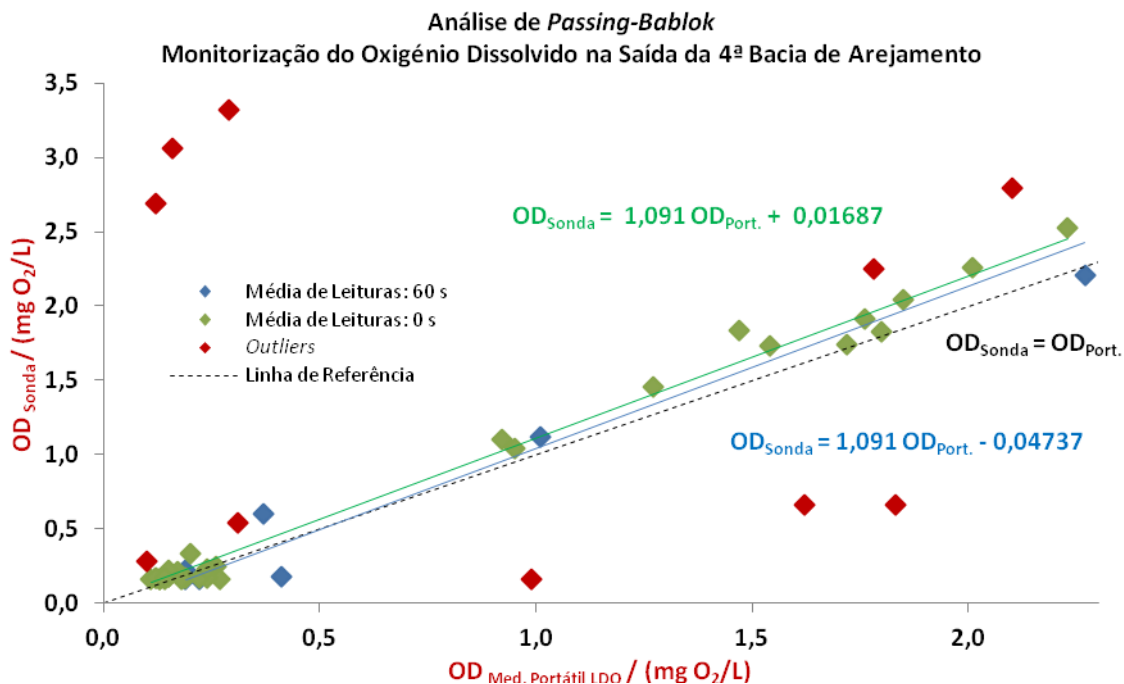


Figura 5.11 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.11 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.11.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 60 s
n	9	40
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,4611) Normalidade aceite Sonda (P = 0,3080)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO (P = 0,0002000) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,001500)
GESD	3 outliers (33,3 % de rejeição)	8 outliers (20,0 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7550$	$\rho = 0,8280$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,1053 ; 2,933	entre 1,147 ; 1,305
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,4853 ; 0,2000	entre -0,002712 ; 0,1110
DPR	0,1228	0,1833
IC DPR (95 %)	entre -0,2406 ; 0,2406	entre -0,3593 ; 0,3593
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4300)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,3800)
PRESS r²	0,9637	0,9697

A análise dos coeficientes de correlação de *Pearson* (Tabela 5.8, Tabela 5.9, Tabela 5.10, Tabela 5.11) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou, regra geral, significativamente após alterar a média de leituras^[6] (de 60 s para 0 s). Apesar disso, para a sonda integrada na 4ª bacia de arejamento o coeficiente de correlação de *Pearson* permaneceu inferior a 0,9. Os intervalos de confiança dos declives das retas de regressão de *Passing-Bablok* (Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10, Figura 5.11) não contêm o valor 1, pelo contrário, os intervalos de confiança das ordenadas na origem

⁶ Os valores dados pelo sensor correspondem a leituras médias para um intervalo de tempo especificado. [61]

contêm o valor 0, significando que estatisticamente existem erros sistemáticos proporcionais entre as sondas e o medidor portátil. A inspeção visual da Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11 revela, de facto, diferenças nos declives das retas de *Passing-Bablok* face à reta de referência. Revela, além disso, alguma dispersão dos resultados em torno das retas, confirmada pela amplitude dos respetivos intervalos de confiança do desvio padrão residuais. Outro aspeto a considerar é a significativa presença de *outliers* junto ao eixo dos *yy*. O teste de *Cusum* mostra que as distribuições não se desviam significativamente da linearidade. À exceção da sonda integrada na 4ª bacia de arejamento, os valores dos PRESS r^2 revelam um forte desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,9443$, PRESS $r^2 = 0,9715$, PRESS $r^2 = 0,9100$ e PRESS $r^2 = 0,8280$, para a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª bacias de arejamento, respetivamente).

Conclui-se, portanto, que as sondas e o medidor portátil LDO não são estatisticamente concordantes.

Relativamente à média de leituras concluiu-se que o aumento da média “atenua” a taxa de variação de oxigénio no meio, e vice-versa. Com o intuito de perceber os restantes resultados obtidos procedeu-se à monitorização contínua do OD ao longo do tempo. A Figura M.1, Anexo M, permite verificar que as sondas integradas na saída são influenciadas exclusivamente pelo funcionamento da turbina 7, pelo que os resultados são apresentados em função destas turbinas. Verificou-se experimentalmente que todas as sondas seguem o mesmo comportamento face às condições impostas, pelo que tomam-se como exemplo os resultados da sonda integrada na 3ª bacia, apresentados da Figura 5.12 à Figura 5.14. Para as restantes sondas os resultados são apresentados da Tabela F.32 à Tabela F.34 e da Figura F.2 à Figura F.4, Anexo F.

A Figura 5.12, que se segue, corresponde à monitorização do OD ao longo do tempo, entre as 09:12 h e as 11:03 h, do dia 24 de junho de 2014. Os resultados são apresentados na Tabela F.26, Anexo F.

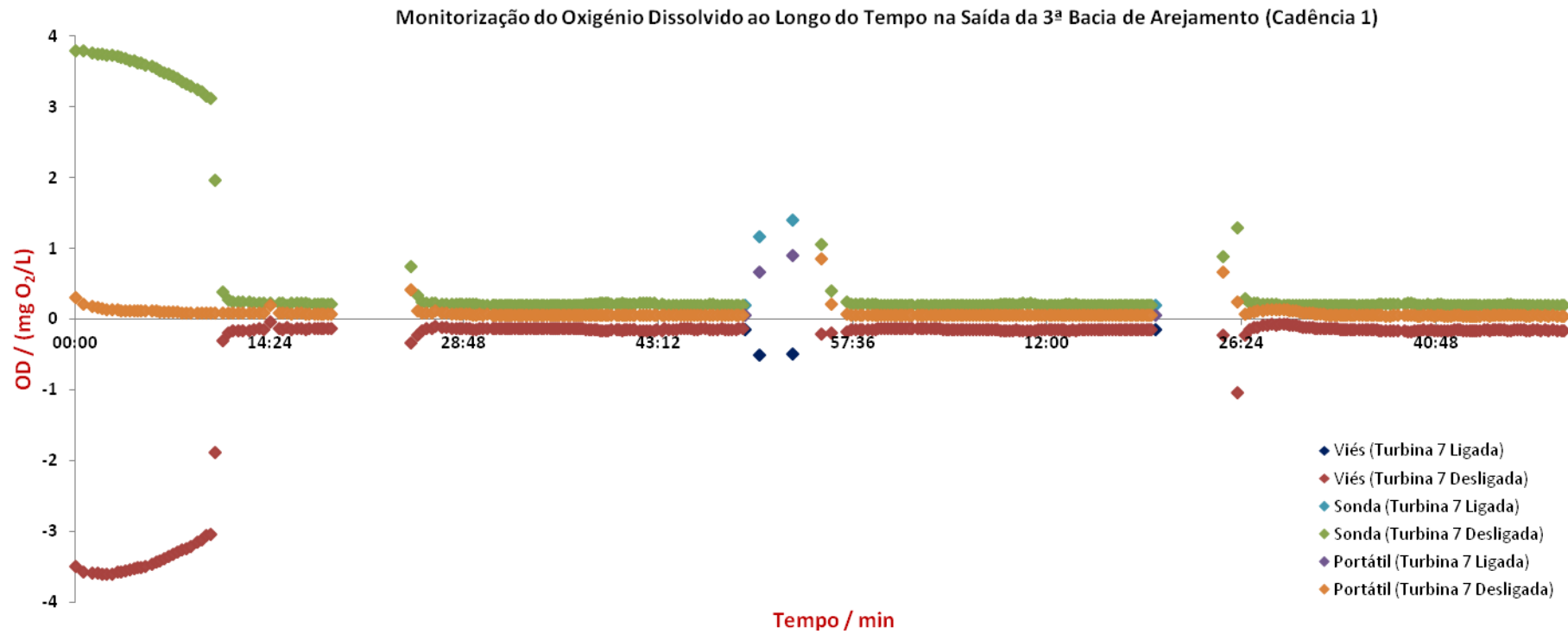


Figura 5.12 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1.

À exceção do período compreendido entre os 00:00 min e os 10:21 min, a Figura 5.12 mostra que os resultados assumem igual comportamento nos períodos que decorrem entre o funcionamento da turbina 7. Como tal, para uma melhor visualização dos resultados, na Figura 5.13, que se segue, é apresentado o período compreendido entre os 24:02 min e os 49:28 min.

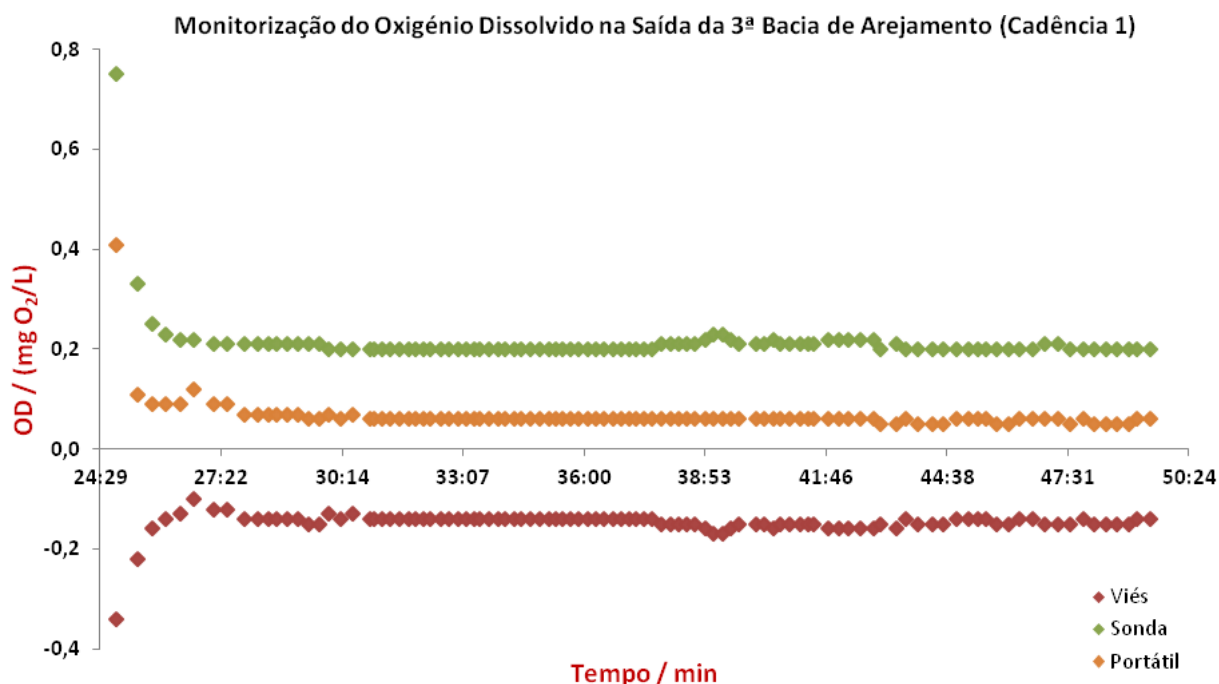


Figura 5.13 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1, no período compreendido entre os 24:02 min e os 49:28 min da Figura 5.12.

A análise da Figura 5.13 permite distinguir dois períodos: um primeiro período de curta duração (± 4 min) em que o *viés* diminui, em valor absoluto, e um segundo período de longa duração (± 21 min) em que o *viés* se mantém estável ao longo do tempo. A existência do primeiro período parece relacionar-se, também neste caso, com os tempos de resposta da sonda, em particular, com o tempo de recuperação da sonda. Tal como a literatura [46,47] refere, observou-se experimentalmente que a sonda tem um tempo de subida relativamente curto, praticamente igual ao do medidor portátil LDO, mas tem, em contrapartida, um tempo de recuperação significativamente superior. Concluiu-se, portanto, que os *outliers* resultarão de leituras realizadas durante os tempos de recuperação da sonda. Relativamente ao período de “estabilidade”, a existência de um *viés* sistemático poderá estar relacionada com a necessidade de aumentar a confiabilidade da calibração da sonda, tal como refere a literatura [44] ou com a necessidade de substituição das cápsulas, não tanto com os efeitos da matriz uma vez que a literatura refere que o método é insensível a interferências [40].

A Figura 5.14, que se segue, corresponde à monitorização do OD ao longo do tempo, dia 04 de junho de 2014. Os resultados são apresentados na Tabela F.27, Anexo F.

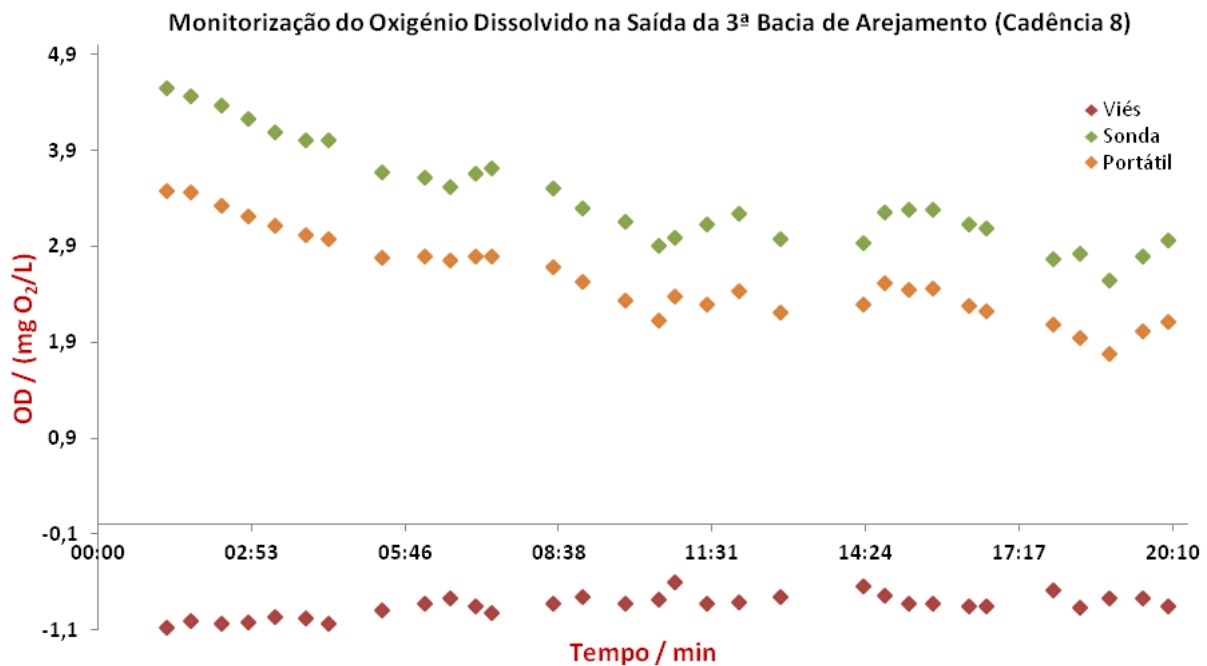


Figura 5.14 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8.

A principal diferença registada entre a Figura 5.13 e a Figura 5.14 prende-se com a faixa de concentrações monitorizada. Tal acontece porque da Figura 5.14 para a Figura 5.13 o tempo de funcionamento da turbina 7 aumentou (de 5 min para 10 min), devido à alteração da cadência (as cadências são apresentadas no Anexo N). Este facto permite justificar o período de exceção verificado entre as 09:12 h e as 11:03 h da Figura 5.12. Trata-se, portanto, de um longo período de recuperação provocado pela alteração da cadência. O período de recuperação é, neste caso, muito superior aos restantes uma vez que a concentração inicial também é significativamente superior, 4,55 mg O₂/L, e permite explicar a concentração de *outliers* junto ao eixo dos yy. Importa por isso referir que, uma vez tomada consciência do facto, alguns *outliers* não foram somente definidos pela análise estatística, mas também pela observação do desempenho das sondas (ver Observações, Tabela F.6 à Tabela F.9, Anexo F).

5.7.4.2. Monitorização do Oxigénio Dissolvido (OD) no Meio das Bacias de Arejamento

Os resultados da monitorização do OD pelas HACH LANGE LDO *Sensor no meio das bacias de arejamento*, entre 28 de abril e 20 de junho de 2014, são apresentados da Tabela

F.10 à Tabela F.12, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados da Figura 5.15 à Figura 5.17 e da Tabela 5.12 à Tabela 5.14, que se seguem.

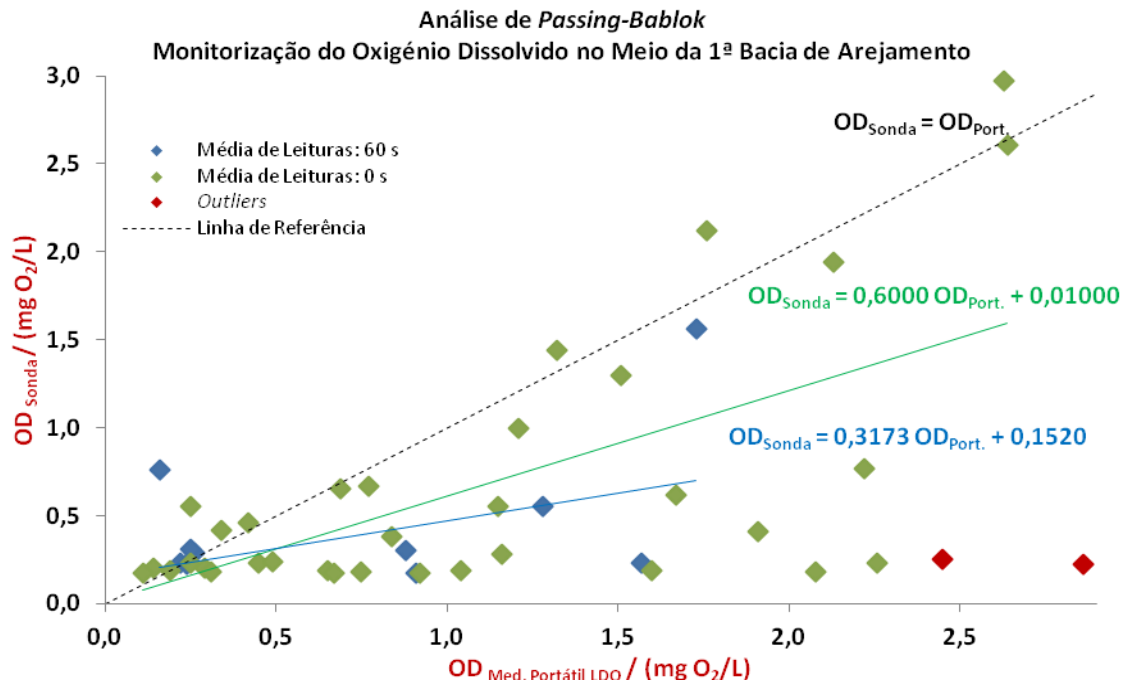


Figura 5.15 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 1ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.12 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.15.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	36
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,3148) Normalidade aceite Sonda (P = 0,1584)	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,5527) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,0117)
GESD	0 outliers (0 % de rejeição)	2 outliers (5,6 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,1340$	$\rho = 0,5170$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre -0,04580 e 2,244	entre 0,2056 e 1,000
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,9969 e 0,3117	entre -0,2100 e 0,1749
DPR	0,3879	0,4868
IC DPR (95 %)	entre -0,7603 e 0,7603	entre -0,9542 e 0,9542
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2800)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,4200)
PRESS r²	-0,08125	0,09585

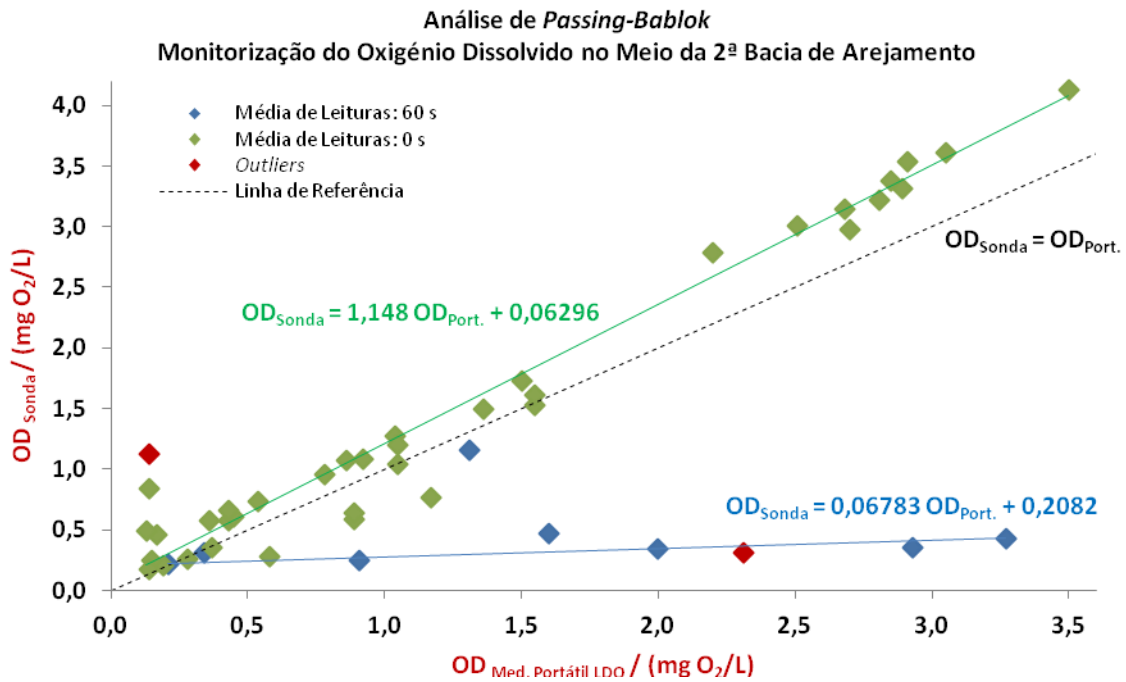


Figura 5.16 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 2ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.13 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.16.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	38
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,9911) Normalidade aceite Sonda (P = 0,2024)	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,1677) Normalidade aceite Sonda (P = 0,1054)
GESD	1 outlier (10,0 % de rejeição)	1 outlier (2,6 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,1392$	$\rho = 0,9320$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre -0,01235 e 0,4375	entre 1,0841 e 1,2034
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,1481 e 0,3862	entre -0,04966 e 0,1144
DPR	0,3367	0,1552
IC DPR (95 %)	entre -0,6599 e 0,6599	entre -0,3042 e 0,3042
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,6300)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,7400)
PRESS r²	-0,9598	0,8934

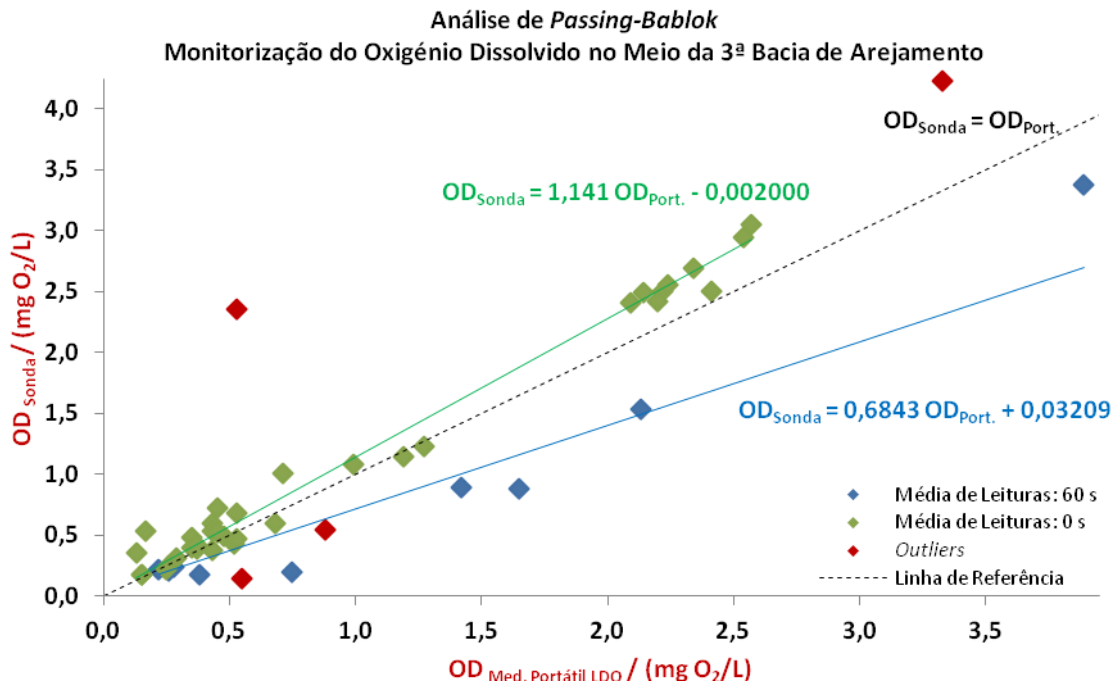


Figura 5.17 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos no meio da 3ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.14 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.17.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	38
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,8391) Normalidade aceite Sonda (P = 0,3325)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO (P = 0,01040) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,01070)
GESD	1 outlier (10,0 % de rejeição)	3 outliers (7,9 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7170$	$\rho = 0,8890$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,05405 e 0,9117	entre 1,065 e 1,194
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,1664 e 0,2249	entre -0,06450 e 0,02736
DPR	0,2606	0,1138
IC DPR (95 %)	entre -0,5107 e 0,5107	entre -0,2230 e 0,2230
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,6300)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,9400)
PRESS r²	0,8455	0,9296

A análise dos coeficientes de correlação de *Pearson* (Tabela 5.12, Tabela 5.13, Tabela 5.14) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou significativamente após alterar a média de leituras (de 60 s para 0 s). Apesar disso, apenas para a sonda integrada na 2ª bacia de arejamento o valor ultrapassou 0,9. Os intervalos de confiança dos declives das retas de regressão de *Passing-Bablok* das sondas integradas na 2ª e 3ª bacias de arejamento (Figura 5.16, Figura 5.17) não contêm o valor 1, pelo contrário, os intervalos de confiança das ordenadas na origem contêm o valor 0, significando que estatisticamente existem erros sistemáticos proporcionais entre as sondas e o medidor portátil. Os intervalos de confiança do declive e da ordenada de origem da reta de regressão

de *Passing-Bablok* da sonda integrada na 1ª bacia de arejamento (Figura 5.15) contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais significativos entre a sonda e o método de referência. Apesar disso, o declive da reta é significativamente diferente de 1. A inspeção visual da Figura 5.15 revela uma grande diferença no declive da reta de *Passing-Bablok* relativamente à reta de referência. Verifica-se, além disso, uma elevada dispersão dos resultados em torno da reta, confirmada, quer pela grande amplitude do intervalo de confiança do desvio padrão residual, quer pelo mau desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,09585$). O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade. Para as restantes sondas, as amplitudes dos intervalos de confiança dos respetivos desvios padrão residuais confirmam uma dispersão muito menos significativa. Os valores dos PRESS r^2 revelam um bom desempenho preditivo, mas ainda assim inferior a 0,9 para a sonda integrada na 2ª bacia de arejamento (PRESS $r^2 = 0,8934$ e PRESS $r^2 = 0,9296$, para a 2ª e para a 3ª bacia de arejamento, respetivamente). A inspeção visual da Figura 5.16 e da Figura 5.17 mostra que os resultados tendem a aglomerar-se em faixas distintas de concentração, e, para além disso, uma maior proximidade das retas relativamente à reta de referência.

Conclui-se, portanto, que as sondas e o medidor portátil LDO não são estatisticamente concordantes.

5.7.4.3. Monitorização do Oxigénio Dissolvido (OD) na Entrada das Bacias de Arejamento

Os resultados da monitorização do OD pelas HACH LANGE LDO *Sensor na entrada das bacias de arejamento*, entre 28 de abril e 20 de junho de 2014, são apresentados da Tabela F.13 à Tabela F.15, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados da Figura 5.18 à Figura 5.20 e da Tabela 5.15 à Tabela 5.17, que se seguem.

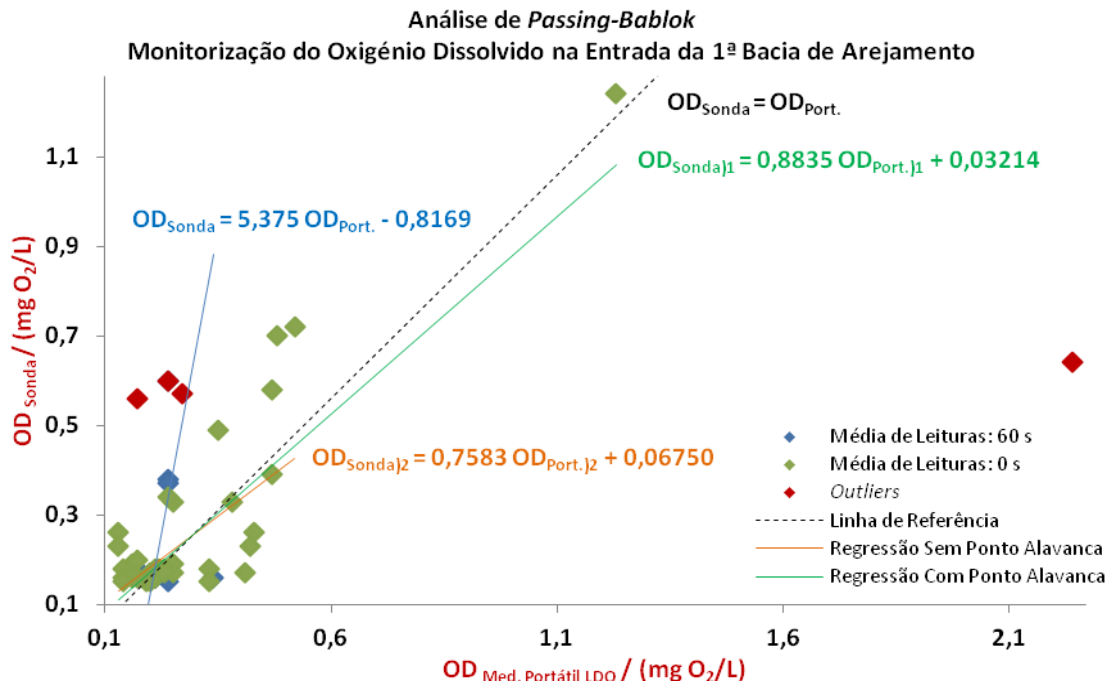


Figura 5.18 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 1ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.15 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.18

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s	
n	10	38	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,1467) Normalidade aceite Sonda (P = 0,06380)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO (P = 0,002900) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,008700)	
GESD	0 outliers (0 % de rejeição)	3 outliers (7,9 % de rejeição)	
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,1610$	Com Ponto Alavanca $\rho = 0,5710$	Sem Ponto Alavanca $\rho = 0,5320$
Análise <i>Passing-Bablok</i>			
IC Declive (95 %)	0,05341	entre 0,3846 e 1,273	entre 0,3333 e 1,472
IC Ord. Origem (95 %)	entre -0,1047 e 0,1047	entre -0,03909 e 0,1262	entre -0,07264 e 0,1350
DPR	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2700)	0,08486	0,08945
IC DPR (95 %)		entre -0,1663 e 0,1663	entre -0,1753 e 0,1753
<i>Cusum</i>		sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2200)	
PRESS r²	0,9151	0,9897	0,9898

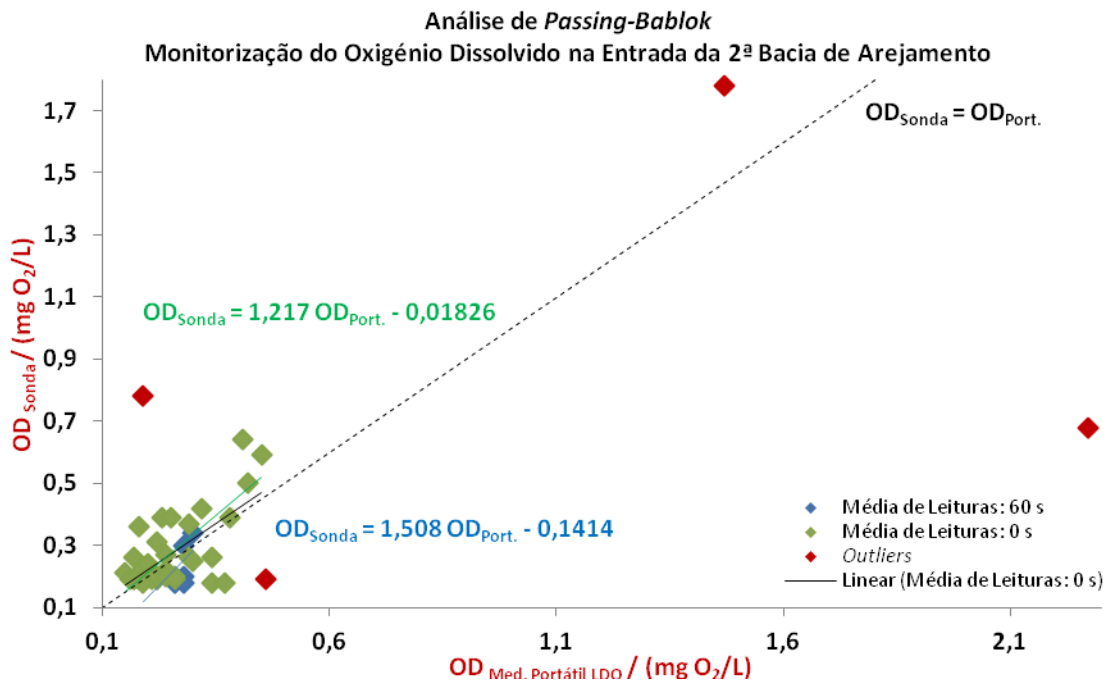


Figura 5.19 Comparação entre os valores de OD (mg O₂/L) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 2ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.16 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.19.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	37
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,5642) Normalidade aceite Sonda (P = 0,2301)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO (P = 0,008200) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,001900)
GESD	2 outliers (20,0 % de rejeição)	2 outliers (5,4 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,3230$	$\rho = 0,4290$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre -0,1429 e 8,000	entre 0,6000 e 1,762
IC Ord. Origem (95 %)	entre -1,5700 e 0,1800	entre -0,1167 e 0,06800
DPR	0,03580	0,05822
IC DPR (95 %)	entre -0,07018 e 0,07018	entre -0,1141 e 0,1141
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,6300)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2200)
PRESS r²	-2,198	-0,07800

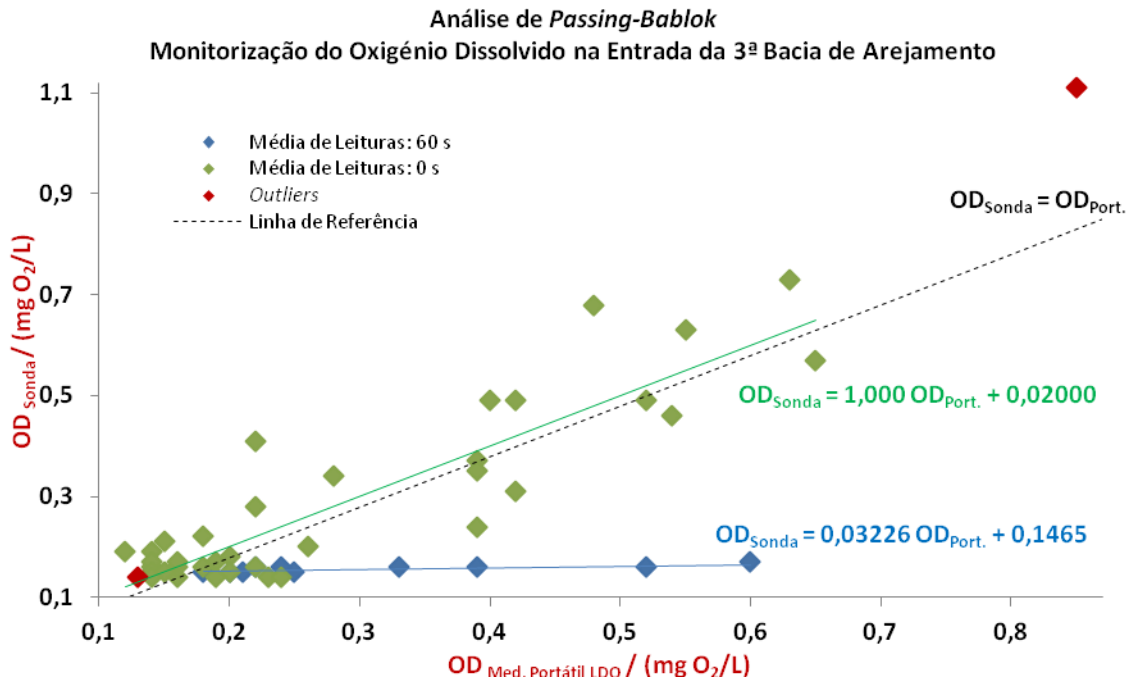


Figura 5.20 Comparação entre os valores de OD ($\text{mg O}_2/\text{L}$) da sonda e do medidor portátil LDO medidos na entrada da 3ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

Tabela 5.17 – Resultados relativos à análise de *Passing-Bablok* apresentada na Figura 5.20.

Teste/Valor	Resultados Média de Leituras = 60 s	Resultados Média de Leituras = 0 s
n	10	38
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Medidor Portátil LDO (P = 0,3987) Normalidade aceite Sonda (P = 0,3912)	Normalidade rejeitada Medidor Portátil LDO (P = 0,04430) Normalidade rejeitada Sonda (P = 0,03790)
GESD	0 outliers (0 % de rejeição)	2 outliers (5,3 % de rejeição)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7840$	$\rho = 0,7280$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,0000 e 0,06667	entre 0,8000 e 1,250
IC Ord. Origem (95 %)	entre 0,1377 e 0,1600	entre -0,03250 e 0,05600
DPR	0,004561	0,05544
IC DPR (95 %)	entre -0,008940 e 0,008940	entre -0,1087 e 0,1087
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2800)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2200)
PRESS r^2	-0,9140	0,9875

A análise dos coeficientes de correlação de *Pearson* (Tabela 5.15, Tabela 5.16, Tabela 5.17) permite verificar que a associação dos resultados experimentais melhorou após alterar a média de leituras (de 60 s para 0 s), à exceção da sonda integrada na 3ª bacia de arejamento. Ainda assim os seus valores são inferiores a 0,9. Os intervalos de confiança dos declives e das ordenadas na origem das retas de *Passing-Bablok* (Figura 5.18, Figura 5.19, Figura 5.20) contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais entre a sonda e o método de referência. A inspeção visual da Figura 5.18, Figura 5.19 e da Figura 5.20 revela uma grande proximidade das retas relativamente à reta de referência. Mostra, além

disso, alguma dispersão dos resultados em torno das retas de *Passing-Bablok*, confirmada pelos valores das amplitudes dos intervalos de confiança dos respetivos desvios padrão residuais.

Devido à existência de um ponto alavanca nos resultados da sonda integrada na 1ª bacia de arejamento, realizou-se a análise com e sem o referido ponto. A análise da Tabela 5.15 mostra que os resultados não sofreram alterações significativas. O teste de *Cusum* mostra que as distribuições não se desviam significativamente da linearidade. À exceção da sonda integrada na 2ª bacia de arejamento, os valores dos PRESS r^2 revelam um forte desempenho preditivo (PRESS $r^2 = 0,9897$, PRESS $r^2 = -0,07800$ e PRESS $r^2 = 0,9875$, para a 1ª, 2ª e 3ª bacias de arejamento, respetivamente).

Conclui-se, portanto, que as sondas e o medidor portátil LDO não são estatisticamente concordantes.

Com o intuito de perceber os resultados obtidos para as sondas integradas na entrada e no meio das bacias de arejamento, procedeu-se à monitorização contínua do OD ao longo do tempo. Os resultados mostraram que, independentemente da sua localização, as sondas seguem o mesmo comportamento perante as condições impostas. A sonda integrada no meio da 1ª bacia de arejamento mostrou-se uma exceção. Para esta sonda são apresentados os resultados obtidos no dia 03 de julho de 2014, na Tabela F.28, Anexo F, e na Figura 5.21, que se segue. Para as restantes sondas tomam-se como exemplo os resultados obtidos para a sonda integrada no meio da 3ª bacia de arejamento, Figura 5.22 e Figura 5.23. Os restantes resultados são apresentados da Tabela F.35 à Tabela F.37 e da Figura F.5 à Figura F.7, Anexo F. À semelhança da Figura 5.13, os resultados correspondem a períodos em que as turbinas de maior influência não estão em funcionamento.

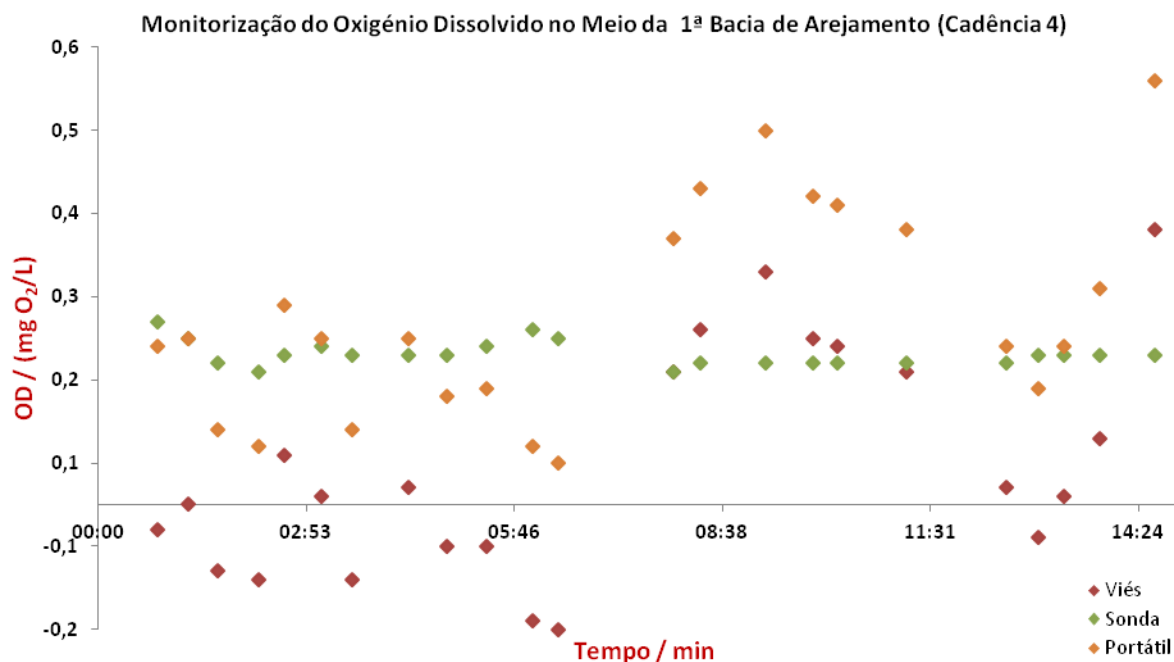


Figura 5.21 Monitorização do OD ($\text{mg O}_2/\text{L}$) ao longo do tempo (min) no meio da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4.

A análise da Figura 5.21 permite verificar que as leituras da sonda são aproximadamente constantes ao longo do tempo. Consequentemente, o viés não só segue a mesma evolução das leituras do medidor portátil como também varia continuamente ao longo do tempo. Experimentalmente observou-se que a sonda responde mal a variações de oxigénio no meio. Tal permite supor que a cápsula do sensor terá excedido a sua vida útil, permitindo assim justificar a elevada dispersão dos resultados apresentados na análise de *Passing-Bablok* (Figura 5.15).

A Figura 5.22, que se segue, corresponde à monitorização do OD, dia 01 de julho, quando é aplicada a cadência 3, apresentada na Tabela N.3, Anexo N. Os resultados são apresentados na Tabela F.30, Anexo F.

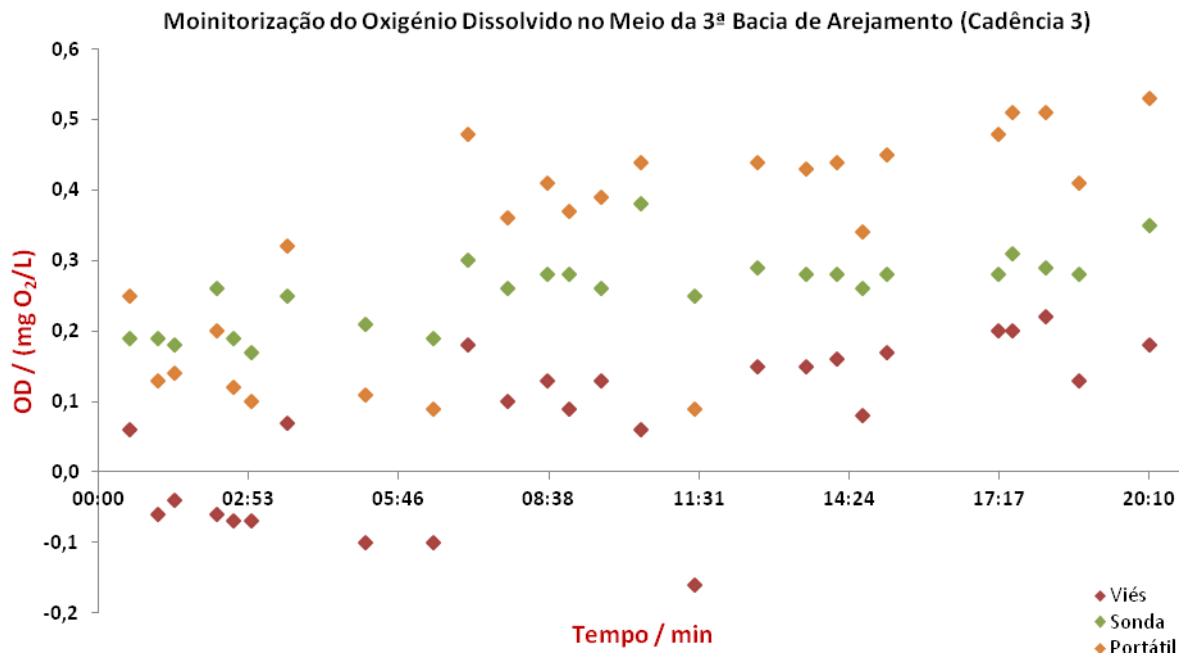


Figura 5.22 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3.

A análise da Figura 5.22 permite verificar que o *viés* aumenta, regra geral, ao longo do tempo. Ainda assim, é possível distinguir períodos em que o *viés* se mantém aproximadamente constante: um primeiro período, entre os 00:00 min e os 06:25 min, um segundo período, entre os 06:25 min e os 11:26 min, e um terceiro período, entre os 11:26 min e os 20:09 min. No primeiro período a sonda é influenciada pela turbina 4 (ver Tabela N.3, Anexo N). Este período parece corresponder a uma fase de adaptação da sonda após o término da turbina 5 (turbina de maior influência). Aos 11:26 min acontece a troca da turbina 4 pela turbina 6 (ver Tabela N.3, Anexo N). Neste instante, como o medidor portátil é mais expedito que a sonda, o *viés* desce abruptamente. Verifica-se, portanto, que o facto da cadência 3 submeter a sonda a períodos de arejamento descontínuos, faz com que o *viés* oscile influenciado pelos tempos de recuperação da sonda.

A Figura 5.23, que se segue, corresponde à monitorização do OD, dia 04 de julho de 2014, quando é aplicada a cadência 8, apresentada na Tabela N.8, Anexo N. Os resultados são apresentados na Tabela F.31, Anexo F.

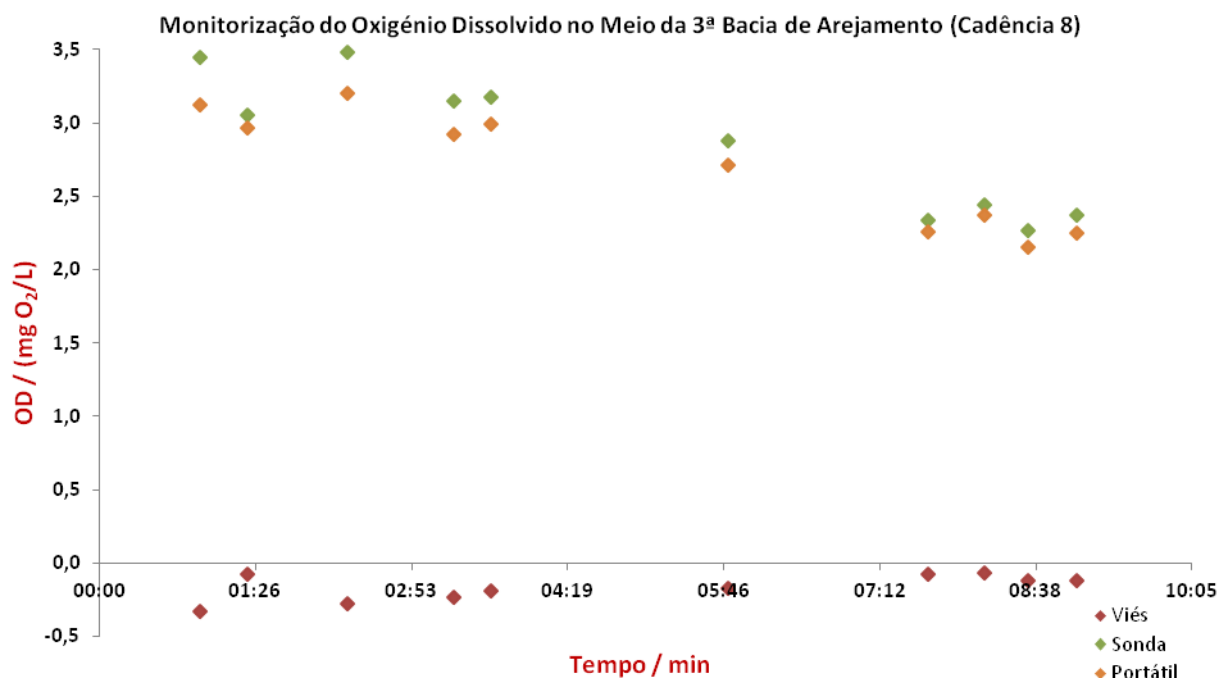


Figura 5.23 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8.

A análise da Figura 5.23 permite verificar que o viés é aproximadamente constante ao longo do tempo. Tal acontece porque, contrariamente à cadência 3, a cadência 8 não submete a sonda a períodos de arejamento descontínuos. A análise da Tabela N.8, Anexo N, mostra que existe uma sobreposição no funcionamento das turbinas ao longo do tempo. Consequentemente, o viés não é influenciado por períodos de recuperação da sonda, sendo, além disso, favorecido pela contínua agitação do meio conforme mostraram os estudos realizados pela *Yellow Springs Instrument Corporation* [45].

Os resultados da monitorização contínua permitem assim concluir que o comportamento do viés é influenciado pela cadência aplicada. Se a cadência submeter a sonda a períodos de arejamento e agitação contínuos, o viés mantém-se aproximadamente constante ao longo do tempo resultando numa maior precisão dos resultados. Pelo contrário, se a cadência submeter a sonda a períodos de arejamento e agitação descontínuos, o viés oscila ao longo do tempo resultando numa menor precisão dos resultados.

A análise comparativa da figura Figura 5.22 e da Figura 5.23 permite ainda verificar que a faixa de concentrações monitorizada é superior para a cadência 8. Tal acontece não só porque esta cadência submete a sonda a períodos de arejamento e agitação contínuos, mas também porque o tempo de funcionamento da turbina 5 (turbina de maior influência) é muito superior, aproximadamente 20 min, o que permite explicar a aglomeração dos pontos em faixas distintas de concentração.

5.7.5. HACH LANGE LDO SOLITAX sc

5.7.5.1. Monitorização dos Sólidos Suspensos Totais (SST) na Saída das Bacias de Arejamento

Os resultados da monitorização dos SST pela HACH LANGE SOLITAX sc na saída das bacias de arejamento, entre 22 de julho e 04 de agosto de 2014, são apresentados da Tabela 5.16 à Tabela F.19, Anexo F.

Os resultados da análise estatística são apresentados da Figura 5.24 à Figura 5.31 e da Tabela 5.18 à Tabela 5.20, que se seguem.

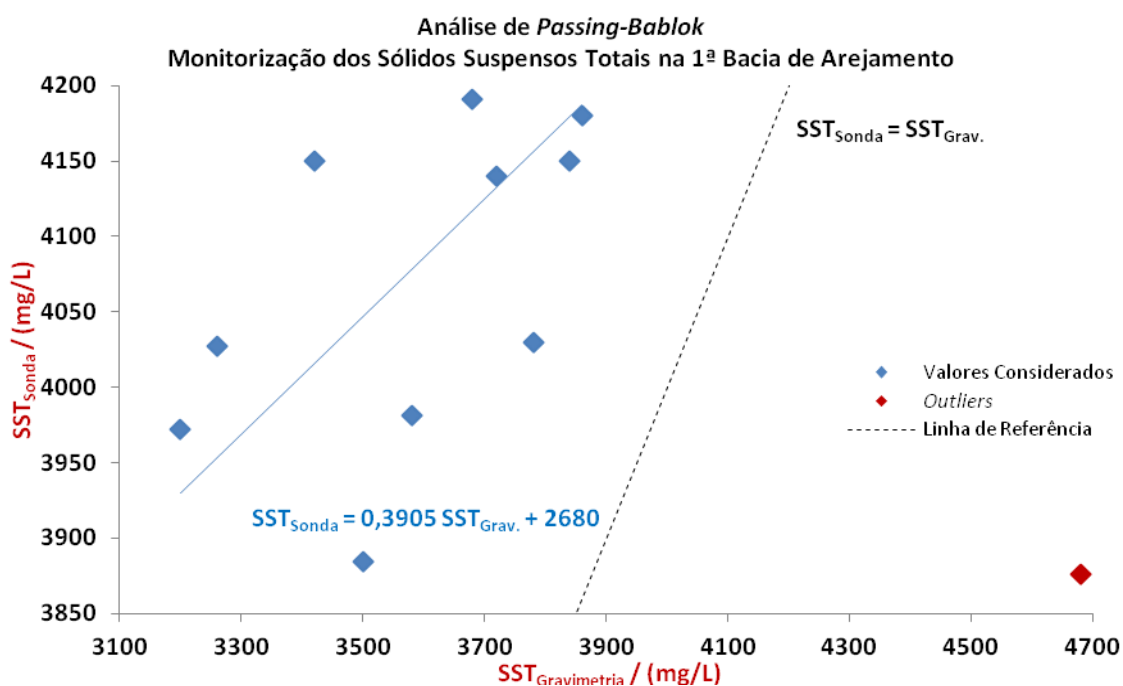


Figura 5.24 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

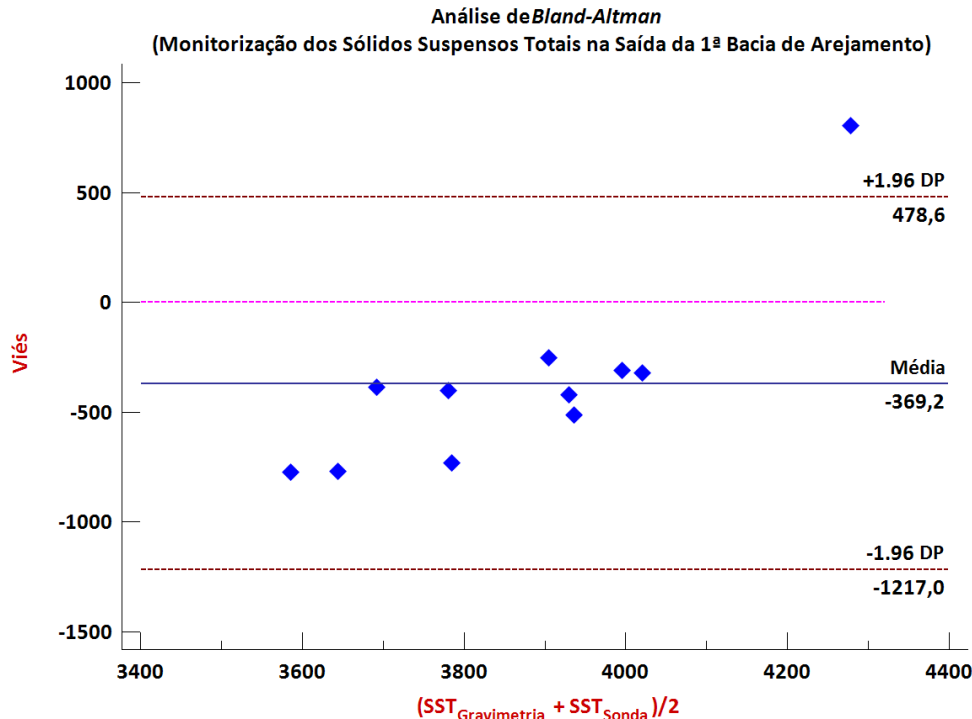


Figura 5.25 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 1ª bacia de arejamento, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.18 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.24 e na Figura 5.25.

Teste/Valor	Resultados
n	11
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Gravimetria (P=0,5026) Normalidade aceite Sonda (P=0,5557)
GESD	1 outlier (9,1 % de rejeição)
Coeficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,5900$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	entre 0,08333 e 1,164
IC Ord. Origem (95 %)	entre -186,8 e 3793
DPR	95,22
IC DPR (95 %)	entre -186,6 e 186,6
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,2800)
PRESS r^2	-4,511
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P=0,2269)
Coeficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7090$
Teste <i>t</i>	P = 0,01780

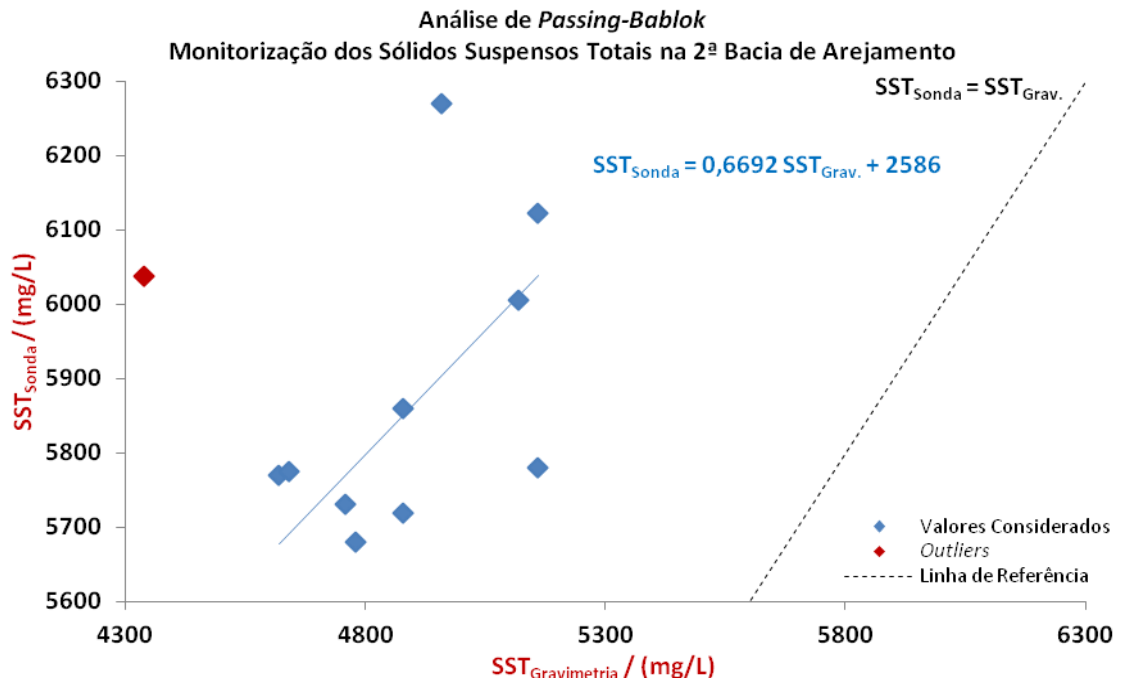


Figura 5.26 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

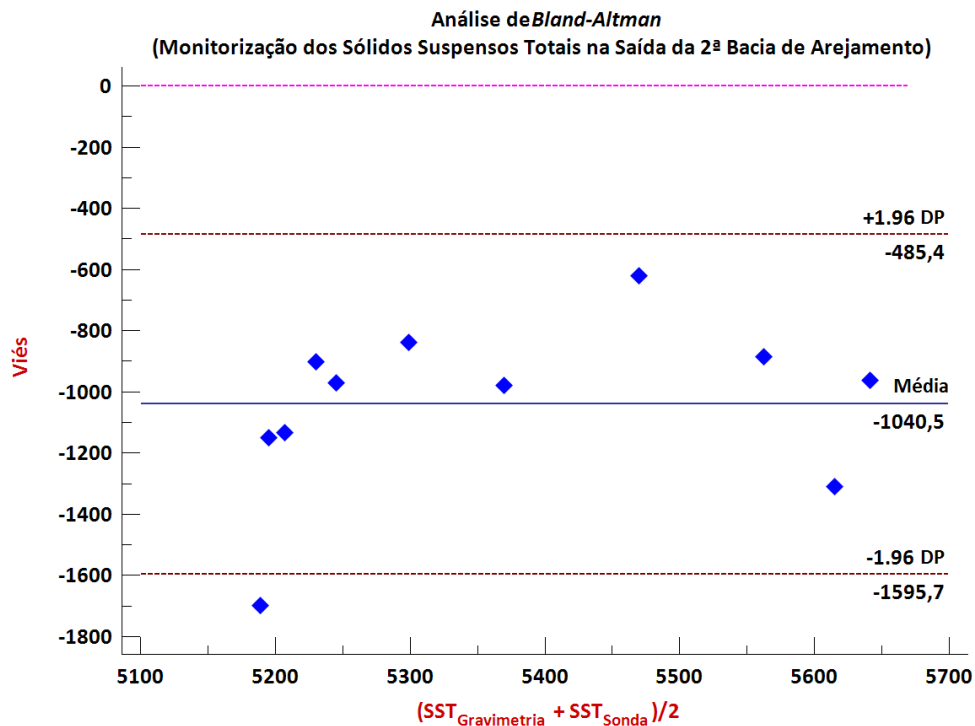


Figura 5.27 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 2ª bacia de arejamento, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.19 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.26 e na Figura 5.27.

Teste/Valor	Resultados
n	11
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite Gravimetria (P=0,9845) Normalidade aceite Sonda (P=0,4200)
GESD	1 outlier (9,1 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de Pearson	$\rho = 0,6160$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	entre 0,1250 e 1,790
IC Ord. Origem (95 %)	entre -2876 e 5193
DPR	147,8
IC DPR (95 %)	entre -289,7 e 289,7
Cusum	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,7700)
PRESS r^2	-25,72
Análise <i>Bland-Altman</i>	
Kolmogorov-Smirnov	Normalidade aceite (P = 0,5911)
Coefficiente de Correlação de Pearson	$\rho = 0,4180$
Teste t	P < 0,0001000

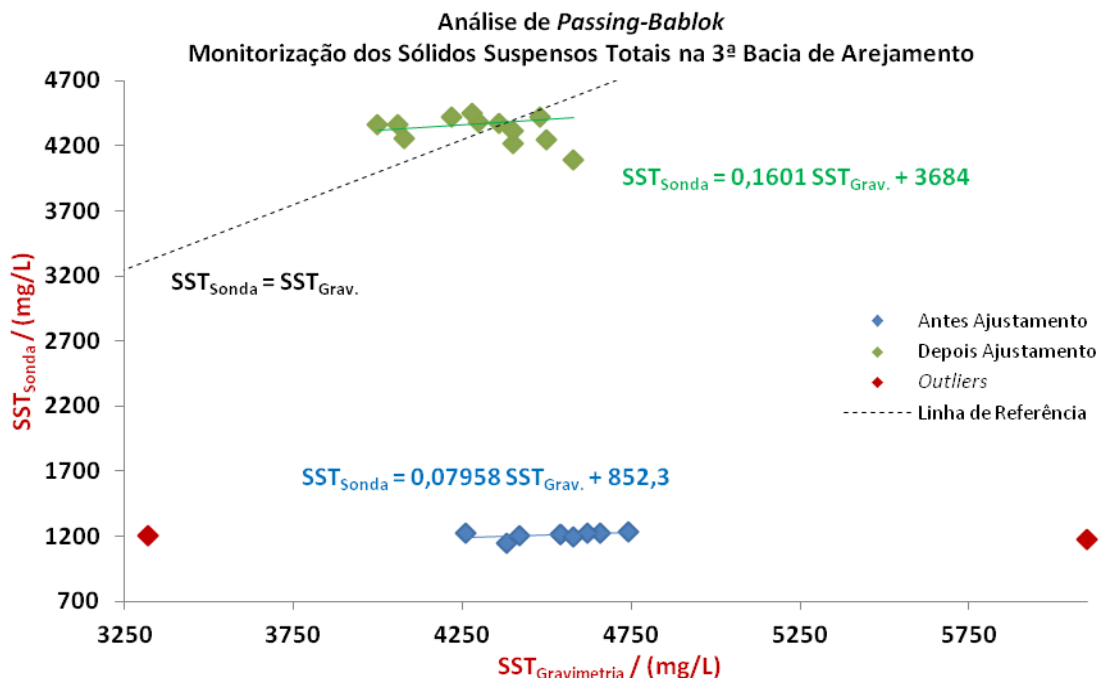


Figura 5.28 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

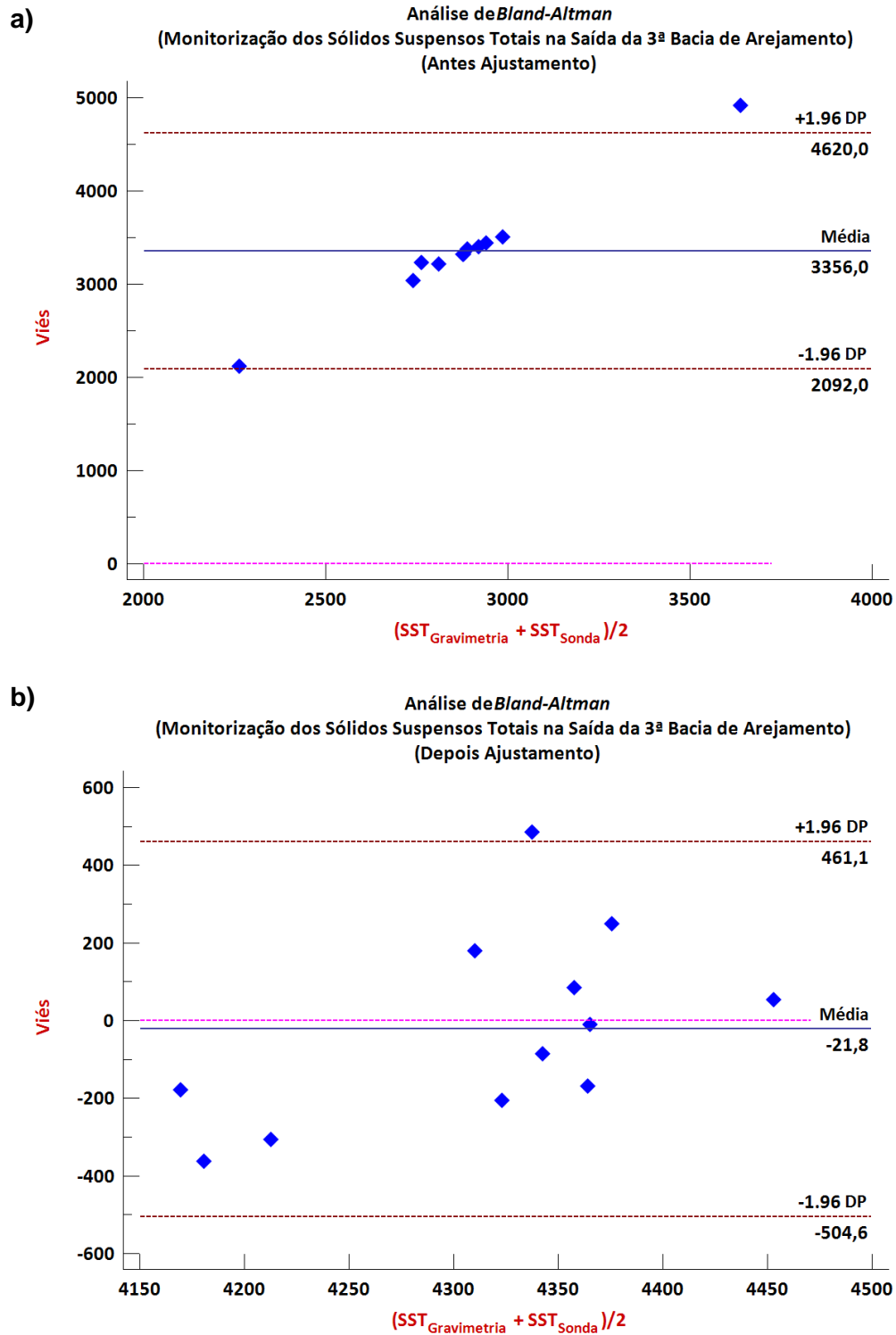


Figura 5.29 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 3ª bacia de arejamento, pela análise de *Bland-Altman*, **a)** antes do ajustamento e **b)** depois do ajustamento.

Tabela 5.20 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.28 e na Figura 5.29.

Teste/Valor	Resultados Antes Ajustamento	Resultados Depois Ajustamento
n	11	12
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Gravimetria (P=0,2340)	Normalidade aceite para Gravimetria (P=0,9648)
GESD	Normalidade aceite Sonda (P=0,5925)	Normalidade aceite Sonda (P=0,5936)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	2 outliers (18,2 % de rejeição) $\rho = 0,5360$	0 outlier (0 % de rejeição) $\rho = -0,3750$
Análise <i>Passing-Bablok</i>		
IC Declive (95 %)	entre 0,000 e 0,2700	entre -0,2500 e 1,388
IC Ord. Origem (95 %)	entre -27,40 e 1217	entre -1630 e 5398
DPR	147,8	133,0
IC DPR (95 %)	entre -49,23 e 49,23	entre -260,7 e 260,7
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 1,000)	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,1100)
PRESS r^2	-68,56	0,3203
Análise <i>Bland-Altman</i>		
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,1840)	Normalidade aceite (P = 0,9590)
Coef. Corr. <i>Pearson</i>	$\rho = 0,9820$	$\rho = 0,5450$
Teste t	P < 0,0001000	P = 0,7654

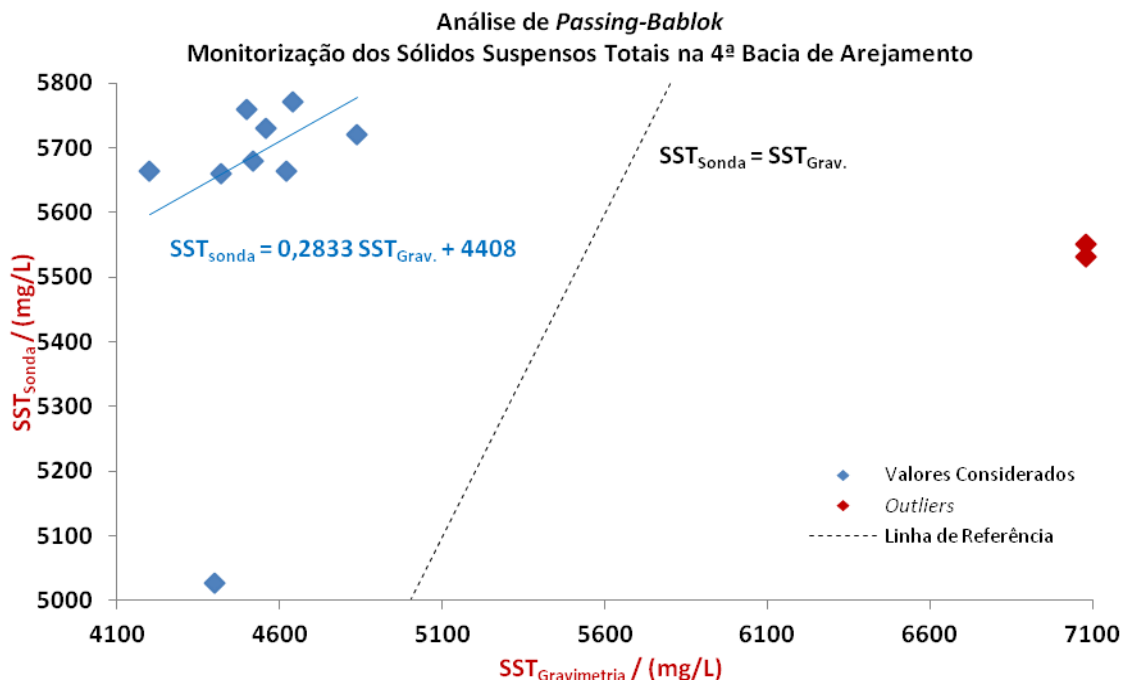


Figura 5.30 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de *Passing-Bablok*.

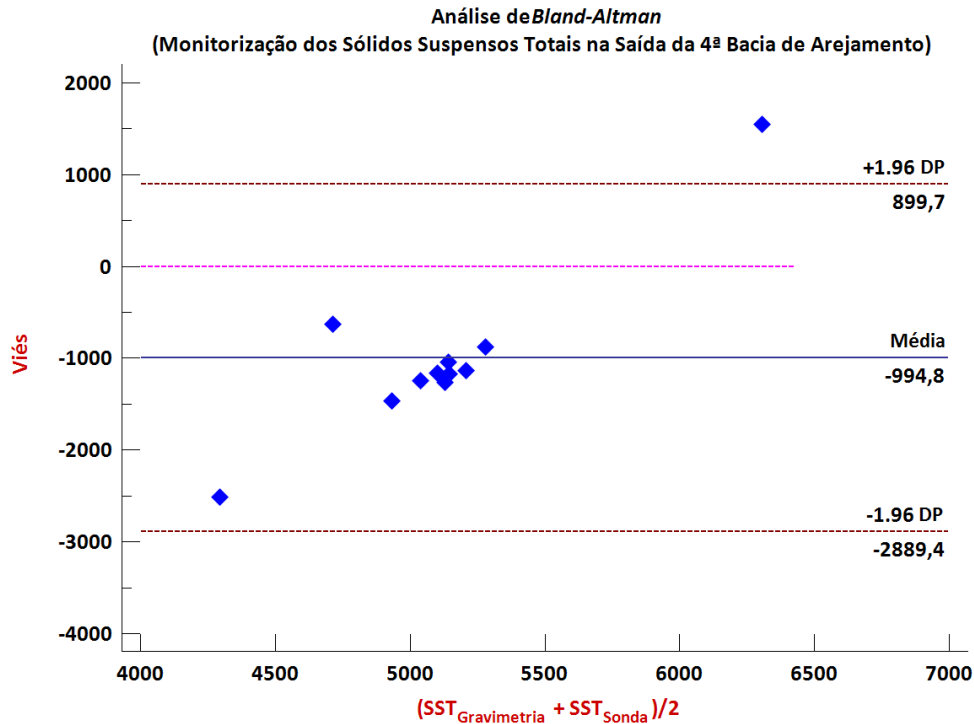


Figura 5.31 Comparação entre os valores de SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos na saída da 4ª bacia de arejamento, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.21 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.30 e na Figura 5.31.

Teste/Valor	Resultados
n	11
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Gravimetria (P=0,1782) Normalidade aceite Sonda (P=0,1893)
GESD	2 outliers (18,2 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,6030$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	entre 0,02500 e 3,100
IC Ord. Origem (95 %)	entre -8406 e 5567
DPR	233,5
IC DPR (95 %)	entre -457,7 e 457,7
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 1,000)
PRESS r^2	-6,154
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,3399)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,5910$
Teste t	P < 0,006600

Os coeficientes de correlação de *Pearson* obtidos para as sondas integradas na 1^a, 2^a e 4^a bacias de arejamento (Tabela 5.18, Tabela 5.19, Tabela 5.21) permitem concluir que os resultados experimentais apresentam uma associação moderada, ou seja, inferior a 0,9. Para a sonda integrada na 3^a bacia de arejamento a associação dos resultados piorou depois do ajustamento (Tabela 5.20). Para as sondas integradas na 1^a, 2^a e 4^a bacia de arejamento, os intervalos de confiança dos declives e das ordenadas na origem das retas de regressão de *Passing-Bablok* (Figura 5.24, Figura 5.26, Figura 5.30) contêm respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente não existem erros sistemáticos constantes e proporcionais significativos entre a sonda e o método de referência. Ainda assim, a inspeção visual das figuras revela diferenças nos declives das retas de *Passing-Bablok* relativamente à reta de referência, assim como a dispersão dos resultados em torno das retas, confirmada, aliás, pela grande amplitude dos intervalos de confiança dos respetivos desvios padrão residuais. Para a sonda integrada na 3^a bacia de arejamento, o ajustamento atribuiu significância ao declive, mas aumentou, em contrapartida, a amplitude do desvio padrão residual. A análise da Figura 5.28 permite concluir que o ajustamento aproximou as medições da sonda à reta de referência. Os valores dos PRESS r^2 revelam um fraco desempenho preditivo (PRESS $r^2 = -4,511$, PRESS $r^2 = -25,72$, PRESS $r^2 = 0,3203$ e PRESS $r^2 = -6,154$, para a 1^a, 2^a, 3^a e 4^a bacias de arejamento, respetivamente). O teste de *Cusum* mostra que as distribuições não se desviam significativamente da linearidade.

Para as sondas integradas na 1^a, 2^a e 4^a bacias de arejamento, as análises de *Bland-Altman* (Figura 5.25, Figura 5.27, Figura 5.31) mostram que os viés médios são estatisticamente significativos (Tabela 5.18, Tabela 5.19, Tabela 5.21). A distribuição espacial do viés em torno da média (e entre os limites) parece aumentar com a média das concentrações, dando indicações da presença de interferências na matriz. Conclui-se, portanto, que os viés médios não são sistemáticos. Para a sonda integrada na 3^a bacia de arejamento, é possível verificar que o ajustamento não só tornou o viés estatisticamente não significativo, como também reduziu significativamente a relação inicialmente existente (Figura 5.29, Tabela 5.20).

Conclui-se, portanto, que as sondas e a gravimetria não são estatisticamente concordantes.

Tomando como exemplo a análise estatística da 3^a bacia de arejamento, a principal constatação retirada é que o ajustamento parece reduzir de forma significativa o viés dos resultados. As sondas requerem, portanto, ajustamentos frequentes para compensar os desvios introduzidos nas suas leituras. O ajustamento parece, no entanto, não ter qualquer influência sobre os erros sistemáticos. Para tentar perceber a origem destes erros podem

considerar-se alguns aspetos encontrados na literatura. Um primeiro aspeto relaciona-se com a faixa de concentrações analisada. Segundo as especificações do fornecedor, a gama de trabalho das sondas situa-se entre os 0,001 mg/L e os 500000 mg/L [38]. A literatura [48] indica, contudo, que a técnica apresenta resultados satisfatórios para faixas de concentrações situadas entre os 0 mg/L e os 100 mg/L ou para faixas de concentrações muito elevadas se a absorvância for muito elevada. Uma vez que a faixa de concentrações analisada compreendeu os ≈ 3000 e os ≈ 5000 mg/L, será, portanto, necessário avaliar até que ponto os resultados foram influenciados pela absorvância das amostras, e, de igual forma, avaliar o porquê da concentração influenciar o viés das leituras (análises de *Bland-Altman*). Um segundo aspeto relaciona-se com uma das principais fontes de interferências do método, as bolhas de ar [49]. Importa referir que as leituras e as amostras foram colhidas com as turbinas em funcionamento. Também neste caso será necessário avaliar até que ponto o arejamento pode ter influenciado, ou não, as leituras das sondas.

Por estarem integradas em locais com elevada atividade biológica, tanto estas sondas como os sensores HACH LANGE LDO estão particularmente sujeitas(os) ao desenvolvimento de *biofouling*. Supõe-se, portanto, que as suas leituras também possam ter sido afetadas por este fator.

5.7.6. S::CAN spectro::lyser™ III

Os resultados dos parâmetros monitorizados pela S::CAN spectro::lyser™ III no efluente final são a seguir apresentados.

5.7.6.1. Monitorização dos Nitratos (NO₃-N) no Efluente Final

Os resultados da monitorização dos NO₃-N, entre 09 e 28 de julho de 2014, são apresentados na Tabela 5.20, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.32, na Figura 5.33 e na Tabela 5.22, que se seguem.

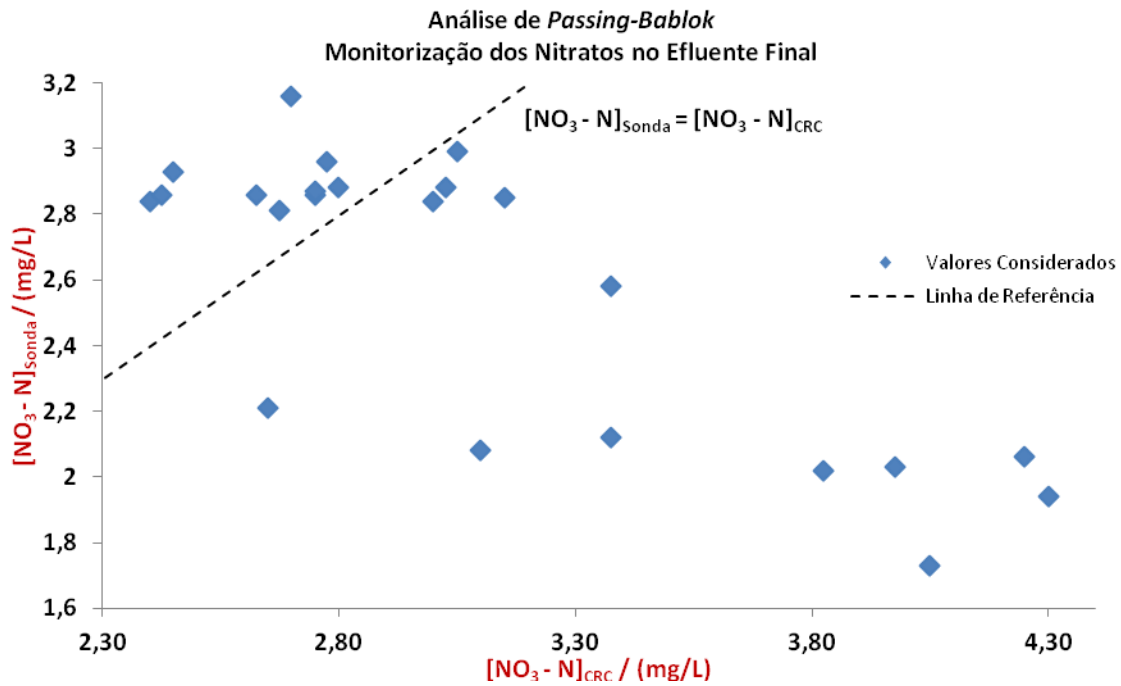


Figura 5.32 Comparação entre os valores de $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L) da sonda e do método colorimétrico da redução do cádmio medidos no efluente final, pela análise de *Passing-Bablok*.

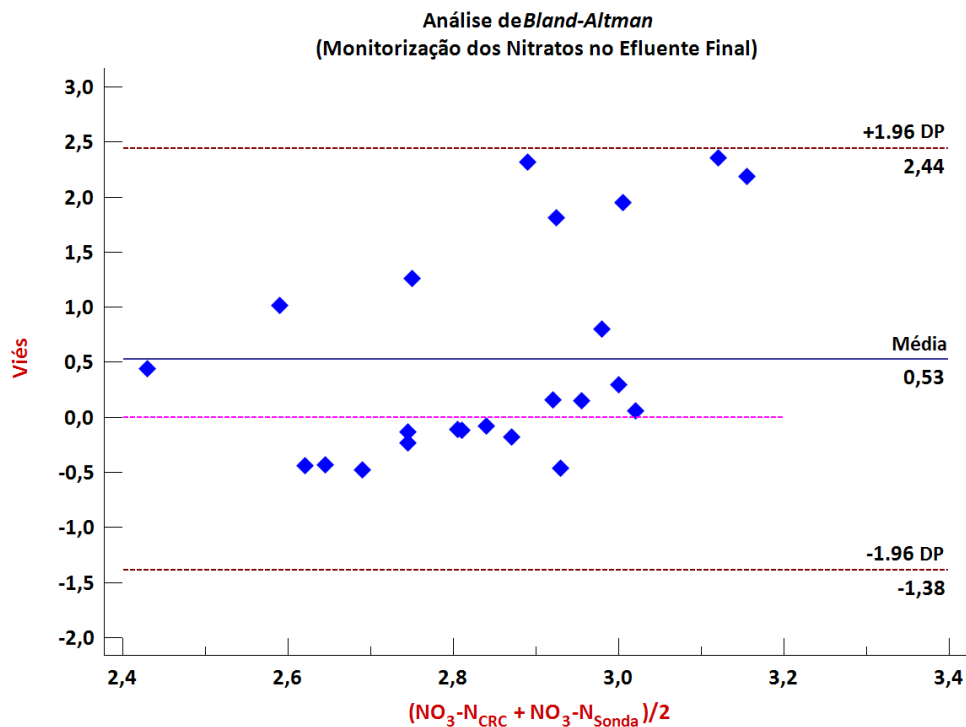


Figura 5.33 Comparação entre os valores de $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L) da sonda e do método colorimétrico da redução do cádmio medidos no efluente final, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.22 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.32 e na Figura 5.33.

Teste/Valor	Resultados
n	23
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Mét. Col. Red. Cádmio (P=0,4237) Normalidade rejeitada Sonda (P=0,01850)
GESD	0 outliers (0 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = -0,6190$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	
IC Ord. Origem (95 %)	
DPR	
IC DPR (95 %)	
<i>Cusum</i>	
PRESS r^2	
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,2251)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,4840$
Teste <i>t</i>	P < 0,01640

O coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.22) permite concluir que os resultados experimentais apresentam uma fraca associação. Consequentemente, não foi possível realizar a análise de *Passing-Bablok* (Figura 5.32). A inspeção visual da Figura 5.32 permite verificar uma elevada dispersão ao longo da faixa de concentrações analisada.

A análise de *Bland-Altman* (Figura 5.33) mostra que o viés médio é estatisticamente significativo (Tabela 5.22). A correlação é baixa e a distribuição espacial do viés em torno da média (e entre os limites) parece assumir um comportamento heterogéneo. Conclui-se, portanto, que o viés não é sistemático.

5.7.6.2. Monitorização dos Carência Química de Oxigénio (CQO) no Efluente Final

Os resultados da monitorização da CQO, entre 29 de agosto e 02 de setembro de 2014, são apresentados na Tabela F.22, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.34, na Figura 5.35 e na Tabela 5.23, que se seguem.

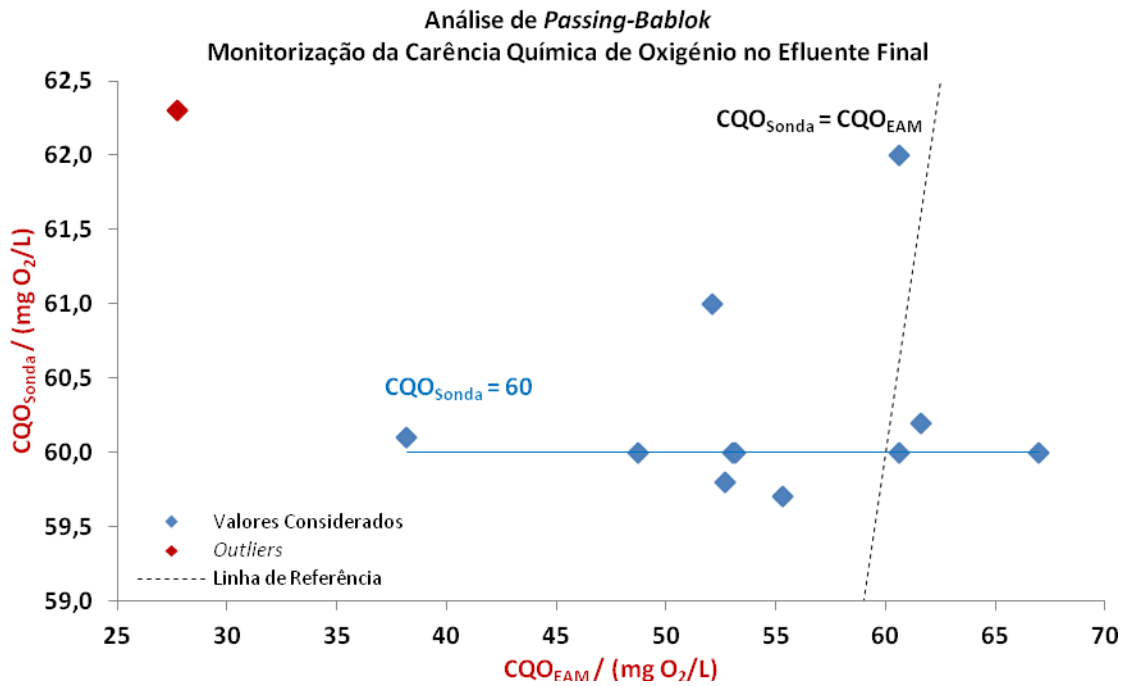


Figura 5.34 Comparação entre os valores de CQO ($mg O_2/L$) da sonda e da espectrofotometria de absorção molecular medidos no efluente final, pela análise de *Passing-Bablok*.

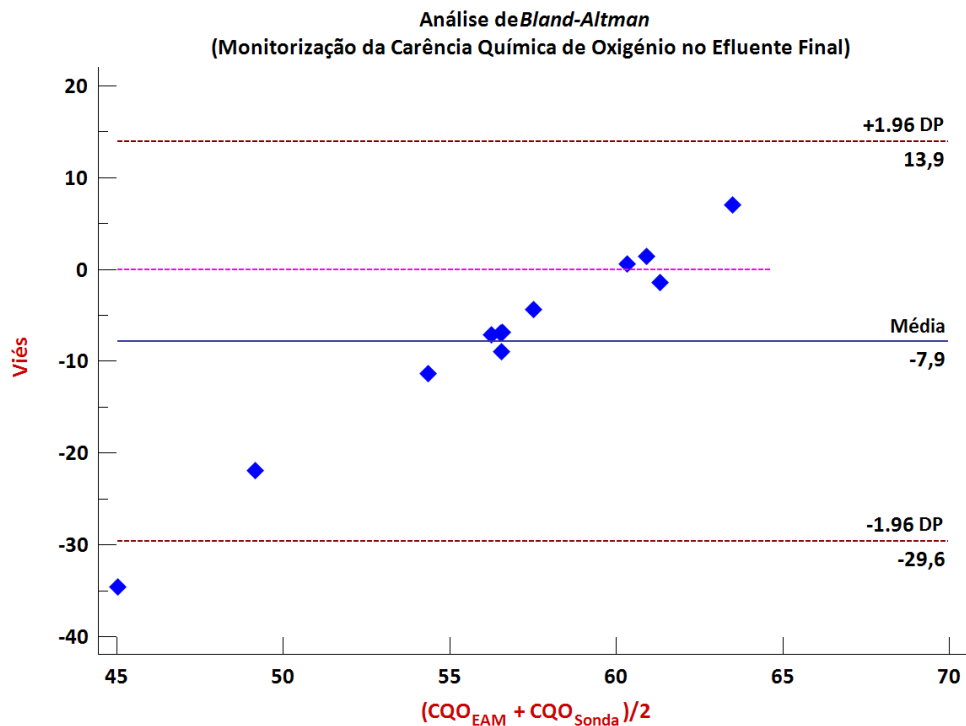


Figura 5.35 Comparação entre os valores de CQO ($mg O_2/L$) da sonda e da espectrofotometria de absorção molecular medidos no efluente final, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.23 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.34 e na Figura 5.35.

Teste/Valor	Resultados
n	12
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite EAM (P=0,4797) Normalidade aceite Sonda (P=0,07810)
GESD	1 <i>outlier</i> (8,3 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,02870$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	entre -0,009524 e 0,08471
IC Ord. Origem (95 %)	entre 55,50 e 60,51
DPR	0,7587
IC DPR (95 %)	entre -1,487 e 1,487
<i>Cusum</i>	sem desvio significativo da linearidade (P = 0,8400)
PRESS r^2	-24,62
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,5957)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,9580$
Teste <i>t</i>	P = 0,03240

O coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.23) permite concluir que os resultados experimentais apresentam uma fraca associação. Os intervalos de confiança do declive e da ordenada na origem da reta de *Passing-Bablok* (Figura 5.34) da monitorização da CQO não contêm, respetivamente, os valores 1 e 0, significando que estatisticamente existem erros sistemáticos constantes e proporcionais entre a sonda e o método de referência. De facto, a inspeção visual da Figura 5.34 mostra que a reta é paralela ao eixo dos xx. Verifica-se, além disso, uma significativa dispersão dos resultados, confirmada, quer pela amplitude do intervalo de confiança do desvio padrão residual, quer pelo mau desempenho preditivo (PRESS $r^2 = -24,62$). O teste de *Cusum* mostra que a distribuição não se desvia significativamente da linearidade.

A análise de *Bland-Altman* (Figura 5.35) mostra que o viés médio é estatisticamente significativo (Tabela 5.23). A distribuição espacial do viés em torno da média (e entre os limites) mostra uma forte correlação com a média das concentrações: o viés aumenta à medida que a média aumenta, e vice-versa. Conclui-se, portanto, que o viés não é sistemático.

5.7.6.3. Monitorização dos Carência Bioquímica de Oxigénio (BQO) no Efluente Final

Os resultados da monitorização da CBO, entre 29 de agosto e 02 de setembro de 2014, são apresentados na Tabela F.24, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.36, Figura 5.37 e na Tabela 5.24, que se seguem.

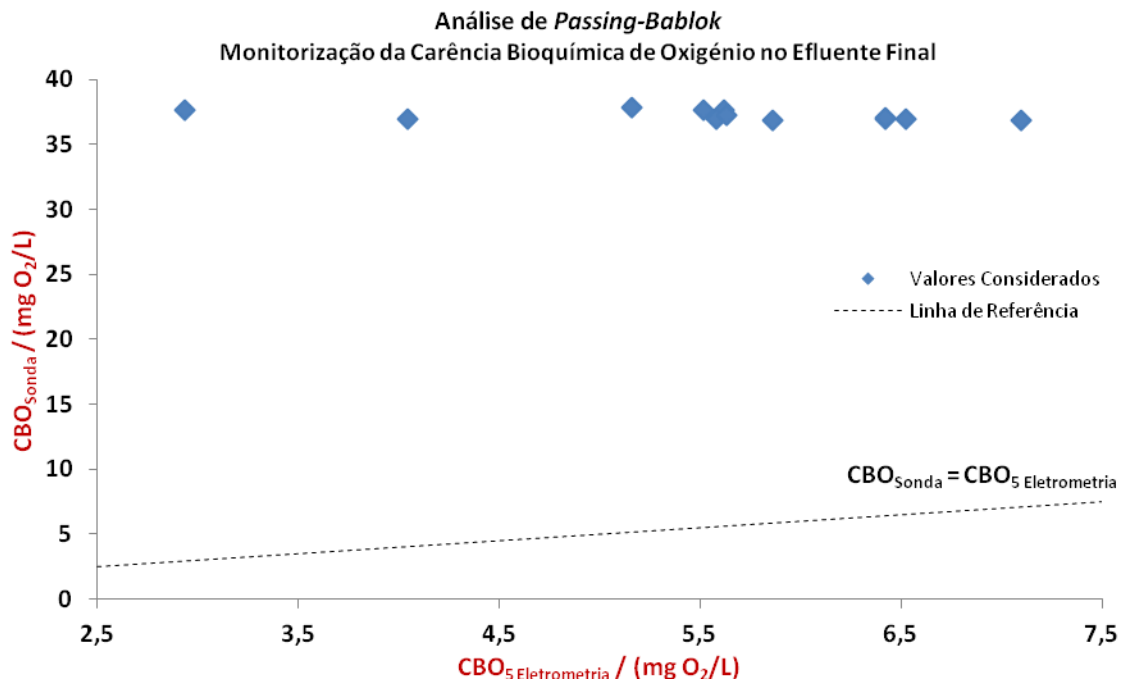


Figura 5.36 Comparação entre os valores de CBO (mg O₂/L) da sonda e da eletrometria medidos no efluente final, pela análise de *Passing-Bablok*.

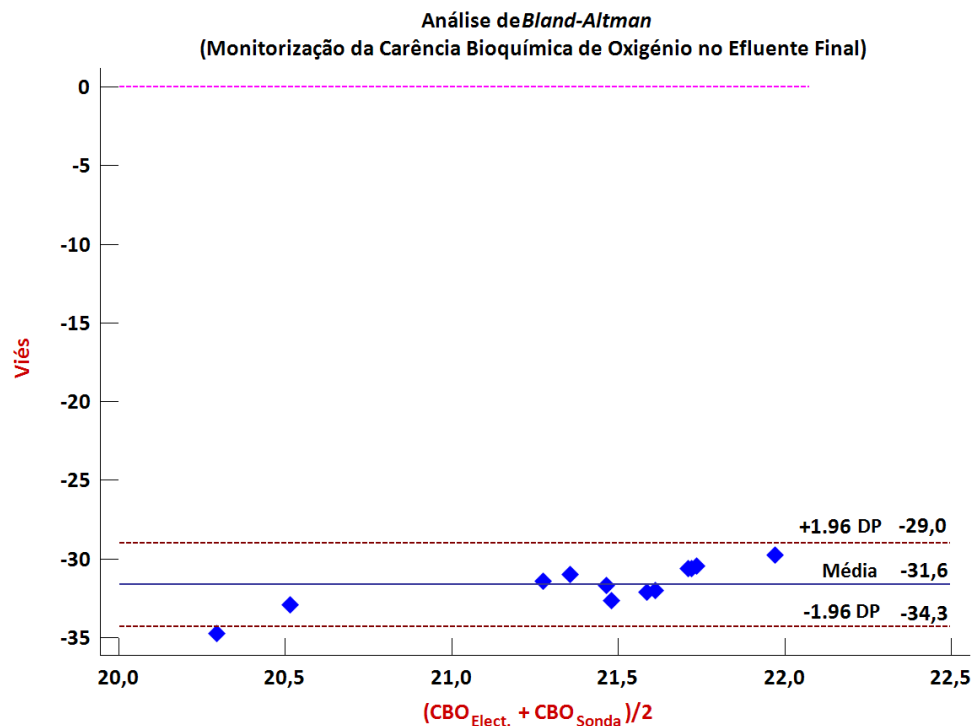


Figura 5.37 Comparação entre os valores de CBO (mg O₂/L) da sonda e da eletrometria medidos no efluente final, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.24 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.36 e na Figura 5.37.

Teste/Valor	Resultados
n	12
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Eletrometria (P = 0,4767) Normalidade aceite Sonda (P = 0,2146)
GESD	0 outliers (0 % de rejeição)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = -0,6600$
Análise <i>Passing-Bablok</i>	
IC Declive (95 %)	
IC Ord. Origem (95 %)	
DPR	
IC DPR (95 %)	
<i>Cusum</i>	
PRESS r^2	
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,9937)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 0,7930$
Teste <i>t</i>	P < 0,0001000

O coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.24) permite concluir que os resultados experimentais apresentam uma fraca associação. Consequentemente, não foi possível realizar a análise de *Passing-Bablok* (Figura 5.36). A inspeção visual da Figura 5.36 permite verificar que os resultados são paralelos ao eixo dos *xx*.

A análise de *Bland-Altman* (Figura 5.36) mostra que o viés médio é estatisticamente significativo (Tabela 5.24). A distribuição espacial do viés em torno da média (e entre os limites) mostra uma forte correlação com a média das concentrações: o viés aumenta à medida que a média aumenta, e vice-versa. Conclui-se, portanto, que o viés não é sistemático.

5.7.6.4. Monitorização dos Sólidos Suspensos Totais (SST) no Efluente Final

Os resultados da monitorização dos SST, entre 29 de agosto e 02 de setembro de 2014, são apresentados na Tabela F.21, Anexo F. Os resultados da análise estatística são apresentados na Figura 5.38, na Figura 5.39 e na Tabela 5.25, que se seguem.

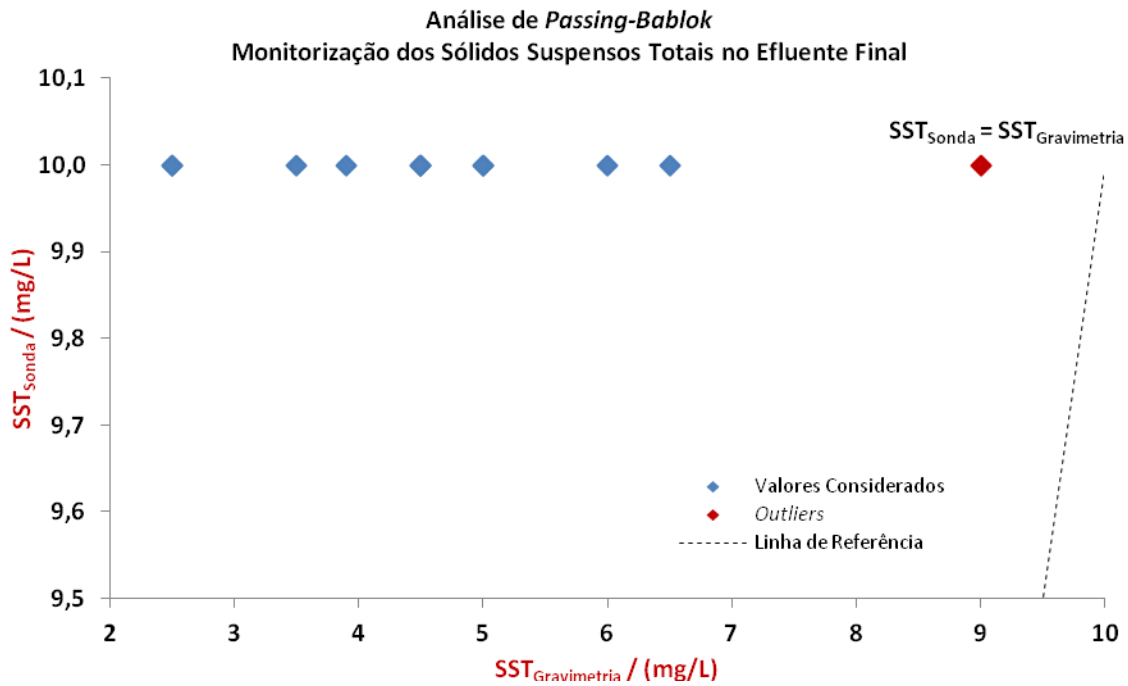


Figura 5.38 Comparação entre os valores dos SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos no efluente final, pela análise de *Passing-Bablok*.

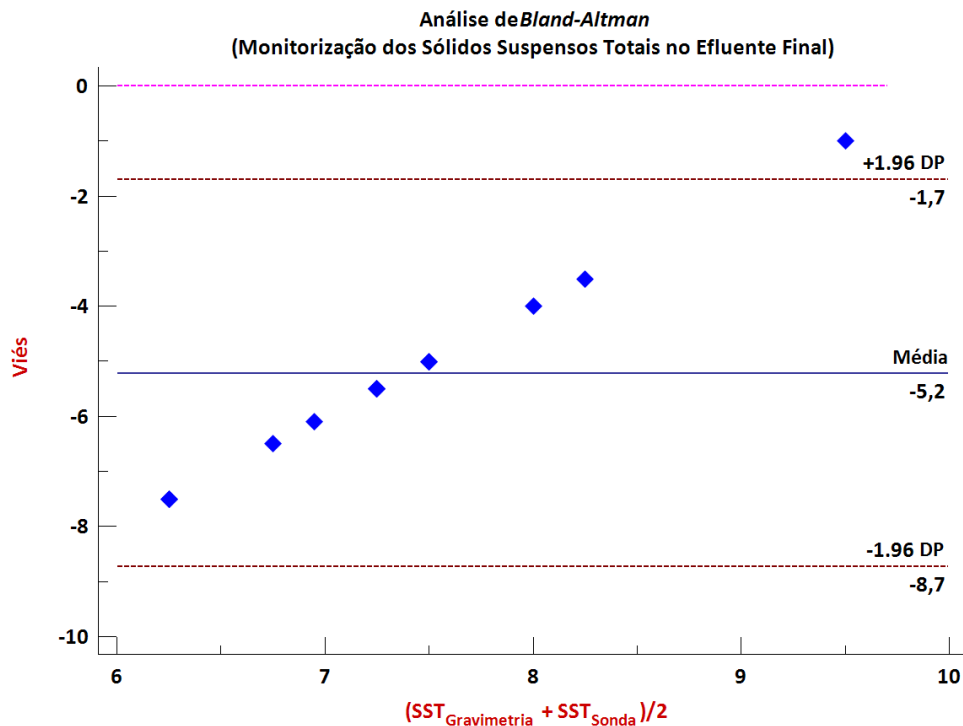


Figura 5.39 Comparação entre os valores dos SST (mg/L) da sonda e da gravimetria medidos no efluente final, pela análise de *Bland-Altman*.

Tabela 5.25 – Resultados relativos às análises de *Passing-Bablok* e *Bland-Altman* apresentadas, respetivamente, na Figura 5.38 e na Figura 5.39.

Teste/Valor	Resultados
n	12
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite Gravimetria (P = 0,6606)
GESD	Normalidade aceite Sonda (P = 0)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	1 <i>outlier</i> (8,3 % de rejeição)
Análise <i>Passing-Bablok</i>	$\rho = 0$
IC Declive (95 %)	
IC Ord. Origem (95 %)	
DPR	
IC DPR (95 %)	
<i>Cusum</i>	
PRESS r^2	
Análise <i>Bland-Altman</i>	
<i>Kolmogorov-Smirnov</i>	Normalidade aceite (P = 0,6606)
Coefficiente de Correlação de <i>Pearson</i>	$\rho = 1,000$
Teste <i>t</i>	P < 0,0001000

O coeficiente de correlação de *Pearson* (Tabela 5.25) permite concluir que os resultados experimentais apresentam uma fraca associação. Consequentemente, não foi possível realizar a análise de *Passing-Bablok* (Figura 5.38). A inspeção visual da Figura 5.38 permite verificar que os resultados são paralelos ao eixo dos xx.

A análise de *Bland-Altman* (Figura 5.39) mostra que o viés médio é estatisticamente significativo (Tabela 5.25). A distribuição espacial do viés em torno da média (e entre os limites) mostra uma forte correlação com a média das concentrações: o viés aumenta à medida que a média aumenta, e vice-versa. Conclui-se, portanto, que o viés não é sistemático.

A análise estatística mostrou que a S::CAN *spectro::lyser*TM III integrada no efluente final não é estatisticamente equivalente ao método colorimétrico da redução do cádmio, à espectrofotometria de absorção molecular, à eletrometria e à gravimetria, no estudo, respetivamente, dos NO₃-N, da CQO, da CBO e dos SST.

O método utilizado pela sonda não é direto e como tal está dependente dos efeitos da matriz, o que pode levar à introdução de erros nas medições se ocorrerem alterações substanciais na matriz. Segundo o manual da S::CAN *spectro::lyser*TM III [39], a sonda está equipada com uma calibração global que reúne informações estatísticas de centenas de aplicações reais (águas residuais municipais, águas de rios, águas de consumo), a partir das quais o seu *software* interpreta o espectro e produz a série temporal das medições. Trata-se, portanto, de uma configuração padrão e, como tal, deve ser adaptada à especificidade das características das águas residuais tratadas pela ETAR de Rabada através de uma calibração local. É necessário ter em atenção que a matriz do efluente varia

ao longo do tempo, podendo a calibração local não se ajustar a todos os períodos. Como tal, contrariamente ao que o manual refere, uma calibração poderá não ser suficiente. Além da calibração, outros aspetos deverão ser considerados, tais como, o *fouling*, o ruído instrumental e a amplitude do intervalo de medição. A sonda possui um sistema de auto-limpeza de ar pressurizado, o que permite reduzir grandemente o risco de *fouling*. Ainda assim a operação de limpeza destas sondas deve ser considerada nas operações de manutenção, ainda que com menor frequência. Quanto ao ruído instrumental, se mesmo depois da calibração local se verificar um viés sistemático será possível utilizá-lo como fator de correção, a sonda será precisa mas não exata. Se o viés não for sistemático deverá contactar-se o fornecedor para uma avaliação mais aprofundada do desempenho da sonda. Relativamente ao intervalo de registo, a S::CAN *spectro::lyser*TM III está configurada para um intervalo de 5 min. Será necessário testar se o intervalo de registo é apropriado, que permita capturar uma taxa de variação ou a variabilidade das concentrações dos parâmetros adequada, sem resultar num excessivo consumo de energia ou rápida degradação da lâmpada da sonda. Uma vez que os resultados dos nitratos apresentaram comportamentos distintos dos restantes parâmetros, prevê-se que a calibração local não seja bem-sucedida para este parâmetro. A literatura [54] e o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* [29] referem, de facto, que o método está sujeito a interferências de substâncias orgânicas e inorgânicas que reduzem a transmitância da luz a comprimentos de onda similares aos dos nitratos. A determinação dos nitratos por espectrofotometria U.V. exige, portanto, a atenuação dos valores de absorvância das interferências presentes no efluente final da ETAR de Rabada. Se a calibração não for bem-sucedida, poderão adotar-se estratégias alternativas para reduzir os efeitos da matriz, como por exemplo, a integração de um equipamento de filtração antes da sonda, o que requer, no entanto, custos e operações de manutenção adicionais.

5.7.7. Principais Conclusões do Estudo de Viabilidade de Monitorização por Sensores/Sondas na ETAR de Rabada

A Tabela 5.26, que se segue, reúne as principais conclusões do estudo realizado, para cada um(a) dos(as) sensores/sondas estudados(as).

Tabela 5.26 – Principais resultados da análise estatística e (possíveis) causas associadas, para cada um dos(as) sensores/sondas estudados(as).

Ponto de Monitorização	Parâmetro	N.º	Sensor / Sonda	ρ	Análise <i>Passing-Bablok</i>		Análise <i>Bland-Altman</i>	PRESS r^2	Sensor/Sonda e Método de Referência Estatisticamente Concordantes?	(Possíveis) Causas	
					Erros Sistemáticos?						Métodos Concordantes?
					Proporcionais	Constantes					
Canais de Parshall (Tamisagem)	Entrada	1ª	HACH LANGE 3798 - S sc	Não Ok	Não	Não	----	Não Ok	Não	<ul style="list-style-type: none"> Condições hidráulicas impostas Tempo de resposta longo Efeitos da matriz Necessidade de calibração <i>Fouling</i> Erros de amostragem 	
		pH	2ª	HACH LANGE pH Sensor	Não Ok	Não	Não	----	Não Ok	Não	<ul style="list-style-type: none"> Condições hidráulicas impostas Tempo de resposta longo Efeitos da matriz Necessidade de calibração <i>Fouling</i> Erros de amostragem
	T	Ok			Não	Não	----	Ok	Sim	----	
Tanque de Neutralização	Saída	pH	3ª	ATI A15/72/75	Ok	Sim	Sim	----	Não OK	Não	<ul style="list-style-type: none"> Tempo de resposta longo Efeitos da matriz Necessidade de calibração <i>Fouling</i> Erros de amostragem
Bacias de Arejamento	Entrada	4ª	HACH LANGE LDO Sensor	Não Ok	Não	Não	----	Ok	Não	<ul style="list-style-type: none"> Cadência aplicada à bacia de arejamento Tempo de recuperação longo Necessidade de substituição das cápsulas Média de leituras inadequada <i>Biofouling</i> 	
		5ª		Não Ok	Não	Não	----	Não Ok	Não		
		6ª		Não Ok	Não	Não	----	Ok	Não		
		7ª		-----	-----	-----	-----	-----	-----		
	Meio	OD		8ª	Não Ok	Não	Não	----	Não Ok		Não
				9ª	Ok	Sim	Não	----	Não Ok		Não
				10ª	Não Ok	Sim	Não	----	Ok		Não
				11ª	-----	-----	-----	-----	-----		-----
	Saída	SST		12ª	Ok	Sim	Não	----	Ok		Não
				13ª	Ok	Sim	Não	----	Ok		Não
				14ª	Ok	Sim	Não	----	Não Ok		Não
				15ª	Não Ok	Sim	Não	----	Ok		Não
				16ª	Não Ok	Não	Não	Não	Não Ok		Não
				17ª	Não Ok	Não	Não	Não	Não Ok		Não
				18ª	Não Ok	Não	Não	Não	Não Ok		Não
19ª	Não Ok	Não	Não	Não	Não Ok	Não					
Efluente Final	SST	20ª	S::CAN spectro::lyser™ III	Não Ok			Não	Não Ok	Não	<ul style="list-style-type: none"> Efeitos da matriz / necessidade de uma calibração local Ruído instrumental Amplitude do intervalo de medição 	
				Não Ok			Não	Não Ok	Não		
				Não Ok	Sim	Sim	Não	Não Ok	Não		
				Não Ok			Não	Não Ok	Não		

Capítulo 6. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Os resultados da análise estatística e espectral da série temporal da CQO mostraram que a ETAR de Rabada deve fixar como frequência mínima de amostragem uma amostra por hora.

A análise no domínio do tempo revelou que as propriedades da série temporal permaneceram estáveis ao longo do tempo. A análise no domínio da frequência revelou, por sua vez, uma evidente variabilidade ao longo de todo o espectro, mesmo após o último pico significativo. Como tal, recomenda-se para um futuro estudo, reduzir o intervalo de amostragem e aumentar o período de análise de forma a obter um registo mais contínuo e informações mais precisas relativamente à evolução do parâmetro analisado. Por se ter revelado uma técnica rápida e simples, o estudo poderá ser alargado não só a outros parâmetros de qualidade, mas também a outras etapas do processo tirando partido, por exemplo, das séries temporais obtidas no SCADA, de forma regular.

No estudo de viabilidade da monitorização por sensores/sondas, os resultados da análise estatística mostraram que, à exceção da monitorização da temperatura pela HACH LANGE 3798-S sc, para os restantes parâmetros estudados os(as) sensores/sondas não são estatisticamente equivalentes aos métodos analíticos tradicionais e/ou instrumentação portátil utilizada.

As análises de *Passing-Bablok* e de *Bland-Altman* revelaram que os(as) sensores/sondas estão sujeitos(as) a desvios. Independentemente do princípio de medição utilizado, os resultados suportam a ideia de que a complexidade/variabilidade das águas residuais tratadas pela ETAR de Rabada é uma causa comum para os desvios observados. Tal constatação é suportada pelas referências encontradas na literatura, uma vez que não foram realizados quaisquer estudos comprovativos. Como tal, recomenda-se para um futuro estudo, a verificação da influência e extensão das interferências associadas a cada um dos métodos dos(as) sensores/sondas. Para correção dos erros sistemáticos constantes poderá utilizar-se a determinação em branco. Se o método não for adequado, poderão aplicar-se outros testes estatísticos. A análise de padrões de referência pode ser usada como um meio de deteção de erros constantes e proporcionais. A utilização de métodos independentes de análise (um deles deve ser padrão, de preferência) pode ser uma técnica de grande valor na deteção de erros sistemáticos, se não existirem disponíveis amostras de pureza e/ou composição conhecidas. A interferência do bicarbonato na monitorização dos nitratos pela

S::CAN *spectro::lyser*TM III, por exemplo, poderá ser avaliada através do método da adição padrão para determinação de erros sistemáticos. Independentemente do estudo realizado, será necessário ter em mente que os resultados obtidos resultarão certamente numa maior exatidão, maior precisão, e menores limites de deteção quando comparados com os resultados obtidos sob as condições ambientais reais, não ideais.

Os estudos do HACH LANGE *pHD Sensor*, da ATI A15/72/75 e das HACH LANGE *SOLITAX sc* mostraram que os desvios são compensados pelas operações de calibração e de ajustamento. Os resultados da S::CAN *spectro::lyser*TM III sugeriram, por sua vez, que a sonda requer uma calibração local de forma a adaptar os parâmetros monitorizados às concentrações do efluente final. Os resultados do sensor HACH LANGE *LDO* integrado no meio da 1ª bacia de arejamento sugeriram que a cápsula terá excedido a sua vida útil. Concluiu-se, portanto, que apesar dos custos associados, a instrumentação *in-line* deve ser alvo de manutenção regular de forma a garantir a fiabilidade das suas medições.

O estudo da monitorização da condutividade pela HACH LANGE *3798-S sc* e da monitorização do oxigénio dissolvido pelas HACH LANGE *LDO* permitiram concluir que as medições dos(as) sensores/sondas são, de igual forma, influenciadas pelas condições impostas. Variações bruscas nas características das matrizes influenciam os seus tempos de resposta, e, conseqüentemente, a exatidão das suas leituras. No caso da HACH LANGE *3798-S sc*, constatou-se tratar-se de um problema de integração no processo, pelo facto dos canais de *Parshall* submeterem esta e a HACH LANGE *pHD*, também aí integrada, a variações frequentes nas características da matriz. Recomenda-se, por isso, a reintegração da sonda num ponto do processo onde se verifique a homogeneização dos efluentes recebidos pela ETAR. Posteriormente à reintegração, recomenda-se a realização de um novo estudo de forma a avaliar se efetivamente a sonda e a eletrometria (25 °C) não são efetivamente equivalentes. No estudo dos HACH LANGE *LDO*, por sua vez, observou-se que os sensores são afetados pelas cadências aplicadas às bacias de arejamento. Cadências que submetem as sondas a períodos de arejamento e agitação contínuos favorecem a precisão das medições, contrariamente, cadências que submetem as sondas a períodos de arejamento e agitação descontínuos favorecem a dispersão dos resultados. Também para estes sensores trata-se de um problema de integração no processo, agravado pelo facto do princípio de medição dos sensores, a luminescência, apresentar um longo tempo de recuperação.

Pelo facto do medidor portátil utilizado no estudo dos HACH LANGE *LDO* possuir o mesmo princípio de medição, existe a possibilidade de algum fator comum (desconhecido) ter interferido de igual forma nas medições realizadas, e, como tal, ter posto em causa a confiabilidade do estudo realizado. Assim sendo, recomenda-se para um futuro estudo a

utilização de instrumentação com um princípio de método consideravelmente diferente e, de igual forma, aprovado pela *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* [29], como por exemplo, um sensor eletroquímico baseado na célula de *Clark*.

Para estes mesmos sensores, constatou-se ainda que a escolha do intervalo de leituras afeta a comparabilidade entre as suas leituras e os valores de referência: pequenas amplitudes melhoram a comparabilidade das leituras, e vice-versa. Não foi avaliado, contudo, até que ponto a alteração do parâmetro implica custos de manutenção acrescidos. Recomenda-se, como tal, para um futuro estudo avaliar, para estes e para os(as) restantes sensores/sondas, o impacto económico que a alteração do parâmetro tem nos custos de manutenção.

Para dar continuidade ao estudo realizado, recomenda-se o conceito proposto por *Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer* [62], que se baseia na análise de medições de referência e as correspondentes medições da instrumentação obtidas a partir do sistema SCADA, que toma em consideração os tempos de resposta da cadeia de monitorização. O referido conceito é apresentado no Anexo O.

Referências Bibliográficas

- [1] Science et Vie – Hors-série n. ° 211. *Menaces sur léau*. Paris. (Junho 2000).
- [2] Scott, M. - "*Methodologies for wastewater quality monitoring, Nîmes, October '98 Cost of Ownership of on-line instrumentation*". *Talanta* 50. (1999) p. 725-728.
- [3] Jacobsen, B.N. - "*Compliance assessment for the 91/271/EEC directive and end-user's view on potentials for further on-line monitoring and control at wastewater treatment plants*", *Talanta* 50(4). (1999) p. 717-723.
- [4] Pouet, M-F, Thomas, O., Jacobsen, B.N., Lynggaard-Jensen, A. and Quevauviller, P. - "*Conclusions of the workshop on methodologies for wastewater quality monitoring*", *Talanta* 50(4). (1999) p. 759-762.
- [5] Souza H., Derisio J. - *Guia Técnico de Coleta de Amostras de Água*, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 18ª ed. São Paulo, Brasil. (1997) p. 1.
- [6] EPA - *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater*, United States Environment Protection Agency. (Setembro, 1962) EPA-600/4-82-029. p. 19 – 36, 105 – 179, [Consultado em: 24/02/2014]. Disponível na internet URL: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30000QSA.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981+Thru+1985&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&To cRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQ FieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A\zyfiles\Index%20Data\81thru85\Tx t\00000001\30000QSA.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h |-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i4 25&Display=p|f&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc =Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>
- [7] Lourenço, N.D., Chaves, C. L., Menezes, J. C., Novais, J. M., Pinheiro, H., Diniz D. - *A espectroscopia ultravioleta-visível na prevenção de descargas não-conformes de águas residuais industriais*. Engenharia Química - Indústria, Ciência e Tecnologia. Vol. 4. (2006) p. 56eq-62eq.
- [8] Comissão da Qualidade - *Manual de Gestão do Sistema Integrado de Qualidade e Ambiente da Tratave S. A.* 21ª ed. (Setembro 2013) p. 4 – 10, 39 – 40.
- [9] TRATAVE – *Tratamento de Águas Residuais do Ave*, S. A., [Consultado em 28/02/2014] Disponível na internet URL: <http://www.tratave.pt/main.html>
- [10] ISO 15839 - *Water quality – On line sensors/analysing equipment for water: specifications and performance tests*. (2003).

- [11] Olsson, G., Nielsen, M.K., Yuan, Z., Lynggaard-Jensen, A. and Steyer, J. P. - *Instrumentation, Control and Automation in Wastewater Systems*. IWA. London, USA. (2005) p. 29.
- [12] *The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 5, Part O (2005) p. 248,255–256.
- [13] Brito, A. G. - *Tratamento de Águas Residuais, Volume 1*. (2004) Elementos de apoio ao ensino da disciplina de Poluição: Licenciatura em Engenharia Biológica, ramo Tecnologia Química e Alimentar, U.M., Braga, p. 10 – 11, 14 – 17, 41, 43, 84.
- [14] APEMETA – Associação Portuguesa de Empresas de Tecnologias Ambientais - *Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Industriais*. Manual de Formação. Porto. (26 de Setembro a 14 de Outubro, 2011).
- [15] Muttamara, S. - *Wastewater characteristics. Resour. Conserv. Recycl.* (1996) p. 16, 145 –159.
- [16] Metcalf and Eddy - *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4^a ed. McGraw Hill, Boston. (2003).
- [17] Quevauviller P., Thomas O., Van der Beken A. - *Wastewater Quality Monitoring and Treatment*. Water Quality Measurements Series. John Wiley & Sons, Ltd. England. (2006) p. 2 – 8, 23 – 31.
- [18] Sophonsiri, C. and Morgenroth, E. - *Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial and agricultural wastewaters, Chemosphere*. (2004) p. 55, 691–703.
- [19] Silva, C., Silva, S., *TRATAVE Notícia*, Trimestral, N.º 28. (Setembro 2011). [Consultado em 07/03/2014] Disponível na internet URL:
http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.tratave.pt%2FConteudos%2Fboletim.pdf&ei=cQUaU9fKFoKUhQf98IDoCA&usg=AFQjCNEcz7sgbSS_TjXKGHikgelqyw1ciQ&bvm=bv.62578216,d.bGQ
- [20] EcoRiver, Instituto do Ambiente - *Screening e Caracterização de Águas Residuais*. (17 de Dezembro) 41 diapositivos. [Consultado em: 24/02/2014]. Disponível na internet URL:
<http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.mohid.com%2Fgis%2Fecoriver%2Faccessories%255Cpresentations%255CWorkshop2%255C2.pdf&ei=jmUPU46PI6eGywP82YDYBQ&usg=AFQjCNHtETf2zUcrPR0GfkLbnGqSBXi6Gg&sig2=365ePVFY590UUOsjVbbkrA&bvm=bv.61965928,d.bGQ>

- [21] Quevauviller P., Thomas O., Van der Beken A. - *Wastewater Quality Monitoring and Treatment*, Water Quality Measurements Series. Jonh Wiley & Sons, Ltd. England. (2006) p. 2 – 8, 23 – 31.
- [22] WEF - *Characterization and sampling of wastewater in Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants – MOP 11*. Water Environment Federation. Alexandria, VA. (1996) p. 475–507.
- [23] ISO 5667-10 - *Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on sampling of wastewaters*. International Standardization Organization. Geneva. (1992).
- [24] Diniz, A.M.F.A. – *Séries Temporais de Memória Longa com Aplicações ao Controlo Motor*. Tese de doutorado: Universidade Técnica de Lisboa, Faculdade de Motricidade Humana. (2008) p. 1 - 9.
- [25] Machado, M.A.L. – *Modelos de previsão aplicados à optimização da gestão das actividades de um Call Center*. Relatório de Estágio, Mestrado em Estatística: Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Estatística e Investigação Operacional. (2012) p. 7.
- [26] Portal Action – 1.2 – *Processos Estocásticos*.. [Consultado em 01/12/2014] Disponível na internet URL:
<http://www.portalaction.com.br/1419-12-processos-estoc%C3%A1sticos>
- [27] Universidade de São Paulo, Brasil – *Métodos Observacionais em Climatologia e Meteorologia de Mesoescala: Notas de Aula*. [Consultado em 01/12/2014] Disponível na internet URL:
<http://www.icesb.ucsb.edu/gem/spectrum-3.htm>
- [28] Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa – *Instrumentação e Aquisição de Sinais, 1º Semestre*. (2007/2008) p. 51, 60. [Consultado em 03/12/2014] Disponível na internet URL:
<https://nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/372/12>
- [29] Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg A. E. - *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*. Centennial. 21^a ed. (2005).
- [30] Rieger, L., Alex, J., Winkler, S., Bohler, M., Thomann, M., Siegrist, H. - *Progress in sensor technology—progress in process control?* Part I: Sensor property investigation and classification. *Water Sci. Technol.* (2003) p. 47 (2), 103–112.
- [31] Buffle, J., Wilkinson, K.F., Tercier, M.L., Parthasarathy, N. - *Ann. Chim.* 87. (1997) p. 67.
- [32] Hach Lange, 3798-S sc - *Digital inductive conductivity sensor, User Manual*, DOC023.52.03252. 2^a ed. (Fev. 2013) p. 6.

- [33] Hach Lange, *pHD Sensor - Manual do Utilizador*, DOC023.98.80089. 2ª ed. (Mar. 2011) p. 93.
- [34] HACH LANCHE, United for Water Quality - *Tecnologia de medição de processo para análise de água. Produtos e serviços para água potável e águas residuais*. [Consultado em 06/03/2014] Disponível na internet URL:
http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.hach-lange.pt%2Fmedias%2Fsys_master%2F8808925003806%2F99034.pdf%3Fmime%3Dapplication%2Fpdf&ei=SKYYU_GTEIre7Ab2rIH0CA&usg=AFQjCNFzWVkaAXyEc0uvh4Qz7Uq-zxl17w&bvm=bv.62577051,d.bGQ
- [35] S::Can - *Intelligent.Optical.Online*. [Consultado em 30/03/2014] Disponível na internet URL:
<http://www.s-can.at/text.php?kat=5&id=23&langcode=>
- [36] ATI, Analytical Technology, Inc. - *Series A15/72 pH/ORP Monitor*. [Consultado em: 21/08/2014] Disponível na internet URL:
<http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fsewha.en.ecplaza.net%2Fsignet%2FL-A15-72.pdf&ei=fzn2U6K4A8TjyWP-6IKYAg&usg=AFQjCNGrYBb4eNu0TnHNcpHOuP2BzKPCChQ&sig2=g0bANcB2DSgBJ4sl1SbZxA>
- [37] Hach Lange - *Série HQ de Medidores Portáteis, Manual do Utilizador*, DOC023.79.003212. 2ª ed. (Abril 2009) p. 11.
- [38] Hach Lange - *SOLITAX sc - Manual de Utilização*, DOC023.79.03232. 4ª ed. (Dez. 2009) 4ª ed. p. 8.
- [39] S::can, Intelligent. Optical. Online – *Manual, Spectrometer Probe V2*. (Nov. 2011) p. 8 [Consultado em 20/08/2014] Disponível na internet URL:
http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCAQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ecs.umass.edu%2Feve%2Ffacilities%2Fequipment%2FSCAN%2FProbemanual.pdf&ei=hLr0U_nCJKeI7AatwYBI&usg=AFQjCNGATEdcXve88yat0F30h1In5Hnhlw&sig2=bUvrBMpnEgyvM1cKySIGQQ&bvm=bv.73231344,d.bGQ

- [40] HACH LANCHE, United for Water Quality - *Relatório de aplicação. Análise do processo LDO* [Consultado em 08/08/2014] Disponível na internet URL:
http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.hach-lange.pt%2Fmedias%2Fsys_master%2F8858814939166%2FLDO_pro_PT.pdf&ei=9E_IU5nUGcXY0QWKhoD4Cg&usg=AFQjCNEME8Ovm5O-QJc5BVsRTBapFL_eNQ&sig2=AiGuTcSv_kg1-fxwTuhU-g&bvm=bv.72676100,d.bGQ&cad=rja
- [41] Winkler, S., Rieger, L., Thomann, M., Siegrist, H., Bornemann, C. and Fleischmann, N. - *In-line monitoring of COD and COD-fractionation: Improving dynamic simulation data quality*. In: IWA (ed.): *Proceedings of the 3rd IWA International World Water Congress*. (Ab. 7-12, 2002) Melbourne, Australia. (paper No. e21604a).
- [42] Ramalho, S.M.S. - *Sensor de Condutividade com Condicionamento de Sinal*, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Electrotécnica e de Computadores. Universidade Técnica de Lisboa. (2009) p. 9.
- [43] Yuqing, M., Jianrong, C., Keming, F. - *New technology for the detection of pH* - J Biochem Biophys Methods 63. (2005) p. 1-9.
- [44] Ferreira, M.A.C. - *Desenvolvimento de sensores de oxigénio dissolvido utilizando métodos electroquímicos e ópticos para monitoramento em tempo real da qualidade da água*. Tese de doutorado: Escola politécnica da Universidade de São Paulo, S.P.. (2007) p. 156.
- [45] Yellow Springs Instrument Corporation - *The Dissolved Oxygen Handbook*. YSI, Yellow Spring. Ohio. p. 28-37.
- [46] Ji S., Wu W., Wu Y., Zhao T., Zhou F., Yang Y., Zhang X., Liang X., Wu W., Chi L., Wang Z., Zhao J. - *Real-time monitoring of luminescent lifetime changes of ptoep oxygen sensing film with led/photodiode-based time-domain lifetime device*. *Analyst*. (2009) v. 134. P. 958–965.
- [47] Chu, C.S.; LO, Y.L. - *Ratiometric fiber-optic oxygen sensors based on sol-gel matrix doped with metalloporphyrin and 7-amino-4-trifluoromethyl coumarin*. *Sensors and Actuators B*. (2008) v. 134, p. 711–717.
- [48] Yano, T., Okano, K., Masduki, A. and Nishizawa, Y. - *Measurement of cell density in cultures of aggregate organisms by continuous-dilution-photometric-assay*. (1993) J. Ferm. Bioeng. 76. p. 123-127.
- [49] Vanrolleghem, PA., Lee, D.S. - *On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art.* (2003) Wat. Sci. Tech. 41(2). p. 1-34.

- [50] Pfannkuche, J., Schimdt, A. - *Determination of suspended particulate matter concentration from turbidity measurements: particle size effects and calibration procedures.* (2003) *Hydro! Proc.*, 17(10). p. 1951-1963.
- [51] Thomsen, H.A. and Nielsen, M.K. - *Practical experience with on-line measurements of NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, redox, MLSS and SS in advanced activated sludge plants.* In: *Proceedings HYDROTOP92, The City and The Water.* Vol. 2. Marseille, France. (1992) p. 378–388.
- [52] Sikow, M. and Pursiainen, J. - *Use and maintenance of on-line measurements at Suomenoja wastewater plant.* In: *Preprints of IAWQ Specialized Conference on Sensors in Wastewater Technology.* October 25–27, Copenhagen, Denmark (1995).
- [53] Wacheux, H., Da Silva, S. and Lesavre, J. - *Inventory and assessment of automatic nitrate analyzers for urban sewage works.* *Wat. Sci. Tech.* 28(11–12). (1993) p. 489–498.
- [54] Drolc, A. and Vrtovšek, J. - *Nitrate and nitrite nitrogen determination in waste water using on-line UV spectrometric methods: Bioresource Technology.* Vol. 101. (2010), p. 4228-4233.
- [55] ISO, 2003 - *Water quality—on-line sensors/analysing equipment for water—specifications and performance tests.* ISO 15839, Geneva, Switzerland.
- [56] Passing, H., Bablok, W. - *A new biometrical procedure for testing the equality of measurements from two different analytical methods. Part I.* *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, 21. (1983) p. 709-720.
- [57] Allen, D. - *The relationship between variable selection and data augmentation and a method for prediction.* *Technometrics.* (1974) p. 125–127.
- [58] Dielman, T. - *Applied Regression Analysis: A Second Course in Business and Economic Statistics.* Brooks/Cole Thomson Learning. Belmont, CA. (2005).
- [59] Bland, J.M., Altman, D.G. - *Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement.* *The Lancet.* (1986) p. 307-310.
- [60] ISO, 1990 - *Water quality- calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.* ISO 8466-1, Geneva, Switzerland.
- [61] Hach Lange - *LDO – Use Manual*, DOC023.52.03212. 4^a ed. (Abr. 2005) p. 10.
 [Consultado em: 05/12/2014] Disponível na internet URL:
<http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=0CGQQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.hach-lange.es%2Fasset-get.download.jsa%3Fid%3D25593612782&ei=GCaCVPOxl8qBU8y4gOAP&usg=AFQjCNGfbdZ4v0P38oW1x5xbOrxJYkkuA&bvm=bv.80642063,d.d24>

- [62] Thomann M., Rieger L., Frommhold S., Siegrist H. and Gujer W. - *An efficient monitoring concept with control charts for on-line sensors. Wat. Sci. Tech.* 46(4-5). (2002) p. 107-116.
- [63] Montgomery D. C. - *Introduction to statistical quality control.* 3ª ed. Wiley, New York. (1996).

Anexos

Anexo A. Licença de Descarga da ETAR de Rabada



AGÊNCIA
PORTUGUESA
DO AMBIENTE



Águas do Noroeste, S.A.
Lugar de Gaido
Arealas de Vilar
4755-045
Barcelos

Sua referência	Sua comunicação	Nossa referência	Data
ETAR RABADA	--	Proc nº PR_RARRE_000224 Of. nº L/03935/2012	2012/06/04

Assunto Rejeição de águas residuais: Rejeição, sita na freguesia de Lama , concelho de Santo Tirso

Na sequência do pedido de emissão de título de utilização dos recursos hídricos, referente a Rejeição de águas residuais: Rejeição, submetido por Vª Ex.ª à apreciação da Administração da Região Hidrográfica do Norte, I.P., comunica-se que o mesmo foi deferido, tendo sido emitido o título nº L01157/2012-RH2.1198.E, que se envia em anexo a este ofício.

Com os melhores cumprimentos,

O Diretor do Departamento de Recursos Hídricos do Litoral


José Carlos Pimenta Machado, Eng.

NV

Anexo: Título mencionado.



MINISTÉRIO DA AGRICULTURA,
DO MAR, DO AMBIENTE
E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO



Administração da
Região Hidrográfica
Norte
Centro
Tejo
Alentejo
Algarve
Ex ARH em processo de extinção/fusão

Rua Formosa, 254, 4049-030 Porto
Telefone 22 340 00 00 / Fax 22 340 00 10
email: arh@arh.gov.pt



AGÊNCIA
PORTUGUESA
DO AMBIENTE

Processo n.º: PR_RARRE_000224

Título n.º: L01157/2012-RH2.1198.E

Início: 2012/04/20

Validade: 2014/04/19

Licença de Utilização dos Recursos Hídricos para Descarga de Águas Residuais

Identificação

Número de Identificação fiscal	509436595
Nome/Denominação Social	Águas do Noroeste, S.A.
Pais	Portugal
Morada	Lugar de Gaido
Localidade	Areias de Vilar
Código Postal	4755-045
Concelho	Barcelos
Telefones	253919020
Fax	253919029

Caracterização do(s) tratamento(s)

Designação	ETAR Rabada
População servida (e.p.)	252000
Nut III – Concelho – Freguesia	Ave / Santo Tirso / Burgães
Longitude	-8.461930
Latitude	41.349510
Nível de tratamento implementado	Mais avançado que o secundário
Caudal Máximo descarga	937440.0
Unidade	m3/mês

Caracterização da rejeição

Origem das águas residuais

Urbanas

Características do Afluente Bruto

Volume máximo mensal	937440.0 (m3)
CBO5	350 (mg/L O2)
CQO	800 (mg/L O2)
N	70 (mg/L N)
P	12 (mg/L P)

Designação da rejeição	Descarga da ETAR Rabada
Meio Recetor	Rio
Margem	Esquerda
Denominação do meio recetor	Rio Ave
Sistema de Descarga	Coletor sem obra de proteção

Apenas os *Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos* devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, I.P. apresentam validade legal.



Título n.º: L01157/2012-RH2.1198.E
Data de emissão: 2012/04/20
Validade: 2014/04/19

ARH Administração de
Região Hidrográfica
Norte
Centro
Tapa
Algarve
E o ARH não processa de extinção Turbado

Rua Formosa 254 - 4069-030 Porto
Telefone 22 340 00 00 / Fax 22 340 03 16
e-mail

1/6 - L01157/20



AGÊNCIA
PORTUGUESA
DO AMBIENTE

Nut III – Concelho – Freguesia	Ave / Santo Tirso / Lama
Longitude	-8.46323
Latitude	41.34994
Carta Militar Nº	98
Bacia Hidrográfica	1198 :: Ave
Sub-Bacia Hidrográfica	02AVE0130 :: Rio Ave
Massa de água	02AVE0130 :: Rio Ave

Condições Gerais

- 1ª A rejeição de águas residuais será exclusivamente realizada no local e nas condições indicadas nesta licença, não estando autorizadas quaisquer outras descargas de efluentes, fim que não pode ser alterado sem prévia autorização da entidade licenciadora.
- 2ª O titular obriga-se a cumprir o disposto na presente licença, bem como todas as leis e regulamentos vigentes, na parte em que lhe for aplicável, e os que venham a ser publicados, quer as suas disposições se harmonizem ou não com os direitos e obrigações que à presente licença sejam aplicáveis.
- 3ª O titular fica sujeito, de acordo com o Decreto-Lei n.º 97/2008, de 11 de junho, ao pagamento da Taxa de Recursos Hídricos (TRH) calculada de acordo com a seguinte fórmula: $TRH = E + O$, em que: E – descarga de efluentes O – ocupação do domínio público hídrico do Estado, se aplicável.
- 4ª A matéria tributável da componente E é determinada com base no Anexo – Programa de autocontrolo a implementar.
- 5ª Sem prejuízo das sanções aplicáveis, sempre que o registo atualizado dos valores do autocontrolo, referido na cláusula 4ª, não seja entregue com a periodicidade definida na Licença, a componente E será aplicada tendo por base as características do efluente bruto estabelecidas no projeto de execução da ETAR.
- 6ª O pagamento da taxa de recursos hídricos devida é efetuado até ao termo do mês de fevereiro do ano seguinte àquele a que a taxa respeite e pode ser feito de acordo com o previsto no número 4 do artigo 16º do Decreto-Lei n.º 97/2008, de 11 de junho.
- 7ª A falta de pagamento atempado fica sujeito a juros de mora à taxa legal em vigor, conforme dispõe o número 5 do artigo 16º do Decreto-Lei n.º 97/2008, de 11 de junho.
- 8ª Para efeitos de fiscalização ou inspeção, o titular fica obrigado a facultar, às entidades competentes, esta licença, bem como o acesso à área, construções e equipamentos a ela associados.
- 9ª As despesas com vistorias extraordinárias inerentes à emissão desta licença, ou as que resultarem de reclamações justificadas, serão suportadas pelo seu titular.
- 10ª A presente licença pode ser revista ou revogada nos casos previstos nos artigos 28º e 32º do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio.
- 11ª A entidade licenciadora reserva o direito de restringir excecionalmente o regime de utilização dos recursos hídricos, por período a definir em situações de emergência, nomeadamente secas, cheias e acidentes.
- 12ª A licença só poderá ser transmitida mediante autorização da entidade licenciadora de acordo com o disposto no artigo 26º do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio.
- 13ª A licença só poderá ser transacionada e temporariamente cedida mediante autorização da entidade licenciadora de acordo com o disposto no artigo 27º do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio.
- 14ª A licença caduca nas condições previstas no artigo 33º do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio.
- 15ª O titular obriga-se a solicitar a renovação desta licença, no prazo de 6 meses antes do seu termo, caso se mantenham as condições que determinaram a sua atribuição.
- 16ª Esta licença não confere direitos contra concessões que vierem a efetuar-se nos termos da legislação vigente.
- 17ª O titular fica obrigado a informar a entidade licenciadora, no prazo máximo de 24 horas, de qualquer acidente ou anomalia ocorrido na ETAR que afete o cumprimento das condições indicadas nesta licença.
- 18ª Em caso de incumprimento da presente licença, o seu titular fica sujeito às sanções previstas no Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio.
- 19ª O titular deverá respeitar todas as leis e regulamentos aplicáveis e munir-se de quaisquer outras licenças exigíveis por outras Entidades.

Condições Específicas

Apenas os Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, I.P., apresentam validade legal.

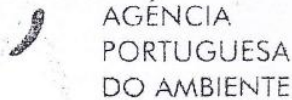


Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território
Administração de Região Hidrográfica do Norte



Rua Formosa, 254, 4049-030 Porto
Telefone 22 340 00 00 / fax 22 340 00 10
email:

216 - L01157/2012-RH2-1198.E



- 1ª Qualquer alteração no funcionamento do sistema, mesmo que não prejudique as condições impostas nesta licença, deve ser comunicada à entidade licenciadora no prazo de cinco dias.
- 2ª Qualquer descarga de águas residuais urbanas e/ou industriais, bem como de outras atividades económicas ou serviços, nas redes de drenagem ou diretamente na ETAR geridas pelo titular desta licença, só poderá ocorrer mediante autorização do titular da presente licença e ficará sujeita às disposições constantes dessa autorização não podendo, em qualquer caso, comprometer o cumprimento das condições impostas nesta licença. Qualquer nova situação desta natureza deverá ser comunicada à entidade licenciadora.
- 3ª Sempre que forem autorizadas descargas de águas residuais de indústrias localizadas fora da malha urbana, a autorização de descarga, prevista na cláusula 2ª, fica sujeita à aprovação da entidade licenciadora.
- 4ª A ligação, às redes de drenagem da ETAR geridas pelo titular desta licença, das águas residuais de atividades económicas ou serviços localizados dentro da malha urbana que produzam ou utilizem substâncias classificadas como perigosas e/ou prioritárias para os meios aquáticos, deve ser encarada com precaução, não podendo, em quaisquer circunstâncias, comprometer o cumprimento das condições impostas nesta licença.
- 5ª Impende sobre o titular desta licença a responsabilidade de verificar o cumprimento das normas constantes na autorização de descarga referida na cláusula 2ª.
- 6ª O titular obriga-se a assumir a responsabilidade pela eficiência do processo de tratamento e/ou procedimentos que adotar com vista a minimizar os efeitos decorrentes da descarga de efluentes, atendendo às necessidades de preservação do ambiente e de defesa da saúde pública.
- 7ª A descarga das águas residuais na linha de água não deve provocar alteração da sua qualidade que ponha em risco os seus usos e tem de ser efetuada de modo a não prejudicar o escoamento natural da corrente e a não contribuir para o aumento dos riscos de erosão no local.
- 8ª O titular obriga-se a manter o sistema de tratamento adotado em bom estado de funcionamento e conservação.
- 9ª O titular obriga-se a observar todos os preceitos legais no que concerne a segurança, gestão de resíduos e conservação da natureza e também a legislação e os regulamentos específicos das atividades complementares que simultaneamente venham a ser desenvolvidas no local.
- 10ª O titular obriga-se a manter um dossier organizado, contendo as Fichas de Dados de Segurança de todas as substâncias e/ou preparações perigosas utilizadas, devidamente redigidas em língua portuguesa.
- 11ª O titular obriga-se a implementar as medidas de prevenção de acidentes e de emergência descritas no projeto.
- 12ª A localização e caracterização da obra apresentam-se no Anexo – Localização da obra.
- 13ª O titular da licença deve respeitar as condições de descarga indicadas no respetivo Anexo, não podendo efetuar qualquer operação deliberada de diluição das águas residuais. A avaliação de conformidade é determinada com base nos parâmetros definidos.
- 14ª O titular obriga-se a implementar o programa de autocontrolo descrito no Anexo e a enviar à entidade licenciadora os dados obtidos com o formato e periodicidade definidos no mesmo.
- 15ª O titular obriga-se a manter um registo atualizado dos valores do autocontrolo, para efeitos de inspeção ou fiscalização por parte das entidades competentes, conforme o modelo apresentado em Anexo.
- 16ª O titular obriga-se a respeitar outras utilizações dos recursos hídricos devidamente tituladas, bem como quaisquer restrições de utilização local.
- 17ª Faz parte integrante da presente Licença o Anexo – Condições de descarga das águas residuais em condições normais de funcionamento.
- 18ª Faz parte integrante da presente Licença o Anexo – Programa de autocontrolo a implementar.
- 19ª Faz parte integrante da presente Licença o Anexo – Localização da obra.

Outras Condições

- 1ª No prazo máximo de 30 dias após a data de atribuição do presente título, deverá ser apresentada uma apólice de seguro ou prestada uma caução no valor de 37500,00 € a favor da ARH do Norte, I.P., para recuperação ambiental, de acordo e nos termos previstos no número 2 do artigo 49º e alínea A) do Anexo I do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de maio, que garanta o pagamento de indemnizações por eventuais danos causados por erros ou omissões do projeto relativamente à drenagem e tratamento de efluentes ou pelo incumprimento das disposições legais e regulamentares a ele aplicável.
- 2ª O titular deverá dar cumprimento ao estipulado no Decreto-Lei n.º 127/2008 de 21 de julho (Diploma PRTR - "Registo de Emissões e Transferências de Poluentes"), alterado pelo Decreto-Lei n.º 6/2011, de 10 de janeiro.

Anexos

Apenas os Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, I.P. apresentam validade legal.

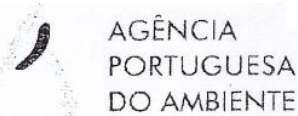


Administração de Região Hidrográfica do Norte
Rua Formosa, 254, 4040-030 Porto
Telefone: 22 340 09 00 / Fax: 22 340 00 10
e-mail: arh.n@arsn.gov.pt



Administração de Região Hidrográfica do Norte
Rua Formosa, 254, 4040-030 Porto
Telefone: 22 340 09 00 / Fax: 22 340 00 10
e-mail: arh.n@arsn.gov.pt

3/6 - LD1157/2012-RH2.1198 E



Condições de descarga das águas residuais em condições normais de funcionamento

As condições de descarga do efluente final, de acordo com o disposto na legislação aplicável, a respeitar pelo titular da licença são as seguintes.

Parâmetro	VLE	Legislação aplicável
pH (escala de Sorensen)	6-9 ✓	(a)
CQO (mg/l O ₂)	125 ✓	(b)
CQO (estagem) (mg/l O ₂)	100 ✓	(c)
CBO ₅ (mg/l O ₂)	25 ✓	(b)
CBO ₅ (estagem) (mg/l O ₂)	15 ✓	(c)
Total de Partículas Sólidas em Suspensão (mg/l)	35 ✓	(b)
Total de Partículas Sólidas em Suspensão (estagem) (mg/l)	30 ✓	(c)
Cor (visível na diluição 1:20)	Não visível ✓	(a)
Azoto total (mg/l N)	15 ✓	(a)
Fósforo total (mg/l P)	10 ✓	(a)

Legislação

(a) Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto (b) Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho (c) Época de estagem: 1.º de junho a 30 de setembro. No entanto, sempre que as condições meteorológicas o exigirem, poderá a mesma ser alterada após comunicação da entidade licenciadora.

Avaliação de conformidade (descrição dos critérios de avaliação)

Fixadas no Anexo I alínea D), do Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho e Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto

Autocontrolo

Programa de autocontrolo a implementar

Observações

Os resultados do programa de autocontrolo qualitativo e quantitativo (caudal mensal) serão enviados à entidade licenciadora, em formato digital, para o e-mail lrh@ainhorte.pt, até ao dia 15 do mês seguinte ao trimestre a que respeitam as medições.

Periodicidade de reporte:

Os resultados do programa de autocontrolo, bem como as cópias dos boletins analíticos deverão ser reportados à Entidade Licenciadora com uma periodicidade trimestral.

Descrição do equipamento de controlo instalado:

Medidor de caudal

Local de amostragem	Parâmetro	Método analítico	Frequência de amostragem	Tipo de amostragem
Saída	pH (escala de Sorensen)	Eletrometria.	Quinzenal ✓	Simples
Saída	CQO (mg/l O ₂)	Amostra homogeneizada, não filtrada e não decantada. Método do dicromato de potássio.	Quinzenal ✓	Composta
Saída	Total de Partículas Sólidas em Suspensão (mg/l)	Filtração de uma amostra representativa através de um filtro de membrana de 0,45µm. Secagem a 105°C e pesagem. Centrifugação de uma amostra representativa (durante pelo menos cinco minutos a uma aceleração média de 2800 g a 3200 g). Secagem a 105°C e pesagem.	Quinzenal ✓	Composta
Saída	Cor (visível na diluição 1:20)	Método fotométrico, após filtração simples, com padrões de escala Pt-Co.	Quinzenal ✓	Composta
Saída	Azoto total (mg/l N)	Espetrometria de absorção molecular.	Quinzenal ✓	Composta
Saída	Fósforo total (mg/l P)	Espetrometria de absorção molecular.	Quinzenal ✓	Composta

Apenas os Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, I.P. apresentam validade legal.



Administração de Região Hidrográfica do Norte
Rua Formosa, 254 - 4050-030 Porto
Tel: 22 340 00 00 Fax: 22 340 00 10
e-mail: arh@arh.norte.pt



Rua Formosa, 254 - 4050-030 Porto
Tel: 22 340 00 00 Fax: 22 340 00 10
e-mail: apambiente@apambiente.pt

46 - L01157/2012-RH2.1198 E

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE


Saida	CBO5 (mg/l O2)	Amostra homogeneizada, não filtrada e não decantada. Determinação do oxigénio dissolvido antes e após cinco dias de incubação a 20°C +/- 1°C, na ausência total de luz. Adição de um inibidor de nitrificação.	Quinzenal	Composta
Saida	Arsénio total (mg/l As)	Espetrometria atómica, com geração de hidretos ou de absorção molecular.	Semestral	Composta
Saida	Cádmio total (mg/l Cd)	Espetrometria atómica ou polarografia.	Semestral	Composta
Saida	Crómio total (mg/l Cr)	Espetrometria atómica ou forno de grafite.	Semestral	Composta
Saida	Cobre total (mg/l Cu)	Espetrometria atómica, de absorção molecular ou de emissão ótica com plasma (ICP).	Semestral	Composta
Saida	Mercurio total (mg/l Hg)	Espetrometria atómica sem chama (vaporização a frio).	Semestral	Composta
Saida	Níquel (mg/l Ni)	Espetroscopia atómica.	Semestral	Composta
Saida	Chumbo total (mg/l Pb)	Espetrometria atómica ou polarografia.	Semestral	Composta
Saida	Zinco (mg/l Zn)	Espetroscopia de absorção atómica.	Semestral	Composta
Saida	Compostos Orgânicos Halogenados (AOX) (mg/l Cl)	Método a definir pelo operador, devendo ser dada indicação do limite de deteção, precisão e exactidão associados ao método utilizado.	Semestral	Composta
Saida	Caudal (m3/mês)		Mensal	Simples

relat e/o lab.

@ Diretor do Departamento de Recursos Hídricos do Litoral

José Carlos Pimenta Machado, Eng.

Apenas os Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, I.P. apresentam validade legal.



ARH
Administração de Região Hidrográfica

ARH

Administração de Região Hidrográfica
Norte-Centro
Tubo
Algarve

Ex ARH em processo de extinção/fusão

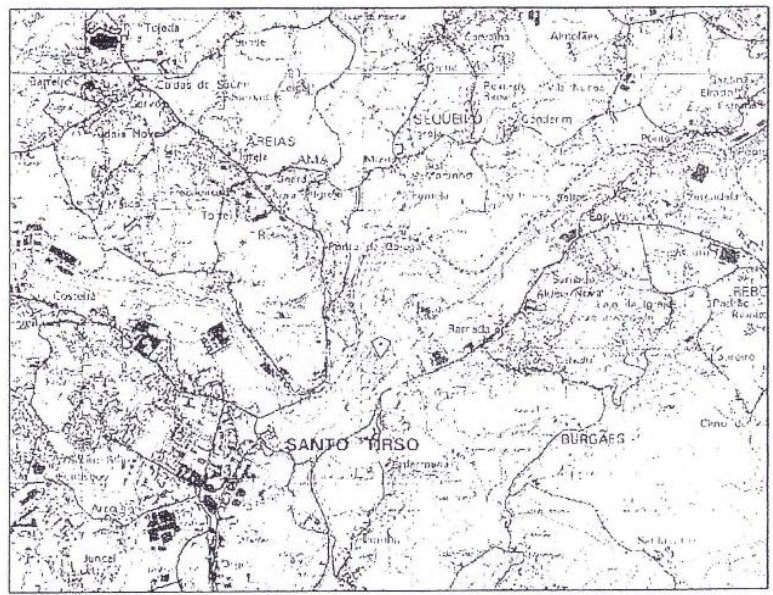
Rua Formosa 254, 4049 030 Porto
Telefone 22 340 00 00 / Fax 22 340 00 10
email: arh@arh.gov.pt

5/6 - L01157/20



Localização e caracterização da obra

Peças desenhadas com a localização da obra



Ápenas os Títulos de Utilização dos Recursos Hídricos devidamente assinados e carimbados pela Administração de Região Hidrográfica, i.P., apresentam validade legal.



Agência Portuguesa do Ambiente
 Rua da Restauração, 365
 1249-016 Lisboa



Administração de Região Hidrográfica do Norte
 Rua Formosa, 734
 4099-030 Porto

Rua Formosa, 734 - 4099-030 Porto
 Telefone: 22 546 02 00 Fax: 22 546 02 10

6/6 - L01157/2012-RH2 1158 E

Anexo B. Anexo Técnico de Acreditação



Anexo Técnico de Acreditação Nº L0336-1

Accreditation Annex nr.

A entidade a seguir indicada está acreditada como Laboratório de Ensaios, segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005

TRATAVE, Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A Laboratório de Ensaios Analíticos

Endereço Etar da Rabada, Lugar da Rabada
Address 4780-143 Burgães - Santo Tirso

Contacto Carlos Cláudio Gonçalves da Costa
Contact

Telefone +351. 252850711
Fax +351. 252850740
E-mail tratave@tratave.pt
Internet www.tratave.pt

Resumo do Âmbito Acreditado

Accreditation Scope Summary

Efluentes Líquidos

Liquid Effluents

Nota: ver na(s) página(s) seguinte(s) a descrição completa do âmbito de acreditação.

Note: see in the next page(s) the detailed description of the accredited scope.

A validade deste Anexo Técnico pode ser comprovada em
<http://www.ipac.pt/docsig/?UW02-ZB45-1L8C-T2L4>

The validity of this Technical Annex can be checked in the website on the left.

Os ensaios podem ser realizados segundo as seguintes categorias:

Testing may be performed according to the following categories:

- 0 Ensaios realizados nas instalações permanentes do laboratório
- 1 Ensaios realizados fora das instalações do laboratório ou em laboratórios móveis
- 2 Ensaios realizados nas instalações permanentes do laboratório e fora destas

- 0 Testing performed at permanent laboratory premises
- 1 Testing performed outside the permanent laboratory premises or at a mobile laboratory
- 2 Testing performed at the permanent laboratory premises and outside

O IPAC é signatário dos Acordos de Reconhecimento Mútuo da EA e do ILAC

IPAC is a signatory to the EA MLA and ILAC MRA

O presente Anexo Técnico está sujeito a modificações, suspensões temporárias e eventual anulação, podendo a sua actualização ser consultada em www.ipac.pt.

This Annex can be modified, temporarily suspended and eventually withdrawn, and its status can be checked at www.ipac.pt.

Edição n.º 9 • Emitido em 2013-02-25 • Página 1 de 3

Anexo Técnico de Acreditação N° L0336-1

Accreditation Annex nr.

TRATAVE, Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A Laboratório de Ensaios Analíticos

N° Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
EFLUENTES LÍQUIDOS <i>LIQUID EFFLUENTS</i>				
1	Águas Residuais	Determinação de pH Electrometria	PIQ1ed.8 (2011-07-22)* (SMEWW 4500 - H+ B 21 st Edition)	0
2		Determinação de Condutividade Electrometria (25°C)	SMEWW 2510 B 21 st Edition	0
3		Determinação de Carência Química em Oxigénio (CQO) Espectrofotometria de Absorção Molecular.	SMEWW 5220 D 22 th Edition	0
4		Determinação de Carência Bioquímica em Oxigénio (CBO ₅) Electrometria	SMEWW 5210 B SMEWW 4500-O G 21 st Edition	0
5		Determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) Gravimetria	PIQ6ed.3 (2011-07-22)* (SMEWW 2540 D 21 st Edition)	0
6		Determinação de Ortofosfatos Espectrofotometria de Absorção Molecular	SMEWW 4500-P D 21 st Edition	0
7		Determinação de Nitritos Espectrofotometria de Absorção Molecular	SMEWW 4500-NO ₂ ⁻ B 22 th Edition	0
8		Determinação de Azoto Kjeldahl Titrimetria	SMEWW 4500-N _{org} B 21 st Edition	0
9		Determinação de Azoto Amoniacal Titrimetria com destilação preliminar	SMEWW 4500 NH ₃ B, C 21 st Edition	0
10		Determinação de Fósforo Total Espectrofotometria de Absorção Molecular	SMEWW 4500-P B,D 21 st Edition	0

Edição n.º 9 • Emitido em 2013-02-25 • Página 2 de 3

Anexo Técnico de Acreditação N° L0336-1

Accreditation Annex nr.

TRATAVE, Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A
Laboratório de Ensaios Analíticos

N° Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
11	Águas Residuais	Determinação de Detergentes Espectrofotometria de Absorção Molecular	SMEWW 5540 C 22 th Edition	0

FIM
END

Notas:

Notes

- SMEWW indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
- "PIQ-*nn*" indica método interno do Laboratório.
- Os métodos internos assinalados com asterisco (*) são baseados no(s) documento(s) normativo(s) junto indicado(s).



Documento assinado
eletronicamente por:

Leopoldo Cortez
Diretor

Anexo C. Boletim de Análise Quinzenal

Tabela C.1 – Boletim de análise quinzenal obtido para o efluente final, relativo a 2013.

Dia		Caudal (m ³ /mês)	Efluente Final							
			pH	CQO (mg O ₂ /l)	CQO _{sol} (mg O ₂ /l)	CBO ₅ (mg O ₂ /l)	SST (mg/l)	Ntotal (mg N/l)	Ptotal (mg P/l)	Côr (Dil. 1:20)
02/01/2013	Qua		7,6	34		10	<5	11	1,0	NV
09/01/2013	Qua		8,3	61		5	12	7,3	1,7	NV
18/02/2013	Seg		7,7	32		<5	<6	3,9	0,8	NV
27/02/2013	Qua		8,1	57		<5	<6	6,9	5,7	NV
06/03/2013	Qua		8,0	63		17	12	4,3	1,4	NV
14/03/2013	Qui		8,0	62		9	10	8,2	1,0	NV
11/04/2013	Qui		8,0	58		8	<7	6,2	1,0	NV
15/04/2013	Seg		7,7	33		<5	<6	3,2	0,5	NV
02/05/2013	Qui		8,0	55		6	7	9	2,9	NV
15/05/2013	Qua		8,2	58		9	8	7	0,4	NV
06/06/2013	Qui		8,2	80		<5	<6	4,5	1,5	NV
20/06/2013	Qui		8,2	57		<5	<6	2,6	2,6	NV
04/07/2013	Qui		8,0	51		<5	5	<2,0	2,1	NV
24/07/2013	Qua		8,1	59		7	<5	4,3	2,8	NV
07/08/2013	Qua		8,3	68		<5	<6	6,1	2,3	NV
21/08/2013	Qua		7,6	42		<5	<5	8,7	6,8	NV
04/09/2013	Qua		8,2	46		<5	<5	3,5	2,2	NV
18/09/2013	Qua		8,2	62		5	6	5,1	2,0	NV
02/10/2013	Qua		8,1	65		8	6	9,9	0,4	NV
16/10/2013	Qua		8,3	73		10	<6	<5	2,0	NV
07/11/2013	Qui		8,0	65		<5	<6	7,7	0,6	NV
20/11/2013	Qua		7,8	66		10	9	7,3	1,0	NV
05/12/2013	Qui		8,0	47		<5	<5	5,8	2,1	NV
17/12/2013	Ter		8,3	46		<5	<5	6,7	0,5	NV

Anexo D. Planos de Amostragem



PLANO DE INSPECÇÃO E ENSAIO

O plano de inspeção e ensaio inclui os seguintes parâmetros analíticos realizados em cada ponto de amostragem, na ETAR de Rabada do SIDVA.

TABELA I Periodicidade e parâmetros analíticos realizados para a Linha de Água

PARÂMETRO	T	Dd	H	A	R	D	FQ	S	AS
PH	D		S	BS		M	M	D	
Condutividade								S	
SST	D		S	BS	M	M	M	D	M
SSV	BS		S	BS	M	M	M	BS	
CQO	D		S			M	M	D	
CQO sol.	BS		S			M	M	BS	
CBO ₅	BS		S					BS	
N-NTK	S							S	
N-NO ₃ ⁻	S							S	
N-NO ₂ ⁻	S							S	
N-NH ₄	S							S	
N-Total	S							S	
P Total	S							S	
Ortofosfatos	S							S	
Detergentes	M							M	
Óleos/gorduras	M	M						M	
IVL,V30				BS					
Cor (varrimento)	D					M		D	
Cor (diluição 1:20)								D	
Temperatura	D		S	BS		M	M	D	

TABELA II Periodicidade e parâmetros analíticos realizados na Linha de Lamas

PARÂMETRO	Lama desidratada	Lama mista
PH	S	S
MS	S	S
MV	S	S

TABELA III Controlo de preparação de reagentes

PARÂMETRO	PoliLamas	PoliÁgua
MS	S	S

Legenda:

Designação dos pontos de amostragem	Periodicidade
T: Tamisagem/Entrada	D: Diária
Dd: Desengordurador/Desengordurador	S: Semanal
H: Homogeneização	BS: Bissemanal
A: Bacias de Arejamento	M: Mensal
R: Recirculação de Lama	Q: Quinzenal
D: Decantadores	
FQ: Físico-Químico	
S: Saída de efluente final tratado	
AS: Águas sujas	

*Alcete
Paulo Lopes
28/06/13*

*Paula A.
28/06/2013*

Figura D.1 Plano de inspeção e ensaio anual, relativo a 2013.

Tabela D.1 – Plano de amostragem mensal, relativo a fevereiro de 2014.

ETAR DE RABADA																			
Mês: Fevereiro 2014																			
Colheita	Tam.	Hom.	Deseng.	Água Suja amentos				Recirculações			Decantadores			Filtros	Saída	Polimeros		Lamas	
				1	2	3	4	1	2	3	4	1	2			3	L.água	L. lamas	mistas
1/2	Sáb	X													X				
2/2	Dcm	X													X				
3/2	Seg	X			X	X	X	X							X				
4/2	Ter	X													X				
5/2	Qua	X	X		X	X	X	X							X				
6/2	Qui	X													X				
7/2	Sex	X													X	X	X	X	X
8/2	Sáb	X													X				
9/2	Dcm	X													X				
10/2	Seg	X													X				
11/2	Ter	X			X	X	X	X							X				
12/2	Qua	X													X				
13/2	Qui	X	X		X	X	X	X							X				
14/2	Sex	X													X	X	X	X	X
15/2	Sáb	X													X				
16/2	Dom	X													X				
17/2	Seg	X			X	X	X	X							X				
18/2	Ter	X													X				
19/2	Qua	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
20/2	Qui	X													X				
21/2	Sex	X													X	X	X	X	X
22/2	Sáb	X													X				
23/2	Dom	X													X				
24/2	Seg	X													X				
25/2	Ter	X	X		X	X	X	X							X				
26/2	Qua	X													X				
27/2	Qui	X			X	X	X	X							X				
28/2	Sex	X													X	X	X	X	X

amostra hora/ho'a

Amostragem "Completa"

Amostragem "Completíssima"

Elaborado por: *Luís Azevedo*

Data: *30/01/14*

Anexo E. Propagação de Erros na Determinação da CQO

A propagação de erros a seguir apresentada foi feita com o objetivo de comparar o erro associado à determinação da CQO no laboratório da TRATAVE com o erro associado à determinação da CQO no laboratório de tecnologia química do ISEP.

Os erros associados aos equipamentos utilizados são apresentados na Tabela E.1, que se segue.

Tabela E.1 – Erros associados aos equipamentos utilizados na determinação da CQO nos laboratórios de tecnologia química do ISEP e da TRATAVE.

Equipamentos	Erro Associado / mL	
	Laboratório Tecnologia Química ISEP	Laboratório TRATAVE
Micro pipeta	± 0,001	± 0,003
Doseador Solução Digestora	± 0,05	± 0,05
Doseador Solução Catalítica	± 0,1	± 0,1

Uma vez que

$$v_{total} = v_{sol.cat.} + v_{sol.dig.} + v_{amostra}$$

Equação E.1

O erro associado à determinação da CQO pode ser determinado por recurso a

$$s_{v_{total}} = \sqrt{\left(\frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{sol.cat.}}\right)^2 \cdot s_{v_{sol.cat.}}^2 + \left(\frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{sol.dig.}}\right)^2 \cdot s_{v_{sol.dig.}}^2 + \left(\frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{amostra}}\right)^2 \cdot s_{v_{amostra}}^2}$$

Equação E.2

Uma vez que

$$\frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{sol.cat.}} = \frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{sol.dig.}} = \frac{s_{v_{total}}}{\delta v_{amostra}} = 1$$

então

$$s_{v_{total}} = \sqrt{s_{v_{sol.cat.}}^2 + s_{v_{sol.dig.}}^2 + s_{v_{amostra}}^2}$$

Equação E.3

Tomando como exemplo a determinação do erro associado à determinação da CQO no laboratório da TRATAVE

$$s_{v_{total}} = \sqrt{0,05^2 + 0,1^2 + 0,003^2} = 0,11183 \text{ mL}$$

O erro associado à determinação da CQO no laboratório de tecnologia química do ISEP segue o mesmo método de cálculo. O valor obtido foi 0,11181 mL. Conclui-se, portanto, não existir uma diferença significativa entre os erros associados à determinação da CQO nos laboratórios da TRATAVE e no laboratório de tecnologia química do ISEP.

Anexo F. Resultados Experimentais

A Tabela F.1, que se segue, reúne os resultados experimentais obtidos para a determinação da frequência de amostragem.

Tabela F.1 – Valores de CQO obtidos para a construção da série temporal.

Data:	25-03-2014	27-03-2014	29-03-2014	31-03-2014	02-04-2014	04-04-2014	06-04-2014	08-04-2014	10-04-2014	12-04-2014
Dia	Terça-feira	Quinta-feira	Sábado	Segunda-feira	Quarta-feira	Sexta-feira	Domingo	Terça-feira	Quinta-feira	Sábado
Tempo / h	CQO / (mg O ₂ /L)									
0	566	472	497	307	263	473	242	285	389	249
1	657	418	554	255	400	424	226	289	436	223
2	775	412	475	318	354	435	220	303	441	262
3	741	368	475	571	519	462	217	278	426	263
4	571	359	450	314	390	370	187	277	405	268
5	489	397	469	389	433	362	199	276	449	268
6	509	389	480	213	394	371	244	316	339	271
7	510	296	275	415	415	361	82	338	351	407
8	542	333	271	366	368	350	85	325	350	404
9	454	306	278	579	384	357	83	413	379	212
10	508	365	313	479	437	377	93	377	375	242
11	498	398	298	539	383	334	87	392	405	224
12	718	389	292	561	441	384	70	360	447	226
13	714	421	465	498	432	303	68	349	528	360
14	566	436	546	531	432	298	117	349	663	377
15	710	526	519	518	555	352	195	440	625	549
16	670	580	573	594	565	326	198	513	612	548
17	643	576	649	555	562	324	187	610	552	611
18	689	531	680	510	637	325	184	679	782	526
19	546	544	518	573	556	698	172	493	557	471
20	716	438	635	596	545	376	202	458	520	439
21	502	448	433	575	623	375	166	519	572	382
22	669	445	426	614	622	295	226	447	579	448
23	655	539	447	613	508	297	179	411	575	527

Os resultados experimentais obtidos no estudo de viabilidade da monitorização pelos(as) sensores/sondas implementados(as) na ETAR de Rabada são apresentados da Tabela F.2 à Tabela F.24, que se seguem.

Tabela F.2 – Valores de condutividade obtidos no estudo da sonda HACH LANGE 3798-S sc integrada nos canais de *Parshall* (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Condutividade / (µS/cm)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria (25 °C)	Viés	Sonda	Eletrometria (25 °C)	ΔT	
1	28-04-2014	1004	2350	1346		18,3		
2	29-04-2014	2408	2850	442	23,9	21,8	-2,1	
3	30-04-2014	2909	2910	1	24,5	21,4	-3,1	
4	09-05-2014	2601	2400	-201	26,5	26,2	-0,3	
5	12-05-2014	1421	2150	729	21,2	22,5	1,3	
6	13-05-2014	3146	4450	1304	26,2	24,7	-1,5	
7	14-05-2014	2812	2790	-22	26,7	26,0	-0,7	
8	15-05-2014	3016	3650	634	26,6	25,9	-0,7	
9	16-05-2014	2543	2500	-43	26,3	26,1	-0,2	
10	19-05-2014	2424	2880	456	22,2	22,2	0,0	
11	20-05-2014	3532	3870	338	24,8	22,8	-2,0	
12	22-05-2014	1846	2780	934	21,9	21,6	-0,3	
13	23-05-2014	2136	2210	74	23,4	22,6	-0,8	
14	26-05-2014	1815	2150	335	19,7	20,4	0,7	
15	27-05-2014	2022	2420	398	24,2	23,0	-1,2	
16	30-05-2014	2963	2890	-73	27,2	26,9	-0,3	
17	03-06-2014	2928	2570	-358	26,8	25,1	-1,7	
18	04-06-2014	2972	2750	-222	28,7	22,3	-6,4	
19	05-06-2014	2710	2580	-130	27,7	26,2	-1,5	
20	06-06-2014	2757	2600	-157	28,2	25,2	-3,0	
21	09-06-2014	2049	2670	621	22,3	22,3	0,0	
22	11-06-2014	2520	2800	280	23,3	24,0	0,7	
23	12-06-2014	3231	3160	-71	28,5	28,5	0,0	
24	13-06-2014	3214	3080	-134	29,3	23,0	-6,3	
25	17-06-2014	3220	3080	-140	29,3	28,2	-1,1	
26	07-07-2014	1760	1627	-133	22,6			
27	08-07-2014	4645	3840	-805	28,7	27,5	-1,2	
28	10-07-2014	3540	3360	-180	27,6	27,8	0,2	
29	14-07-2014	1197	1495	298	22,9	23,7	0,8	Sonda em fase de subida. Nível de efluente constante.
30	15-07-2014	3166	2870	-296	29,8	29,5	-0,3	Sonda em fase de subida. Nível de efluente constante.

Tabela F.2 (Cont.) - Valores de condutividade obtidos no estudo da sonda HACH LANGE 3798-S sc integrada nos canais de *Parshall* (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Condutividade / ($\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria (25 °C)	Viés	Sonda	Eletrometria (25 °C)	ΔT	
31	16-07-2014	4576	4840	264	31,9	30,7	-1,2	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
32	17-07-2014	3282	3120	-162	31,6	28,1	-3,5	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
33	18-07-2014	3370	3600	230	30,1	28,6	-1,5	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
34	21-07-2014	2091	2360	269	25,4	25,4	0,0	Sonda em fase de subida lenta. Nível de efluente constante.
35	21-07-2014	2129	2450	321	25,4	31,7	6,3	Sonda em fase de subida lenta. Nível de efluente constante.
36	21-07-2014	2640	4190	1550	26,3	26,8	0,5	Nível de efluente desceu rapidamente.
37	22-07-2014	3515	3230	-285	28,7	27,9	-0,8	Sonda em fase de descida lenta. Nível de efluente constante.
38	23-07-2014	3657	3750	93	30,6	28,9	-1,7	Sonda em fase de subida muito lenta. Nível de efluente constante.
39	23-07-2014	3669	3350	-319	30,6	29,4	-1,2	Sonda em fase de descida lenta. Nível de efluente constante.
40	23-07-2014	3222	2890	-332	30,5	29,2	-1,3	Sonda em fase de subida lenta. Nível de efluente constante.
41	24-07-2014	3832	4130	298	31,0	29,1	-1,9	Sonda alternou entre fases de subida e descida lentas. Nível de efluente constante.
42	24-07-2014	3094	2820	-274	29,1	27,9	-1,2	Sonda em fase de descida lenta. Nível de efluente constante.
43	25-07-2014	3808	2960	-848	30,5	28,6	-1,9	Sonda em fase de descida muito lenta. Nível de efluente constante.
44	28-07-2014	3784	3030	-754	30,5	28,4	-2,1	Sexta-feira dia de muitas descargas de efluentes.
45	28-07-2014	1919	2760	841	26,6	26,1	-0,5	Sonda em fase de subida lenta. Nível de efluente subiu.
46	28-07-2014	3416	2540	-876	30,5	29,4	-1,1	
47	28-07-2014	1875	2430	555	26,3	25,7	-0,6	
48	28-07-2014	1861	2370	509	26,2	25,7	-0,5	
49	29-07-2014	3106	2920	-186	30,1	29,8	-0,3	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
50	30-07-2014	4259	4480	221	31,7	31,2	-0,5	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
51	31-07-2014	3894	3920	26	31,3	30,7	-0,6	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.
52	01-08-2014	3302	3250	-52	32,7	31,2	-1,5	Sonda e nível de efluente aproximadamente constantes.

Tabela F.3 - Valores de pH obtidos no estudo do HACH LANGE *pHD* Sensor integrado nos canais de *Parshall* (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	pH			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria	Viés	Sonda	Eletrometria	ΔT	
1	28-04-2014	6,38	8,34	1,96	N. R.	18,6		
2	29-04-2014	7,76	9,18	1,42	23,90	22,2	-1,7	
3	02-05-2014	9,45	8,74	-0,71	19,80	21,7	1,9	
4	09-05-2014	9,84	9,24	-0,60	26,5	26,8	0,3	
5	12-05-2014	8,27	7,97	-0,30	21,2	23,0	1,8	
6	13-05-2014	9,36	8,47	-0,89	26,2	25,6	-0,6	
7	14-05-2014	10,34	9,52	-0,82	26,7	26,9	0,2	
8	15-05-2014	9,64	8,85	-0,79	26,6	26,6	0,0	
9	16-05-2014	9,57	9,19	-0,38	26,3	26,7	0,4	
10	19-05-2014	7,73	8,19	0,46	22,2	23,1	0,9	
11	20-05-2014	9,19	8,01	-1,18	24,8	23,6	-1,2	
12	22-05-2014	9,34	9,60	0,26	21,9	22,5	0,6	
13	23-05-2014	9,46	10,32	0,86	23,6	23,4	-0,2	
14	26-05-2014	8,56	7,76	-0,80	19,7	21,3	1,6	
15	27-05-2014	9,60	8,83	-0,77	22,3	24,2	1,9	
16	30-05-2014	10,03	9,11	-0,92	27,2	27,7	0,5	
17	02-06-2014	7,84	7,48	-0,36	21,6	23,3	1,7	
18	03-06-2014	9,68	8,66	-1,02	26,8	26,2	-0,6	
19	04-06-2014	9,99	8,93	-1,06	28,7	28,1	-0,6	
20	13-06-2014	9,81	9,58	-0,23	29,3	23,0	-6,3	
21	16-06-2014	9,19	8,87	-0,32	27,1	24,5	-2,6	
22	17-06-2014	9,74	9,25	-0,49	28,6	22,9	-5,7	Foi feita a calibração da sonda.
23	18-06-2014	8,79	8,78	-0,01				
24	18-06-2014	9,24	9,16	-0,08	30,4			
25	19-06-2014	9,75	9,48	-0,27	30,0	24,5	-5,5	
26	23-06-2014	8,53	8,09	-0,44	23,2	23,5	0,3	
27	25-06-2014	9,62	9,05	-0,57	28,3	25,7	-2,6	
28	26-06-2014	9,94	9,41	-0,53	30,3	23,8	-6,5	
29	27-06-2014	9,90	9,36	-0,54	29,0	26,1	-2,9	
30	30-06-2014	7,95	7,65	-0,30	22,1	23,3	1,2	
31	01-07-2014	9,24	8,79	-0,45	28,3	25,6	-2,7	
32	02-07-2014	9,71	9,17	-0,54	29,7	25,6	-4,1	
33	03-07-2014	9,86	9,27	-0,59	30,0	26,3	-3,7	
34	04-07-2014	9,56	9,04	-0,52	30,0	24,3	-5,7	Nível de efluente baixo.
35	07-07-2014	8,69	8,16	-0,53	22,6	22,9	0,3	
36	08-07-2014	9,53	9,00	-0,53	28,7	24,6	-4,1	
37	09-07-2014	9,39	8,94	-0,45	29,5	26,2	-3,3	

Tabela F.3 (Cont.) - Valores de pH obtidos no estudo do HACH LANGE *pHD Sensor* integrado nos canais de *Parshall* (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	pH			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria	Erro	Sonda	Eletrometria	ΔT	
38	10-07-2014	9,70	9,15	-0,55	27,6	25,3	-2,3	
39	15-07-2014	9,74	9,34	-0,40	29,8	28,2	-1,6	
40	16-07-2014	8,81	8,63	-0,18	31,9	26,4	-5,5	
41	17-07-2014	9,17	9,20	0,03	31,6	24,0	-7,6	
42	18-07-2014	9,35	9,21	-0,14	30,1	25,6	-4,5	
43	21-07-2014	9,12	9,27	0,15	25,4	25,9	0,5	

Tabela F.4 – Valores de temperatura obtidos no estudo do HACH LANGE *pHD Sensor* integrado nos canais de *Parshall* (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	
1	29-04-2014	23,9	24,0	0,1	
2	30-04-2014	24,5	24,0	-0,5	
3	02-05-2014	19,8	20,0	0,2	
4	06-05-2014	25,3	24,5	-0,8	
5	09-05-2014	26,5	26,2	-0,3	
6	12-05-2014	21,2	21,6	0,4	
7	13-05-2014	26,2	25,6	-0,6	
8	14-05-2014	26,7	26,0	-0,7	
9	15-05-2014	26,6	26,1	-0,5	
10	16-05-2014	26,3	26,1	-0,2	
11	19-05-2014	22,2	22,4	0,2	
12	20-05-2014	24,8	24,1	-0,7	
13	22-05-2014	21,9	22,1	0,2	
14	23-05-2014	23,4	23,3	-0,1	
15	26-05-2014	19,7	20,4	0,7	
16	27-05-2014	24,2	24,1	-0,1	
17	30-05-2014	27,2	27,0	-0,2	
18	02-06-2014	21,6	21,8	0,2	
19	03-06-2014	26,8	26,4	-0,4	
20	04-06-2014	28,7	28,3	-0,4	
21	05-06-2014	27,7	27,4	-0,3	
22	06-06-2014	28,2	28,0	-0,2	
23	09-06-2014	22,3	22,5	0,2	

Tabela F.4 (Cont.) - Valores de temperatura obtidos no estudo do HACH LANGE *pHD* Sensor integrado nos canais de *Parshall* (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	
24	11-06-2014	23,3	23,3	0,0	
25	12-06-2014	28,5	28,3	-0,2	
26	13-06-2014	29,3	29,2	-0,1	
27	16-06-2014	27,1	26,8	-0,3	Foi alterado o intervalo de leituras.
28	17-06-2014	29,3	28,6	-0,7	
29	18-06-2014	30,4	30,1	-0,3	
30	19-06-2014	30,0	29,8	-0,2	
31	23-06-2014	23,2	23,3	0,1	
32	25-06-2014	28,3	27,8	-0,5	
33	27-06-2014	29,0	28,9	-0,1	
34	30-06-2014	22,1	22,4	0,3	
35	01-07-2014	28,3	28,0	-0,3	
36	02-07-2014	29,7	29,3	-0,4	
37	03-07-2014	30,0	30,2	0,2	
38	04-07-2014	30,0	29,9	-0,1	
39	07-07-2014	22,6	23,0	0,4	
40	08-07-2014	28,7	28,5	-0,2	
41	10-07-2014	27,6	27,9	0,3	
42	16-07-2014	31,9	31,3	-0,6	

Tabela F.5 – Valores de pH obtidos estudo da sonda ATI A15/72/75 integrada na neutralização (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	pH			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria	Viés	Sonda	Eletrometria	ΔT	
1	28-04-2014	8,84	7,16	-1,68		18,1		
2	29-04-2014	10,79	8,88	-1,91		21,9		
3	30-04-2014	10,56	9,01	-1,55		21,8		
4	02-05-2014	9,81	8,14	-1,67		21,4		
5	06-05-2014	10,11	8,94	-1,17		23,9		
6	12-05-2014	9,30	7,71	-1,59		22,9		
7	13-05-2014	11,14	9,09	-2,05		24,9		
8	14-05-2014	11,27	9,26	-2,01		25,2		
9	15-05-2014	11,32	9,25	-2,07		26,1		
10	16-05-2014	10,82	8,83	-1,99		26,7		
11	19-05-2014	9,00	7,62	-1,38	20,8	21,2	0,4	

Tabela F.5 (Cont.) - Valores de pH obtidos estudo da sonda ATI A15/72/75 integrada na neutralização (Azul: antes calibração, Verde: depois calibração, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	pH			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Eletrometria	Viés	Sonda	Eletrometria	ΔT	
12	20-05-2014	10,66	8,27	-2,39	24,5	22,2	-2,3	
13	22-05-2014	10,80	8,53	-2,27	21,0	21,7	0,7	
14	23-05-2014	11,51	9,25	-2,26	23,1	22,7	-0,4	
15	26-05-2014	9,85	7,17	-2,68	18,5	20,3	1,8	
16	27-05-2014	9,82	8,25	-1,57	23,4	24,1	0,7	
17	28-05-2014	10,85	8,95	-1,90	25,0	24,5	-0,5	
18	28-05-2014	10,84	8,92	-1,92	25,0	25,3	0,3	
19	30-05-2014	10,97	8,78	-2,19	26,8	27,1	0,3	
20	02-06-2014	9,13	7,45	-1,68	21,7	23,0	1,3	
21	13-06-2014	9,36	9,38	0,02	28,9	23,4	-5,5	
22	16-06-2014	7,15	7,70	0,55	23,9	24,9	1,0	
23	17-06-2014	9,05	9,23	0,18	28,4	22,6	-5,8	
24	18-06-2014	8,75	8,65	-0,10	29,9			
25	19-06-2014	8,06	8,42	0,36	30,3	23,8	-6,5	
26	23-06-2014	7,29	7,53	0,24	22,4	23,3	0,9	
27	25-06-2014	9,12	8,85	-0,27	26,7	24,8	-1,9	
28	26-06-2014	9,24	8,88	-0,36	28,6	23,6	-5,0	
29	27-06-2014	9,23	8,96	-0,27	28,9	25,7	-3,2	
30	30-06-2014	7,24	7,37	0,13	21,7	23,2	1,5	
31	01-07-2014	8,37	8,16	-0,21	27,4	25,5	-1,9	
32	02-07-2014	9,40	9,02	-0,38	28,4	24,4	-4,0	
33	03-07-2014	9,45	9,05	-0,40	29,5	26,1	-3,4	
34	04-07-2014	8,76	8,46	-0,30	29,4	24,2	-5,2	
35	07-07-2014	7,02	7,41	0,39	21,5	22,7	1,2	
36	08-07-2014	8,27	8,27	0,00	27,5	23,9	-3,6	
37	09-07-2014	8,02	8,21	0,19	28,2	25,0	-3,2	
38	10-07-2014	7,60	8,41	0,81	27,2	25,2	-2,0	
39	15-07-2014	8,91	8,60	-0,31	29,0	27,6	-1,4	
40	16-07-2014	8,76	8,44	-0,32	30,6	26,1	-4,5	
41	17-07-2014	9,23	8,92	-0,31	30,5	23,3	-7,2	
42	18-07-2014	8,35	8,30	-0,05	28,9	25,2	-3,7	
43	21-07-2014	8,12	8,00	-0,12	24,5	25,6	1,1	

Tabela F.6 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE LDO Sensor integrado na saída da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	1,69	2,02	0,33	19,3	18,2	-1,1	
2	29-04-2014	0,25	0,21	-0,04	20,8	20,0	-0,8	
3	30-04-2014	0,17	0,17	0,00	23,0	22,1	-0,9	
4	02-05-2014	0,20	0,20	0,00	22,6	21,7	-0,9	
5	06-05-2014	0,18	0,23	0,05	22,0	21,0	-1,0	
6	09-05-2014	3,07	0,68	-2,39	25,4	24,3	-1,1	Sonda com resposta muito lenta → outlier
7	12-05-2014	0,28	0,21	-0,07	23,6	22,7	-0,9	
8	13-05-2014	0,74	1,14	0,40	23,3	22,2	-1,1	
9	14-05-2014	0,73	0,20	-0,53	24,3	23,4	-0,9	
10	15-05-2014	1,03	1,42	0,39	24,7	23,8	-0,9	
11	19-05-2014	2,64	2,21	-0,43	23,7	22,8	-0,9	
12	20-05-2014	0,20	0,20	0,00	23,0	22,1	-0,9	
13	22-05-2014	2,86	2,45	-0,41	23,3	22,4	-0,9	
14	23-05-2014	2,44	2,20	-0,24	23,0	22,0	-1,0	
15	26-05-2014	2,02	1,89	-0,13	20,6	19,7	-0,9	
16	26-05-2014	2,39	2,16	-0,23	20,6	19,7	-0,9	
17	27-05-2014	0,19	0,19	0,00	21,5	20,5	-1,0	
18	27-05-2014	0,19	0,17	-0,02	21,5	20,6	-0,9	
19	30-05-2014	0,18	0,14	-0,04	25,1	24,2	-0,9	
20	30-05-2014	0,23	0,14	-0,09	25,2	24,3	-0,9	
21	02-06-2014	1,87	1,63	-0,24	23,8	22,9	-0,9	
22	02-06-2014	1,29	1,49	0,20	23,8	22,9	-0,9	
23	03-06-2014	2,20	1,92	-0,28	24,8	23,5	-1,3	
24	03-06-2014	1,20	1,04	-0,16	24,8	23,9	-0,9	
25	04-06-2014	0,17	0,14	-0,03	26,2	25,2	-1,0	
26	04-06-2014	0,31	0,13	-0,18	26,2	26,2	0,0	
27	05-06-2014	0,52	0,34	-0,18	26,3	25,4	-0,9	
28	05-06-2014	2,58	2,62	0,04	26,3	25,5	-0,8	
29	06-06-2014	0,62	0,60	-0,02	26,9	26,0	-0,9	
30	09-06-2014	3,45	1,91	-1,54	24,2	23,3	-0,9	
31	09-06-2014	3,02	0,42	-2,60	24,2	23,2	-1,0	Sonda com resposta lenta → outlier
32	11-06-2014	0,78	0,63	-0,15	22,9	22,1	-0,8	
33	11-06-2014	0,53	0,63	0,10	23,0	22,1	-0,9	
34	12-06-2014	0,23	0,15	-0,08	24,9	24,1	-0,8	
35	12-06-2014	3,20	3,31	0,11	25,0	24,0	-1,0	
36	13-06-2014	2,62	2,43	-0,19	27,4	26,6	-0,8	
37	16-06-2014	1,60	1,33	-0,27	26,4	25,5	-0,9	

Tabela F.6 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
38	16-06-2014	1,77	1,60	-0,17	26,4	25,2	-1,2	
39	17-06-2014	0,42	0,41	-0,01	26,4	25,4	-1,0	

Tabela F.7 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	0,71	1,46	0,75	18,4	18,3	-0,1	
2	29-04-2014	0,16	0,22	0,06	20,0	19,8	-0,2	
3	30-04-2014	0,18	0,19	0,01	22,1	22,0	-0,1	
4	02-05-2014	0,56	1,60	1,04	21,7	21,6	-0,1	
5	06-05-2014	0,20	0,72	0,52	21,1	21,1	0,0	
6	09-05-2014	0,55	1,74	1,19	24,4	24,2	-0,2	Sonda com resposta muito lenta → <i>outlier</i>
7	12-05-2014	0,88	2,79	1,91	22,7	22,5	-0,2	Sonda com resposta muito lenta → <i>outlier</i>
8	13-05-2014	0,27	1,51	1,24	22,2	22,2	0,0	
9	14-05-2014	0,57	2,20	1,63	23,2	23,1	-0,1	
10	15-05-2014	0,22	2,65	2,43	23,5	23,2	-0,3	
11	19-05-2014	3,12	2,83	-0,29	22,8	22,6	-0,2	
12	20-05-2014	0,16	0,17	0,01	22,1	21,8	-0,3	
13	22-05-2014	2,55	2,17	-0,38	22,2	22,1	-0,1	
14	23-05-2014	2,95	2,81	-0,14	22,0	21,8	-0,2	
15	26-05-2014	2,14	1,96	-0,18	19,6	19,4	-0,2	
16	26-05-2014	2,25	1,93	-0,32	19,6	19,5	-0,1	
17	27-05-2014	0,19	0,16	-0,03	20,5	20,5	0,0	
18	27-05-2014	0,26	0,28	0,02	20,6	20,5	-0,1	
19	30-05-2014	0,15	0,16	0,01	24,2	24,0	-0,2	
20	30-05-2014	0,16	0,13	-0,03	24,2	24,1	-0,1	
21	02-06-2014	3,56	3,26	-0,30	22,8	22,7	-0,1	
22	02-06-2014	3,27	3,07	-0,20	22,8	22,7	-0,1	
23	03-06-2014	2,51	2,33	-0,18	23,7	23,7	0,0	
24	03-06-2014	2,76	2,50	-0,26	23,8	23,7	-0,1	
25	04-06-2014	0,67	0,37	-0,30	25,0	25,0	0,0	
26	04-06-2014	0,65	0,51	-0,14	25,1	25,0	-0,1	
27	05-06-2014	1,14	0,97	-0,17	25,2	25,1	-0,1	
28	05-06-2014	1,30	1,07	-0,23	25,2	25,0	-0,2	

Tabela F.7 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
29	06-06-2014	0,96	0,16	-0,80	25,8	25,8	0,0	
30	09-06-2014	0,32	0,35	0,03	23,3	23,2	-0,1	
31	09-06-2014	0,61	0,66	0,05	23,3	23,1	-0,2	
32	11-06-2014	0,45	0,38	-0,07	22,2	22,1	-0,1	
33	11-06-2014	0,17	0,29	0,12	22,2	22,3	0,1	
34	12-06-2014	0,16	0,17	0,01	24,1	24,0	-0,1	
35	12-06-2014	0,16	0,14	-0,02	24,2	24,2	0,0	
36	13-06-2014	2,24	2,32	0,08	26,5	26,4	-0,1	
37	16-06-2014	0,17	0,15	-0,02	25,7	25,5	-0,2	
38	16-06-2014	0,16	0,11	-0,05	25,7	25,5	-0,2	
39	17-06-2014	0,18	0,20	0,02	25,6	25,5	-0,1	
40	17-06-2014	0,17	0,14	-0,03	25,6	25,5	-0,1	
41	18-06-2014	0,87	0,81	-0,06	26,2	26,0	-0,2	
42	18-06-2014	0,71	0,56	-0,15	26,2	26,1	-0,1	
43	19-06-2014	1,38	1,32	-0,06	27,4	27,2	-0,2	
44	19-06-2014	1,17	1,14	-0,03	27,4	27,2	-0,2	
45	19-06-2014	1,00	0,77	-0,23	27,4	27,3	-0,1	
46	19-06-2014	0,85	0,65	-0,20	27,4	27,3	-0,1	
47	20-06-2014	2,13	1,89	-0,24	27,0	26,9	-0,1	
48	20-06-2014	2,52	1,23	-1,29	27,0	26,9	-0,1	

Tabela F.8 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	3,37	2,85	-0,52	15,3	18,3	3,0	
2	29-04-2014	0,25	0,24	-0,01	17,0	20,0	3,0	
3	02-05-2014	0,22	0,19	-0,03	18,6	21,7	3,1	
4	06-05-2014	0,23	0,19	-0,04	18,1	21,2	3,1	
5	09-05-2014	0,85	0,99	0,14	21,2	24,5	3,3	
6	12-05-2014	1,37	1,12	-0,25	19,4	22,6	3,2	
7	13-05-2014	1,22	1,60	0,38	18,5	22,0	3,5	
8	14-05-2014	0,22	0,18	-0,04	20,6	23,2	2,6	
9	15-05-2014	1,16	1,27	0,11	20,4	23,7	3,3	
10	19-05-2014	2,35	2,05	-0,30	19,4	22,6	3,2	

Tabela F.8 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
11	20-05-2014	0,20	0,18	-0,02	18,7	21,9	3,2	
12	22-05-2014	2,70	2,02	-0,68	18,8	22,2	3,4	
13	23-05-2014	2,92	2,19	-0,73	18,6	21,9	3,3	
14	26-05-2014	2,53	2,11	-0,42	16,4	19,5	3,1	
15	26-05-2014	1,90	1,54	-0,36	16,2	19,6	3,4	
16	27-05-2014	0,22	0,19	-0,03	17,1	20,6	3,5	
17	27-05-2014	0,22	0,16	-0,06	17,2	20,6	3,4	
18	30-05-2014	0,20	0,14	-0,06	20,6	24,2	3,6	
19	30-05-2014	0,20	0,11	-0,09	20,7	24,3	3,6	
20	02-06-2014	3,26	2,50	-0,76	19,3	22,9	3,6	
21	02-06-2014	3,68	2,92	-0,76	19,3	22,9	3,6	
22	03-06-2014	2,50	1,87	-0,63	20,2	23,8	3,6	
23	03-06-2014	2,59	2,11	-0,48	20,2	23,8	3,6	
24	04-06-2014	2,82	0,13	-2,69	21,5	25,2	3,7	
25	04-06-2014	0,95	0,73	-0,22	21,5	25,6	4,1	
26	05-06-2014	3,53	0,75	-2,78	21,7	25,3	3,6	
27	05-06-2014	1,26	0,76	-0,50	21,6	25,4	3,8	
28	05-06-2014	3,57	3,26	-0,31	21,6	25,2	3,6	
29	05-06-2014	3,25	3,17	-0,08	21,6	25,3	3,7	
30	06-06-2014	2,94	0,15	-2,79	22,2	25,9	3,7	
31	09-06-2014	1,68	0,45	-1,23	19,7	23,1	3,4	
32	09-06-2014	3,73	0,38	-3,35	19,7	23,3	3,6	
33	11-06-2014	0,22	0,14	-0,08	18,5	22,2	3,7	
34	11-06-2014	0,52	0,25	-0,27	18,5	22,3	3,8	
35	12-06-2014	0,21	0,19	-0,02	20,4	24,1	3,7	
36	12-06-2014	0,20	0,13	-0,07	20,5	24,3	3,8	
37	13-06-2014	2,04	1,59	-0,45	22,8	26,6	3,8	
38	16-06-2014	3,54	0,14	-3,40	22,0	25,7	3,7	
39	16-06-2014	0,20	0,13	-0,07	21,9	25,5	3,6	
40	17-06-2014	0,22	0,19	-0,03	21,9	25,0	3,1	
41	17-06-2014	0,15	0,19	0,04	21,9	25,7	3,8	
42	18-06-2014	0,20	0,18	-0,02	22,4	26,3	3,9	
43	18-06-2014	0,26	0,13	-0,13	22,5	26,3	3,8	
44	19-06-2014	1,83	0,18	-1,65	23,6	27,5	3,9	Leitura feita em fase de recuperação. Sonda apresenta uma recuperação lenta → <i>outlier</i>
45	19-06-2014	0,54	0,16	-0,38	23,6	27,6	4,0	
46	20-06-2014	0,76	0,19	-0,57	27,2	27,2	0,0	

Tabela F.8 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
47	20-06-2014	5,58	0,17	-5,41	23,3	27,2	3,9	
48	20-06-2014	2,79	2,31	-0,48	23,3	27,3	4,0	

Tabela F.9 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 4ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	2,21	2,27	0,06	18,3	18,3	0,0	
2	29-04-2014	0,18	0,41	0,23	20,1	19,8	-0,3	
3	30-04-2014	0,22	0,19	-0,03	22,3	22,1	-0,2	
4	06-05-2014	0,66	1,83	1,17	21,3	21,2	-0,1	Sonda com resposta muito lenta → <i>outlier</i>
5	09-05-2014	0,16	0,19	0,03	24,6	24,2	-0,4	
6	12-05-2014	0,16	0,22	0,06	22,6	22,4	-0,2	
7	13-05-2014	0,60	0,37	-0,23	22,1	21,9	-0,2	
8	14-05-2014	0,16	0,99	0,83	23,3	22,7	-0,6	
9	15-05-2014	1,12	1,01	-0,11	23,8	23,6	-0,2	
10	19-05-2014	0,66	1,62	0,96	22,9	22,4	-0,5	
11	20-05-2014	0,17	0,19	0,02	22,0	21,7	-0,3	
12	22-05-2014	2,53	2,23	-0,30	22,0	21,9	-0,1	
13	23-05-2014	0,18	0,18	0,00	21,9	21,4	-0,5	
14	26-05-2014	1,91	1,76	-0,15	19,6	19,2	-0,4	
15	26-05-2014	1,10	0,92	-0,18	19,6	19,4	-0,2	
16	27-05-2014	0,18	0,15	-0,03	20,5	20,5	0,0	
17	27-05-2014	0,17	0,19	0,02	20,6	20,5	-0,1	
18	30-05-2014	0,18	0,15	-0,03	24,2	24,0	-0,2	
19	30-05-2014	0,21	0,17	-0,04	24,2	24,0	-0,2	
20	02-06-2014	2,26	2,01	-0,25	22,9	22,7	-0,2	
21	02-06-2014	1,74	1,72	-0,02	22,9	22,8	-0,1	
22	03-06-2014	1,04	0,95	-0,09	23,8	23,5	-0,3	
23	03-06-2014	1,46	1,27	-0,19	23,9	23,7	-0,2	
24	04-06-2014	0,25	0,26	0,01	25,1	24,5	-0,6	
25	04-06-2014	0,16	0,13	-0,03	25,1	25,1	0,0	
26	05-06-2014	0,22	0,15	-0,07	25,4	25,3	-0,1	
27	05-06-2014	0,17	0,12	-0,05	25,5	25,3	-0,2	
28	06-06-2014	0,16	0,13	-0,03	26,0	25,9	-0,1	

Tabela F.9 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na saída da 4ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
29	09-06-2014	0,16	0,27	0,11	23,4	22,9	-0,5	
30	09-06-2014	3,06	0,16	-2,90	23,3	23,1	-0,2	Sonda com resposta lenta → <i>outlier</i>
31	11-06-2014	0,17	0,24	0,07	22,3	22,0	-0,3	
32	11-06-2014	0,33	0,20	-0,13	22,3	22,2	-0,1	
33	12-06-2014	0,17	0,22	0,05	24,1	23,9	-0,2	
34	12-06-2014	0,16	0,18	0,02	24,2	24,2	0,0	
35	13-06-2014	2,04	1,85	-0,19	26,6	26,3	-0,3	
36	16-06-2014	2,69	0,12	-2,57	25,7	25,5	-0,2	
37	16-06-2014	2,79	2,10	-0,69	25,7	25,6	-0,1	Leitura feita com turbina a funcionar → <i>outlier</i>
38	16-06-2014	1,83	1,80	-0,03	25,7	25,6	-0,1	
39	16-06-2014	1,73	1,54	-0,19	25,7	25,6	-0,1	
40	16-06-2014	0,28	0,10	-0,18	25,7	25,6	-0,1	Leitura feita com turbina a funcionar → <i>outlier</i>
41	17-06-2014	3,32	0,29	-3,03	25,7	25,5	-0,2	
42	17-06-2014	2,25	1,78	-0,47	25,7	25,7	0,0	Leitura feita com turbina a funcionar → <i>outlier</i>
43	17-06-2014	0,16	0,11	-0,05	25,8	25,6	-0,2	
44	18-06-2014	0,23	0,24	0,01	26,3	26,1	-0,2	
45	18-06-2014	0,17	0,12	-0,05	26,4	26,3	-0,1	
46	19-06-2014	1,84	1,47	-0,37	27,5	27,1	-0,4	
47	19-06-2014	0,54	0,31	-0,23	27,5	27,4	-0,1	As leituras da sonda oscilavam → <i>outlier</i>
48	20-06-2014	0,16	0,14	-0,02	27,2	27,1	-0,1	
49	20-06-2014	0,17	0,14	-0,03	27,2	27,1	-0,1	

Tabela F.10 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado no meio da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	1,56	1,73	0,17	18,7	18,3	-0,4	
2	29-04-2014	0,30	0,88	0,58	20,3	20,0	-0,3	
3	30-04-2014	0,29	0,26	-0,03	22,4	22,1	-0,3	
4	02-05-2014	0,76	0,16	-0,60	22,0	21,8	-0,2	
5	06-05-2014	0,23	0,22	-0,01	20,9	21,4	0,5	
6	09-05-2014	0,22	0,24	0,02	24,8	24,5	-0,3	
7	12-05-2014	0,31	0,25	-0,06	23,0	22,6	-0,4	
8	13-05-2014	0,55	1,28	0,73	22,7	22,4	-0,3	
9	14-05-2014	0,17	0,91	0,74	23,7	23,3	-0,4	

Tabela F.10 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE LDO Sensor integrado no meio da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
10	15-05-2014	0,23	1,57	1,34	24,1	23,8	-0,3	
11	19-05-2014	1,94	2,13	0,19	23,0	22,6	-0,4	
12	20-05-2014	0,20	0,29	0,09	22,5	21,9	-0,6	
13	22-05-2014	2,61	2,64	0,03	22,7	22,4	-0,3	
14	23-05-2014	1,44	1,32	-0,12	22,3	21,8	-0,5	
15	26-05-2014	0,46	0,42	-0,04	20,0	19,7	-0,3	
16	26-05-2014	2,97	2,63	-0,34	20,0	19,7	-0,3	
17	27-05-2014	0,23	0,25	0,02	20,9	20,5	-0,4	
18	27-05-2014	0,20	0,14	-0,06	20,9	20,7	-0,2	
19	30-05-2014	0,18	0,31	0,13	24,5	24,0	-0,5	
20	30-05-2014	0,17	0,11	-0,06	24,5	24,2	-0,3	
21	02-06-2014	2,12	1,76	-0,36	23,2	23,0	-0,2	
22	02-06-2014	1,30	1,51	0,21	23,2	22,7	-0,5	
23	03-06-2014	0,67	0,77	0,10	24,2	24,0	-0,2	
24	03-06-2014	1,00	1,21	0,21	24,2	23,8	-0,4	
25	04-06-2014	0,23	0,45	0,22	25,6	25,3	-0,3	
26	04-06-2014	0,19	0,19	0,00	25,6	25,2	-0,4	
27	05-06-2014	0,42	0,34	-0,08	25,6	24,9	-0,7	
28	05-06-2014	0,55	0,25	-0,30	25,6	25,2	-0,4	
29	06-06-2014	0,38	0,84	0,46	26,3	25,9	-0,4	
30	09-06-2014	0,62	1,67	1,05	23,5	23,3	-0,2	
31	09-06-2014	0,55	1,15	0,60	23,5	23,3	-0,2	
32	11-06-2014	0,41	1,91	1,50	22,3	22,1	-0,2	
33	11-06-2014	0,65	0,69	0,04	22,3	22,0	-0,3	
34	12-06-2014	0,28	1,16	0,88	24,3	24,1	-0,2	
35	12-06-2014	0,77	2,22	1,45	24,4	24,3	-0,1	
36	13-06-2014	0,23	2,26	2,03	26,8	26,7	-0,1	
37	16-06-2014	0,19	0,65	0,46	25,8	25,5	-0,3	
38	16-06-2014	0,18	2,08	1,90	25,7	25,3	-0,4	
39	17-06-2014	0,17	0,92	0,75	25,7	25,5	-0,2	
40	17-06-2014	0,18	0,75	0,57	25,7	25,6	-0,1	
41	18-06-2014	0,24	0,49	0,25	26,4	26,2	-0,2	
42	18-06-2014	0,19	1,60	1,41	26,4	26,2	-0,2	
43	19-06-2014	0,19	1,04	0,85	27,6	27,5	-0,1	
44	19-06-2014	0,22	2,86	2,64	27,7	27,4	-0,3	
45	20-06-2014	0,17	0,67	0,50	26,8	27,1	0,3	
46	20-06-2014	0,25	2,45	2,20	27,2	26,9	-0,3	

Tabela F.11 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado no meio da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	1,16	1,31	0,15	18,5	18,3	-0,2	
2	29-04-2014	0,31	0,34	0,03	20,1	19,9	-0,2	
3	30-04-2014	0,22	0,21	-0,01	22,3	22,0	-0,3	
4	02-05-2014	0,47	1,60	1,13	21,8	21,6	-0,2	
5	06-05-2014	0,25	0,91	0,66	21,2	21,2	0,0	
6	09-05-2014	0,31	2,31	2,00	24,5	24,4	-0,1	Sonda com resposta lenta → <i>outlier</i>
7	12-05-2014	0,38	0,50	0,12	22,7	22,4	-0,3	
8	13-05-2014	0,34	2,00	1,66	22,4	22,3	-0,1	
9	14-05-2014	0,35	2,93	2,58	23,3	23,0	-0,3	
10	15-05-2014	0,43	3,27	2,84	23,6	23,1	-0,5	
11	19-05-2014	3,54	2,91	-0,63	22,8	22,6	-0,2	
12	20-05-2014	0,73	0,54	-0,19	22,2	22,0	-0,2	
13	22-05-2014	2,98	2,70	-0,28	22,2	21,6	-0,6	
14	23-05-2014	3,38	2,85	-0,53	22,1	21,9	-0,2	
15	26-05-2014	2,79	2,20	-0,59	19,6	19,5	-0,1	
16	26-05-2014	3,01	2,51	-0,50	19,6	19,5	-0,1	
17	27-05-2014	0,57	0,43	-0,14	20,7	20,5	-0,2	
18	27-05-2014	1,27	1,04	-0,23	20,6	20,5	-0,1	
19	30-05-2014	0,21	0,19	-0,02	24,3	24,1	-0,2	
20	30-05-2014	0,25	0,15	-0,10	24,3	24,2	-0,1	
21	02-06-2014	3,61	3,05	-0,56	22,9	22,8	-0,1	
22	02-06-2014	4,13	3,50	-0,63	22,9	22,8	-0,1	
23	03-06-2014	3,22	2,81	-0,41	23,9	23,7	-0,2	
24	03-06-2014	3,14	2,68	-0,46	23,9	23,7	-0,2	
25	04-06-2014	1,53	1,55	0,02	25,2	24,7	-0,5	
26	04-06-2014	1,20	1,05	-0,15	25,2	25,0	-0,2	
27	05-06-2014	1,50	1,36	-0,14	25,3	25,1	-0,2	
28	05-06-2014	1,61	1,55	-0,06	25,3	25,1	-0,2	
29	06-06-2014	0,57	0,36	-0,21	25,9	25,7	-0,2	
30	09-06-2014	0,96	0,78	-0,18	23,4	23,2	-0,2	
31	09-06-2014	1,07	0,86	-0,21	23,4	23,3	-0,1	
32	11-06-2014	1,04	1,05	0,01	22,3	22,0	-0,3	
33	11-06-2014	1,73	1,50	-0,23	22,3	22,2	-0,1	
34	12-06-2014	0,61	0,45	-0,16	24,2	24,2	0,0	
35	12-06-2014	0,66	0,43	-0,23	20,3	24,3	4,0	
36	13-06-2014	3,31	2,89	-0,42	26,5	26,6	0,1	
37	16-06-2014	0,46	0,17	-0,29	25,8	25,5	-0,3	

Tabela F.11 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE LDO Sensor integrado no meio da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
38	16-06-2014	1,08	0,92	-0,16	25,7	25,5	-0,2	
39	17-06-2014	0,17	0,14	-0,03	26,9	25,8	-1,1	
40	17-06-2014	0,35	0,37	0,02	25,8	25,6	-0,2	
41	18-06-2014	1,13	0,14	-0,99	26,3	26,2	-0,1	Leitura feita logo após a turbina parar. Tempo de recuperação lento → outlier
42	18-06-2014	0,59	0,89	0,30	26,4	26,3	-0,1	
43	19-06-2014	0,28	0,58	0,30	27,5	27,4	-0,1	
44	19-06-2014	0,26	0,28	0,02	27,5	27,4	-0,1	
45	19-06-2014	0,84	0,14	-0,70	27,9	27,9	0,0	
46	19-06-2014	0,49	0,13	-0,36	27,9	28,9	1,0	
47	20-06-2014	0,64	0,89	0,25	27,1	27,0	-0,1	
48	20-06-2014	0,77	1,17	0,40	27,1	27,0	-0,1	

Tabela F.12 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE LDO Sensor integrado no meio da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	0,80	2,39	1,59	18,5	18,3	-0,2	
2	29-04-2014	0,18	0,38	0,20	20,3	20,1	-0,2	
3	30-04-2014	0,24	0,28	0,04	22,5	22,2	-0,3	
4	02-05-2014	0,21	0,26	0,05	21,9	21,7	-0,2	
5	06-05-2014	0,22	0,22	0,00	21,5	21,3	-0,2	
6	09-05-2014	0,88	1,65	0,77	24,8	24,0	-0,8	
7	12-05-2014	3,38	3,89	0,51	22,9	22,4	-0,5	
8	13-05-2014	0,89	1,42	0,53	22,5	22,3	-0,2	
9	14-05-2014	0,20	0,75	0,55	23,6	23,3	-0,3	
10	15-05-2014	1,53	2,13	0,60	24,0	23,8	-0,2	
11	19-05-2014	2,69	2,34	-0,35	23,6	22,8	-0,8	
12	20-05-2014	0,60	0,43	-0,17	22,4	22,1	-0,3	
13	22-05-2014	2,50	2,41	-0,09	22,5	21,9	-0,6	
14	23-05-2014	2,50	2,22	-0,28	22,3	22,1	-0,2	
15	26-05-2014	2,55	2,24	-0,31	19,8	19,6	-0,2	
16	26-05-2014	3,05	2,57	-0,48	19,8	18,3	-0,2	
17	27-05-2014	0,31	20,8	-0,02	20,8	20,2	-0,6	
18	27-05-2014	0,53	20,9	-0,10	20,9	20,7	-0,2	

Tabela F.12 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado no meio da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
19	30-05-2014	0,68	24,5	-0,15	24,5	24,4	-0,1	
20	30-05-2014	0,35	24,6	-0,22	24,6	24,4	-0,2	
21	02-06-2014	4,23	23,1	-0,90	23,1	22,9	-0,2	
22	02-06-2014	2,95	23,1	-0,41	23,1	22,9	-0,2	
23	03-06-2014	2,49	24,1	-0,35	24,1	24,0	-0,1	
24	03-06-2014	2,41	24,1	-0,32	24,1	24,0	-0,1	
25	04-06-2014	0,49	25,5	-0,01	25,5	25,3	-0,2	
26	04-06-2014	0,48	25,5	-0,13	25,5	25,2	-0,3	
27	05-06-2014	1,08	25,6	-0,09	25,6	25,4	-0,2	
28	05-06-2014	1,14	25,6	0,05	25,6	25,4	-0,2	
29	06-06-2014	0,43	26,2	0,09	26,2	26,0	-0,2	
30	09-06-2014	1,01	23,5	-0,30	23,5	23,4	-0,1	
31	09-06-2014	0,72	23,5	-0,27	23,5	23,3	-0,2	
32	11-06-2014	0,52	22,4	-0,07	22,4	22,1	-0,3	
33	11-06-2014	1,23	22,4	0,04	22,4	22,3	-0,1	
34	12-06-2014	0,39	24,5	-0,02	24,5	24,4	-0,1	
35	12-06-2014	0,40	24,6	-0,05	24,6	24,5	-0,1	
36	13-06-2014	2,42	26,9	-0,22	26,9	26,8	-0,1	
37	16-06-2014	0,17	26,8	-0,02	26,8	25,7	-1,1	
38	16-06-2014	0,53	26,0	-0,36	26,0	25,7	-0,3	
39	17-06-2014	0,17	26,3	-0,02	26,3	25,9	-0,4	
40	17-06-2014	0,25	26,0	0,01	26,0	25,9	-0,1	
41	18-06-2014	2,35	26,6	-1,82	26,6	26,3	-0,3	
42	18-06-2014	0,47	26,7	0,06	26,7	26,5	-0,2	Sonda em fase de recuperação → <i>outlier</i>
43	18-06-2014	0,37	26,7	0,06	26,7	26,5	-0,2	
45	19-06-2014	0,54	27,8	0,34	27,8	27,5	-0,3	
46	19-06-2014	0,42	27,8	-0,05	27,8	27,5	-0,3	
47	19-06-2014	0,22	27,8	0,03	27,8	27,6	-0,2	
48	20-06-2014	0,60	27,4	0,08	27,4	26,9	-0,5	

Tabela F.13 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	8,84	7,16	-1,68		18,1		
2	29-04-2014	10,79	8,88	-1,91		21,9		
3	30-04-2014	10,56	9,01	-1,55		21,8		
4	02-05-2014	9,81	8,14	-1,67		21,4		
5	06-05-2014	10,11	8,94	-1,17		23,9		
6	12-05-2014	9,30	7,71	-1,59		22,9		
7	13-05-2014	11,14	9,09	-2,05		24,9		
8	14-05-2014	11,27	9,26	-2,01		25,2		
9	15-05-2014	11,32	9,25	-2,07		26,1		
10	16-05-2014	10,82	8,83	-1,99		26,7		
11	19-05-2014	9,00	7,62	-1,38	20,8	21,2	0,4	
12	20-05-2014	10,66	8,27	-2,39	24,5	22,2	-2,3	
13	22-05-2014	10,80	8,53	-2,27	21,0	21,7	0,7	
14	23-05-2014	11,51	9,25	-2,26	23,1	22,7	-0,4	
15	26-05-2014	9,85	7,17	-2,68	18,5	20,3	1,8	
16	27-05-2014	9,82	8,25	-1,57	23,4	24,1	0,7	
17	28-05-2014	10,85	8,95	-1,90	25,0	24,5	-0,5	
18	28-05-2014	10,84	8,92	-1,92	25,0	25,3	0,3	
19	30-05-2014	10,97	8,78	-2,19	26,8	27,1	0,3	
20	02-06-2014	9,13	7,45	-1,68	21,7	23,0	1,3	
21	13-06-2014	9,36	9,38	0,02	28,9	23,4	-5,5	
22	16-06-2014	7,15	7,70	0,55	23,9	24,9	1,0	
23	17-06-2014	9,05	9,23	0,18	28,4	22,6	-5,8	
24	18-06-2014	8,75	8,65	-0,10	29,9			
25	19-06-2014	8,06	8,42	0,36	30,3	23,8	-6,5	
26	23-06-2014	7,29	7,53	0,24	22,4	23,3	0,9	
27	25-06-2014	9,12	8,85	-0,27	26,7	24,8	-1,9	
28	26-06-2014	9,24	8,88	-0,36	28,6	23,6	-5,0	
29	27-06-2014	9,23	8,96	-0,27	28,9	25,7	-3,2	
30	30-06-2014	7,24	7,37	0,13	21,7	23,2	1,5	
31	01-07-2014	8,37	8,16	-0,21	27,4	25,5	-1,9	
32	02-07-2014	9,40	9,02	-0,38	28,4	24,4	-4,0	
33	03-07-2014	9,45	9,05	-0,40	29,5	26,1	-3,4	
34	04-07-2014	8,76	8,46	-0,30	29,4	24,2	-5,2	
35	07-07-2014	7,02	7,41	0,39	21,5	22,7	1,2	
36	08-07-2014	8,27	8,27	0,00	27,5	23,9	-3,6	
37	09-07-2014	8,02	8,21	0,19	28,2	25,0	-3,2	

Tabela F.13 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 1ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
38	10-07-2014	7,60	8,41	0,81	27,2	25,2	-2,0	
39	15-07-2014	8,91	8,60	-0,31	29,0	27,6	-1,4	
40	16-07-2014	8,76	8,44	-0,32	30,6	26,1	-4,5	
41	17-07-2014	9,23	8,92	-0,31	30,5	23,3	-7,2	
42	18-07-2014	8,35	8,30	-0,05	28,9	25,2	-3,7	
43	21-07-2014	8,12	8,00	-0,12	24,5	25,6	1,1	

Tabela F.14 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	0,15	0,23	0,08	18,5	18,3	-0,2	
2	29-04-2014	0,25	0,23	-0,02	20,1	20,3	0,2	
3	30-04-2014	0,14	0,17	0,03	22,5	22,3	-0,2	
4	02-05-2014	0,29	0,25	-0,04	21,8	21,6	-0,2	
5	06-05-2014	0,15	0,21	0,06	21,6	21,4	-0,2	
6	09-05-2014	0,63	2,22	1,59	24,4	24,3	-0,1	Sonda a funcionar mal → <i>outlier</i>
7	12-05-2014	0,14	0,41	0,27	22,7	22,4	-0,3	Leitura feita com a turbina a funcionar → <i>outlier</i>
8	13-05-2014	0,16	0,14	-0,02	22,6	22,5	-0,1	
9	14-05-2014	0,13	0,21	0,08	23,6	22,8	-0,8	
10	15-05-2014	0,13	0,23	0,10	23,9	23,7	-0,2	
11	19-05-2014	0,14	0,17	0,03	22,8	22,6	-0,2	
12	20-05-2014	0,73	0,14	-0,59	22,5	22,0	-0,5	
13	22-05-2014	0,59	0,36	-0,23	22,3	22,2	-0,1	
14	23-05-2014	0,26	0,17	-0,09	22,3	22,2	-0,1	
15	26-05-2014	0,17	0,19	0,02	19,6	19,5	-0,1	
16	26-05-2014	1,73	1,42	-0,31	19,6	19,5	-0,1	
17	27-05-2014	0,54	0,40	-0,14	21,8	20,8	-1,0	
18	27-05-2014	0,15	0,16	0,01	21,8	20,8	-1,0	
19	30-05-2014	0,15	0,16	0,01	24,6	24,3	-0,3	
20	30-05-2014	0,15	0,14	-0,01	24,6	24,4	-0,2	
21	02-06-2014	0,14	0,16	0,02	22,9	22,8	-0,1	
22	02-06-2014	0,15	0,17	0,02	22,9	22,8	-0,1	
23	03-06-2014	0,15	0,19	0,04	24,2	23,9	-0,3	
24	04-06-2014	0,16	0,10	-0,06	25,5	25,4	-0,1	

Tabela F.14 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 2ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
25	04-06-2014	0,21	0,12	-0,09	25,5	25,4	-0,1	
26	05-06-2014	0,37	0,27	-0,10	25,6	25,5	-0,1	
27	05-06-2014	0,32	0,24	-0,08	25,5	25,4	-0,1	
28	06-06-2014	0,31	0,13	-0,18	26,2	25,9	-0,3	
29	09-06-2014	0,22	0,19	-0,03	23,3	23,2	-0,1	
30	09-06-2014	0,14	0,12	-0,02	23,3	23,2	-0,1	
31	11-06-2014	0,34	0,18	-0,16	22,4	22,2	-0,2	
32	11-06-2014	0,34	0,20	-0,14	22,4	22,2	-0,2	
33	12-06-2014	0,14	0,13	-0,01	24,5	24,4	-0,1	
34	12-06-2014	0,34	0,33	-0,01	20,7	24,6	3,9	
35	13-06-2014	0,20	0,25	0,05	26,9	26,7	-0,2	
36	16-06-2014	0,15	0,21	0,06	25,7	25,5	-0,2	
37	16-06-2014	0,16	0,13	-0,03	25,6	25,4	-0,2	
38	17-06-2014	0,13	0,14	0,01	26,9	25,8	-1,1	
39	17-06-2014	0,14	0,21	0,07	26,9	25,8	-1,1	
40	18-06-2014	0,19	0,15	-0,04	26,7	26,4	-0,3	
41	18-06-2014	0,14	0,11	-0,03	26,7	26,6	-0,1	
42	19-06-2014	0,13	0,29	0,16	27,9	27,6	-0,3	
43	19-06-2014	0,14	0,12	-0,02	27,9	27,7	-0,2	
44	20-06-2014	0,13	0,32	0,19	27,3	27,1	-0,2	
45	20-06-2014	0,21	0,29	0,08	27,4	27,2	-0,2	
46	20-06-2014	0,21	0,24	0,03	27,4	27,2	-0,2	
47	03-06-2014	0,15	0,19	0,04	24,2	23,9	-0,3	

Tabela F.15 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
1	28-04-2014	0,17	0,58	0,41	18,4	18,2	-0,2	
2	29-04-2014	0,16	0,20	0,04	20,6	20,4	-0,2	
3	30-04-2014	0,15	0,23	0,08	22,6	22,3	-0,3	
4	02-05-2014	0,16	0,50	0,34	21,9	21,7	-0,2	
5	06-05-2014	0,16	0,22	0,06	21,7	21,5	-0,2	
6	09-05-2014	0,15	24,9	0,01	24,9	24,6	-0,3	
7	12-05-2014	0,16	22,8	0,21	22,8	22,7	-0,1	

Tabela F.15 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
8	13-05-2014	0,16	0,31	0,15	22,7	22,5	-0,2	
9	14-05-2014	0,15	0,18	0,03	23,8	23,5	-0,3	
10	15-05-2014	0,15	0,19	0,04	24,2	23,9	-0,3	
11	19-05-2014	0,63	0,53	-0,10	22,9	22,8	-0,1	
12	20-05-2014	0,19	0,12	-0,07	22,6	22,4	-0,2	
13	22-05-2014	0,37	0,37	0,00	22,4	22,3	-0,1	
14	23-05-2014	0,28	0,20	-0,08	22,4	22,0	-0,4	
15	26-05-2014	0,18	0,18	0,00	19,7	19,6	-0,1	
16	26-05-2014	1,11	0,83	-0,28	19,7	19,6	-0,1	
17	27-05-2014	0,34	0,26	-0,08	21,1	20,9	-0,2	
18	27-05-2014	0,41	0,20	-0,21	21,1	21,0	-0,1	
19	30-05-2014	0,49	0,50	0,01	24,7	24,6	-0,1	
20	30-05-2014	0,16	0,12	-0,04	24,7	24,5	-0,2	
21	02-06-2014	0,57	0,63	0,06	21,8	22,9	1,1	
22	02-06-2014	0,16	0,20	0,04	23,8	22,8	-1,0	
23	03-06-2014	0,73	0,61	-0,12	24,4	24,3	-0,1	
24	03-06-2014	0,68	0,46	-0,22	24,4	24,3	-0,1	
25	04-06-2014	0,19	0,10	-0,09	25,7	25,6	-0,1	
26	04-06-2014	0,21	0,13	-0,08	25,8	25,5	-0,3	
27	05-06-2014	0,49	0,40	-0,09	25,8	25,6	-0,2	
28	05-06-2014	0,35	0,37	0,02	25,8	25,6	-0,2	
29	06-06-2014	0,24	0,37	0,13	26,4	26,2	-0,2	
30	09-06-2014	0,17	0,12	-0,05	23,5	23,3	-0,2	
31	09-06-2014	0,15	0,12	-0,03	23,4	23,3	-0,1	
32	11-06-2014	0,17	0,17	0,00	22,4	22,3	-0,1	
33	11-06-2014	0,16	0,16	0,00	22,4	22,3	-0,1	
34	12-06-2014	0,49	0,38	-0,11	24,8	24,7	-0,1	
35	12-06-2014	0,46	0,52	0,06	24,9	24,8	-0,1	
36	12-06-2014	0,31	0,40	0,09	24,5	24,5	0,0	
37	13-06-2014	0,20	0,24	0,04	27,1	26,7	-0,4	
38	16-06-2014	0,22	0,16	-0,06	25,9	25,7	-0,2	
39	16-06-2014	0,15	0,18	0,03	25,6	25,6	0,0	
41	17-06-2014	0,14	0,14	0,00	26,3	25,9	-0,4	
42	17-06-2014	0,16	0,14	-0,02	26,3	26,1	-0,2	
43	18-06-2014	0,15	0,13	-0,02	26,9	26,6	-0,3	
44	18-06-2014	0,14	0,11	-0,03	26,9	26,7	-0,2	Leitura feita com a turbina a funcionar → outlier
45	19-06-2014	0,14	0,21	0,07	28,1	27,9	-0,2	
46	19-06-2014	0,14	0,12	-0,02	28,1	28,0	-0,1	

Tabela F.15 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos no estudo do HACH LANGE *LDO Sensor* integrado na entrada da 3ª bacia de arejamento (Azul: média de leituras: 60 s, Verde: média de leituras: 0 s, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C			Observações
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT	
47	20-06-2014	0,14	0,22	0,08	27,6	27,3	-0,3	
48	20-06-2014	0,14	0,17	0,03	27,6	27,3	-0,3	

Tabela F.16 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE *SOLITAX sc* integrada na saída da 1ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	SST _{Sonda} / (mg/L)	Gravimetria				Viés	Fator de Ajustamento
				V _{amostra} / mL	m _{filtro} / g	m _{filtro+sólidos} / g	SST _{Gravimetria} / (mg/L)		
1	22-07-2014	10:20	4191	5	0,1027	0,1211	3680	-511	0,8781
2	22-07-2014	10:50	4140	5	0,1006	0,1192	3720	-420	0,8986
3	22-07-2014	09:50	4180	5	0,1004	0,1197	3860	-320	0,9234
4	22-07-2014	11:20	4150	5	0,0993	0,1185	3840	-310	0,9253
5	22-07-2014	11:50	4030	5	0,0992	0,1181	3780	-250	0,9380
6	22-07-2014	12:20	4150	5	0,0893	0,1064	3420	-730	0,8241
7	24-07-2014	17:10	3884	5	0,0905	0,1080	3500	-384	0,9011
8	24-07-2014	19:00	3876	5	0,0897	0,1131	4680	804	1,207
9	24-07-2014	20:00	3972	5	0,0910	0,1070	3200	-772	0,8056
10	24-07-2014	21:00	3981	5	0,0907	0,1086	3580	-401	0,8993
11	24-07-2014	22:15	4027	5	0,0909	0,1072	3260	-767	0,8095

Tabela F.17 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE *SOLITAX sc* integrada na saída da 2ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	SST _{Sonda} / (mg/L)	Gravimetria				Viés	Fator de Ajustamento
				V _{amostra} / mL	m _{filtro} / g	m _{filtro+sólidos} / g	SST _{Gravimetria} / (mg/L)		
1	22-07-2014	09:50	5780	5	0,0970	0,1228	5160	-620	0,8927
2	22-07-2014	10:50	5680	5	0,0996	0,1235	4780	-900	0,8415
3	22-07-2014	11:20	5770	5	0,0964	0,1195	4620	-1150	0,8007
4	22-07-2014	11:50	5730	5	0,0954	0,1192	4760	-970	0,8307
5	22-07-2014	10:20	5718	5	0,0929	0,1173	4880	-838	0,8534
6	22-07-2014	12:20	5774	5	0,0898	0,1130	4640	-1134	0,8036
7	24-07-2014	17:10	5859	5	0,0894	0,1138	4880	-979	0,8329
8	24-07-2014	19:00	6038	5	0,0925	0,1142	4340	-1698	0,7188
9	24-07-2014	20:00	6005	5	0,0906	0,1162	5120	-885	0,8526
10	24-07-2014	21:00	6122	5	0,0896	0,1154	5160	-962	0,8429
11	24-07-2014	22:15	6270	5	0,0903	0,1151	4960	-1310	0,7911

Tabela F.18 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 3ª bacia de arejamento (Azul: antes ajustamento, Verde: depois ajustamento, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	SST _{Sonda} / (mg/L)	Gravimetria				Viés	Fator de Ajustamento
				V _{amostra} / mL	m _{filtro} / g	m _{filtro+sólidos} / g	SST _{Gravimetria} / (mg/L)		
1	22-07-2014	11:20	1230	5	0,0991	0,1228	4740	3510	3,854
2	22-07-2014	09:50	1220	5	0,0940	0,1173	4660	3440	3,820
3	22-07-2014	10:20	1201	5	0,0961	0,1182	4420	3219	3,680
4	22-07-2014	10:50	1214	5	0,0971	0,1198	4540	3326	3,740
5	22-07-2014	11:50	1220	5	0,0962	0,1193	4620	3400	3,787
6	22-07-2014	12:20	1220	5	0,0914	0,1127	4260	3040	3,492
7	24-07-2014	17:10	1203	5	0,0976	0,1142	3320	2117	2,760
8	24-07-2014	19:00	1217	5	0,0900	0,1127	4540	3323	3,730
9	24-07-2014	20:00	1198	5	0,0902	0,1131	4580	3382	3,823
10	24-07-2014	21:00	1177	5	0,0899	0,1204	6100	4923	5,183
11	24-07-2014	22:15	1144	5	0,0911	0,1130	4380	3236	3,829
12	31-07-2014	16:18	4385	5	0,0906	0,1121	4300	-85	0,9806
13	31-07-2014	18:20	4361	5	0,0890	0,1090	4000	-361	0,9172
14	31-07-2014	15:20	4370	5	0,0918	0,1136	4360	-10	0,9977
15	31-07-2014	19:05	4426	5	0,0898	0,1109	4220	-206	0,9535
16	31-07-2014	20:05	4251	5	0,0904	0,1129	4500	249	1,059
17	31-07-2014	20:35	4426	5	0,0893	0,1117	4480	54	1,012
18	31-07-2014	15:45	4220	5	0,0892	0,1112	4400	180	1,043
19	31-07-2014	17:18	4259	5	0,0893	0,1097	4080	-179	0,9580
20	01-08-2014	14:55	4315	5	0,0893	0,1113	4400	85	1,020
21	02-08-2014	16:50	4448	5	0,0900	0,1114	4280	-168	0,9622
22	03-08-2014	17:50	4365	5	0,0891	0,1094	4060	-305	0,9301
23	04-08-2014	19:30	4095	5	0,0885	0,1114	4580	485	1,118

Tabela F.19 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX sc integrada na saída da 4ª bacia de arejamento (Azul: valores considerados, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	SST _{Sonda} / (mg/L)	Gravimetria				Viés	Fator de Ajustamento
				V _{amostra} / mL	m _{filtro} / g	m _{filtro+sólidos} / g	SST _{Gravimetria} / (mg/L)		
1	22-07-2014	09:50	5760	5	0,0932	0,1157	4500	-1260	0,7813
2	22-07-2014	10:20	5680	5	0,0962	0,1188	4520	-1160	0,7958
3	22-07-2014	11:20	5730	5	0,1002	0,1230	4560	-1170	0,7958
4	22-07-2014	10:50	5665	5	0,0966	0,1197	4620	-1045	0,8155
5	22-07-2014	11:50	5772	5	0,0993	0,1225	4640	-1132	0,8039
6	22-07-2014	12:20	5660	5	0,0889	0,1110	4420	-1240	0,7809
7	24-07-2014	17:10	5532	5	0,0901	0,1255	7080	1548	1,280
8	24-07-2014	19:00	5720	5	0,0892	0,1134	4840	-880	0,8462
9	24-07-2014	20:00	5551	5	0,0976	0,1128	3040	-2511	0,5476
10	24-07-2014	21:00	5028	5	0,0898	0,1118	4400	-628	0,8751
11	24-07-2014	22:15	5665	5	0,0905	0,1115	4200	-1465	0,7414

Tabela F.20 – Valores de nitratos obtidos no estudo da sonda S::CAN spectro::lyser integrada no efluente final (Azul: valores considerados).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	NO ₃ -N _{Sonda} / (mg/L)	Método Colorimétrico da Redução do Cádmio					Viés	
				1ª Leitura	2ª Leitura	3ª Leitura	4ª Leitura	F. D.		NO ₃ -N _{CRC} / (mg/L)
1	09-07-2014	16:00	2,88	3,1	3,0	3,1	2,9	1	3,03	0,15
2	10-07-2014	09:10	2,58	3,4	3,3	3,5	3,3	1	3,38	0,80
3	10-07-2014	12:05	2,21	2,6	2,5	2,8	2,7	1	2,65	0,44
4	10-07-2014	14:50	2,08	2,9	3,2	3	3,3	1	3,10	1,02
5	10-07-2014	17:10	2,12	3,6	3,3	3,4	3,2	1	3,38	1,26
6	13-07-2014	06:05	1,73	4,3	4,0	4,0	3,9	1	4,05	2,32
7	13-07-2014	09:35	1,94	4,6	4,2	4,3	4,1	1	4,30	2,36
8	13-07-2014	10:40	2,02	4,0	3,9	3,8	3,6	1	3,83	1,81
9	13-07-2014	11:45	2,06	4,4	4,2	4,2	4,2	1	4,25	2,19
10	13-07-2014	12:40	2,03	4,2	4,0	3,9	3,8	1	3,98	1,95
11	28-07-2014	15:45	2,81	2,70	2,80	2,60	2,60	1	2,68	-0,14

Tabela F.21 – Valores de sólidos suspensos totais obtidos no estudo da sonda S::CAN *spectro::lyser* integrada no efluente final (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	SST _{Sonda} / (mg/L)	Gravimetria				Viés
				V _{amostra} / mL	m _{filtro} / g	m _{filtro+sólidos} / g	SST _{Gravimetria} / (mg/L)	
1	02-09-2014	00:25	10,00	200	0,0920	0,0927	3,50	3,5
2	02-09-2014	03:05	10,00	200	0,0902	0,0912	5,00	5,0
3	02-09-2014	04:55	10,00	200	0,0894	0,0912	9,00	9,0
4	01-09-2014	05:00	10,00	200	0,0897	0,0906	4,50	4,5
5	01-09-2014	01:05	10,00	200	0,0909	0,0918	4,50	4,5
6	01-09-2014	02:25	10,00	200	0,0908	0,0921	6,50	6,5
7	01-09-2014	03:35	10,00	200	0,0895	0,0907	6,00	6,0
8	30-08-2014	09:30	10,00	200	0,0897	0,0907	5,00	5,0
9	01-09-2014	22:00	10,00	205	0,0913	0,0921	3,90	3,9
10	30-08-2014	12:20	10,00	200	0,0900	0,0909	4,50	4,5
11	30-08-2014	06:50	10,00	200	0,0903	0,0908	2,50	2,5
12	29-08-2014	21:45	10,00	200	0,0905	0,0910	2,50	2,5

Tabela F.22 – Valores da carência química de oxigénio obtidos no estudo da sonda S::CAN *spectro::lyser* integrada no efluente final (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	CQO _{Sonda} / (mg O ₂ /L)	Espectrofotometria de Absorção Molecular					Viés
				1ª leitura	2ª leitura	3ª leitura	F.D.	CQO _{EAM} / (mg O ₂ /L)	
1	29-08-2014	21:45	60,00	53,1	53,1	53,0	1	53,07	-6,9
2	30-08-2014	06:50	62,00	60,7	60,6	60,6	1	60,63	-1,4
3	30-08-2014	09:30	59,80	52,7	52,7	52,7	1	52,70	-7,1
4	30-08-2014	12:20	60,00	53,2	53,2	53,1	1	53,17	-6,8
5	01-09-2014	01:05	60,10	38,2	38,2	38,2	1	38,20	-21,9
6	01-09-2014	02:25	60,20	61,6	61,6	61,6	1	61,60	1,4
7	01-09-2014	03:35	60,00	67,0	67,0	67,0	1	67,00	7,0
8	01-09-2014	05:00	60,00	60,6	60,7	60,6	1	60,63	0,6
9	01-09-2014	22:00	59,70	55,4	55,3	55,3	1	55,33	-4,4
10	02-09-2014	00:25	61,00	52,1	52,1	52,1	1	52,10	-8,9
11	02-09-2014	03:05	62,30	27,7	27,7	27,8	1	27,73	-34,6
12	02-09-2014	04:55	60,00	48,7	48,7	48,7	1	48,70	-11,3

Tabela F.23 – Valores de CQO, CBO e da razão CQO/CBO obtidos para amostras compostas do efluente final, entre 06 de maio e 09 de julho de 2014 (Cor de tijolo: valores considerados).

Medição N.º	Data:	CQO _{composta} / (mg O ₂ /L)	CBO _{5 composta} / (mg O ₂ /L)	CQO _{composta} / CBO _{5 composta}
1	06-05-2014	49	7	7,0
2	08-05-2014	56	5	11,2
3	13-05-2014	50	5	10,0
4	15-05-2014	54	5	10,8
5	19-05-2014	54	5	10,8
6	20-05-2014	47	5	9,4
7	27-05-2014	39	5	7,8
8	28-05-2014	50	8	6,3
9	03-06-2014	43	5	8,6
10	05-06-2014	47	5	9,4
11	11-06-2014	70	6	11,7
12	12-06-2014	67	9	7,4
13	16-06-2014	67	11	6,1
14	18-06-2014	58	5	11,6
15	25-06-2014	55	5	11,0
16	26-06-2014	62	5	12,4
17	01-07-2014	55	7	7,9
18	03-07-2014	57	9	6,3
19	07-07-2014	59	5	11,8
20	09-07-2014	57	5	11,4

Tabela F.24 – Valores da carência bioquímica de oxigénio obtidos no estudo da sonda S::CAN *spectro::lyser* integrada no efluente final (Azul: valores considerados).

Medição N.º	Data:	Tempo / h	CBO _{Sonda} / (mg O ₂ /L)	CBO _{Eletrometria} / (mg O ₂ /L)	Viés
1	29-08-2014	21:45	37,60	5,62	-32,0
2	30-08-2014	06:50	37,00	6,42	-30,6
3	30-08-2014	09:30	36,97	5,58	-31,4
4	30-08-2014	12:20	37,30	5,63	-31,7
5	01-09-2014	01:05	36,98	4,05	-32,9
6	01-09-2014	02:25	36,95	6,52	-30,4
7	01-09-2014	03:35	36,84	7,10	-29,7
8	01-09-2014	05:00	37,02	6,42	-30,6
9	01-09-2014	22:00	36,85	5,86	-31,0
10	02-09-2014	00:25	37,65	5,52	-32,1
11	02-09-2014	03:05	37,65	2,94	-34,7
12	02-09-2014	04:55	37,80	5,16	-32,6

Os resultados experimentais da monitorização *in situ* da condutividade, relativos à Figura 5.4, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.25 – Valores de condutividade obtidos na monitorização *in situ*, dia 28 de maio de 2014, nos canais de *Parshall*.

Medição N.º	Condutividade / (µS/cm)			Temperatura / °C			Viés Rel. Abs. / (µS/cm)	ΔViés Rel. Abs. / (µS/cm)
	Sonda	Medidor Consort C562	Viés	Sonda	Medidor Consort C562	ΔT		
1	2648	2590	-58	25,9	25,6	-0,3	2,2	
2	2398	2190	-208	25,8	25,3	-0,5	9,5	7,3
3	2338	2120	-218	25,8	25,8	0,0	10,3	0,8
4	2288	2080	-208	25,8	25,7	-0,1	10,0	-0,3
5	2239	2040	-199	25,7	25,6	-0,1	9,8	-0,2
6	2216	2040	-176	25,6	25,6	0,0	8,6	-1,1
7	2209	2030	-179	25,6	25,6	0,0	8,8	0,2
8	2191	2030	-161	25,5	25,5	0,0	7,9	-0,9
9	2194	2050	-144	25,4	25,3	-0,1	7,0	-0,9
10	2191	2050	-141	25,4	25,4	0,0	6,9	-0,1
11	2180	2040	-140	25,3	25,2	-0,1	6,9	0,0
12	2166	2040	-126	25,3	25,2	-0,1	6,2	-0,7
13	2148	2010	-138	25,2	25,1	-0,1	6,9	0,7
14	2132	1980	-152	25,2	25,1	-0,1	7,7	0,8
15	2117	1980	-137	25,2	25,2	0,0	6,9	-0,8
16	2108	1970	-138	25,1	25,1	0,0	7,0	0,1

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio dissolvido relativos à Figura 5.12, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.26 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 1, dia 24 de junho de 2014.

Tempo / h	Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
09:36:28	24:02						
09:37:17	24:51	0,75	0,41	-0,34	20,3	24,3	4,0
09:37:48	25:22	0,33	0,11	-0,22	20,3	24,3	4,0
09:38:09	25:43	0,25	0,09	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:38:28	26:02	0,23	0,09	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:38:50	26:24	0,22	0,09	-0,13	20,3	24,3	4,0
09:39:08	26:42	0,22	0,12	-0,10	20,3	24,3	4,0
09:39:38	27:12	0,21	0,09	-0,12	20,3	24,3	4,0
09:39:57	27:31	0,21	0,09	-0,12	20,3	24,3	4,0
09:40:22	27:56	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:40:40	28:14	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:40:55	28:29	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:41:07	28:41	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:41:23	28:57	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:41:38	29:12	0,21	0,07	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:41:52	29:26	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:42:08	29:42	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:42:21	29:55	0,20	0,07	-0,13	20,3	24,3	4,0
09:42:39	30:13	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:42:56	30:30	0,20	0,07	-0,13	20,3	24,3	4,0
09:43:20	30:54	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:43:26	31:00	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:43:38	31:12	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:43:50	31:24	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:44:02	31:36	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:44:15	31:49	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:44:25	31:59	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:44:36	32:10	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:44:47	32:21	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:01	32:35	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:13	32:47	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:26	33:00	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:37	33:11	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:49	33:23	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:45:56	33:30	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:46:10	33:44	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:46:23	33:57	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:46:34	34:08	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:46:46	34:20	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:46:57	34:31	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:47:09	34:43	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:47:23	34:57	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:47:36	35:10	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:47:46	35:20	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:47:56	35:30	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:48:07	35:41	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:48:19	35:53	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:48:32	36:06	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:48:43	36:17	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:48:55	36:29	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:49:07	36:41	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:49:19	36:53	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:49:31	37:05	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0

Tabela F.26 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadênciã 1, dia 24 de junho de 2014.

Tempo / h	Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
		Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
09:49:41	37:15	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:49:52	37:26	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:50:03	37:37	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:50:17	37:51	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:50:29	38:03	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:50:41	38:15	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:50:53	38:27	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:51:05	38:39	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:51:19	38:53	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:51:31	39:05	0,23	0,06	-0,17	20,3	24,3	4,0
09:51:44	39:18	0,23	0,06	-0,17	20,3	24,3	4,0
09:51:56	39:30	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:52:08	39:42	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:52:32	40:06	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:52:44	40:18	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:52:56	40:30	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:53:06	40:40	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:53:19	40:53	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:53:34	41:08	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:53:47	41:21	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:53:54	41:28	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:54:15	41:49	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:54:30	42:04	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:54:44	42:18	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:55:00	42:34	0,22	0,06	-0,16	20,3	24,3	4,0
09:55:19	44:53	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:55:30	45:09	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:55:53	45:23	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:56:05	45:35	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:56:23	45:49	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:56:44	46:07	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:56:59	46:21	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:57:19	46:41	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:57:35	46:59	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:57:49	47:17	0,21	0,06	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:58:01	47:34	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:58:15	47:53	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
09:58:33	48:09	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:58:47	48:25	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:59:07	48:41	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:59:25	48:58	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
09:59:43	49:10	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:00:00	49:28	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:00:19	44:53	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:00:35	45:09	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:00:51	45:23	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:01:07	45:35	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0
10:01:24	45:49	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
10:01:36	46:07	0,20	0,05	-0,15	20,3	24,3	4,0
10:01:54	46:21	0,20	0,06	-0,14	20,3	24,3	4,0

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio dissolvido relativos à Figura 5.14, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.27 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8, dia 04 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:17	4,55	3,47	-1,08	23,3	27,6	4,3
01:45	4,47	3,46	-1,01	23,3	27,6	4,3
02:19	4,37	3,33	-1,04	23,3	27,6	4,3
02:49	4,23	3,21	-1,02	23,3	27,6	4,3
03:20	4,09	3,12	-0,97	23,3	27,6	4,3
03:54	4,00	3,02	-0,98	23,3	27,6	4,3
04:19	4,01	2,97	-1,04	23,3	27,6	4,3
05:20	3,67	2,78	-0,89	23,3	27,6	4,3
06:08	3,62	2,79	-0,83	23,3	27,6	4,3
06:37	3,52	2,75	-0,77	23,3	27,6	4,3
07:05	3,66	2,80	-0,86	23,3	27,6	4,3
07:24	3,71	2,79	-0,92	23,3	27,6	4,3
08:33	3,51	2,68	-0,83	23,3	27,6	4,3
09:06	3,29	2,53	-0,76	23,3	27,6	4,3
09:54	3,15	2,33	-0,82	23,3	27,6	4,3
10:31	2,91	2,13	-0,78	23,3	27,6	4,3
10:50	2,99	2,38	-0,61	23,3	27,6	4,3
11:26	3,13	2,30	-0,83	23,3	27,6	4,3
12:02	3,24	2,43	-0,81	23,3	27,6	4,3
12:49	2,97	2,21	-0,76	23,3	27,6	4,3
14:21	2,94	2,29	-0,65	23,3	27,6	4,3
14:46	3,26	2,52	-0,74	23,3	27,6	4,3
15:13	3,28	2,45	-0,83	23,3	27,6	4,3
15:40	3,28	2,46	-0,82	23,3	27,6	4,3
16:21	3,13	2,28	-0,85	23,3	27,6	4,3
16:40	3,09	2,23	-0,86	23,3	27,6	4,3
17:56	2,77	2,08	-0,69	23,3	27,6	4,3
18:25	2,82	1,95	-0,87	23,3	27,6	4,3
18:59	2,55	1,78	-0,77	23,3	27,6	4,3
19:37	2,79	2,02	-0,77	23,3	27,6	4,3
20:05	2,96	2,11	-0,85	23,3	27,6	4,3

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio dissolvido relativos à Figura 5.21, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.28 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 03 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
00:49	0,22	0,19	-0,03	27,1	27,0	-0,1
01:15	0,20	0,20	0,00	27,1	27,0	-0,1
01:39	0,17	0,09	-0,08	27,1	27,0	-0,1
02:13	0,16	0,07	-0,09	27,1	27,0	-0,1
02:35	0,18	0,24	0,06	27,1	27,0	-0,1
03:05	0,19	0,20	0,01	27,1	27,0	-0,1
03:31	0,18	0,09	-0,09	27,1	27,0	-0,1
04:18	0,18	0,20	0,02	27,1	27,0	-0,1
04:49	0,18	0,13	-0,05	27,1	27,0	-0,1
05:23	0,19	0,14	-0,05	27,1	27,0	-0,1
06:01	0,21	0,07	-0,14	27,1	27,0	-0,1
06:22	0,20	0,05	-0,15	27,1	27,0	-0,1
07:58	0,16	0,32	0,16	27,1	27,0	-0,1
08:20	0,17	0,38	0,21	27,1	27,0	-0,1
09:14	0,17	0,45	0,28	27,1	27,0	-0,1
09:54	0,17	0,37	0,20	27,1	27,0	-0,1
10:14	0,17	0,36	0,19	27,1	27,0	-0,1
11:11	0,17	0,33	0,16	27,1	27,0	-0,1
12:34	0,17	0,19	0,02	27,1	27,0	-0,1
13:01	0,18	0,14	-0,04	27,1	27,0	-0,1
13:22	0,18	0,19	0,01	27,1	27,0	-0,1
13:52	0,18	0,26	0,08	27,1	27,0	-0,1
14:37	0,18	0,51	0,33	27,1	27,0	-0,1

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio no meio da 2ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.29 e na Figura F.1, que se seguem.

Tabela F.29 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 27 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:01	3,37	2,86	0,51	26,3	26,2	-0,1
01:42	2,84	2,54	0,30	26,3	26,2	-0,1
02:40	2,36	2,11	0,25	26,3	26,2	-0,1
03:04	2,41	2,11	0,30	26,3	26,2	-0,1
03:53	2,23	2,01	0,22	26,3	26,2	-0,1
05:16	2,16	1,89	0,27	26,3	26,3	0,0
06:17	1,79	1,52	0,27	26,3	26,3	0,0
06:59	2,56	2,22	0,34	26,3	26,2	-0,1
07:53	2,30	1,93	0,37	26,3	26,2	-0,1
08:24	2,37	2,17	0,20	26,3	26,2	-0,1
08:51	2,45	2,14	0,31	26,3	26,2	-0,1
09:19	2,48	2,08	0,40	26,3	26,2	-0,1
09:52	2,45	2,13	0,32	26,3	26,2	-0,1
10:31	2,38	1,96	0,42	26,3	26,2	-0,1
11:17	2,36	2,03	0,33	26,3	26,2	-0,1
13:15	2,10	1,80	0,30	26,3	26,2	-0,1
15:01	2,01	1,65	0,36	26,3	26,2	-0,1

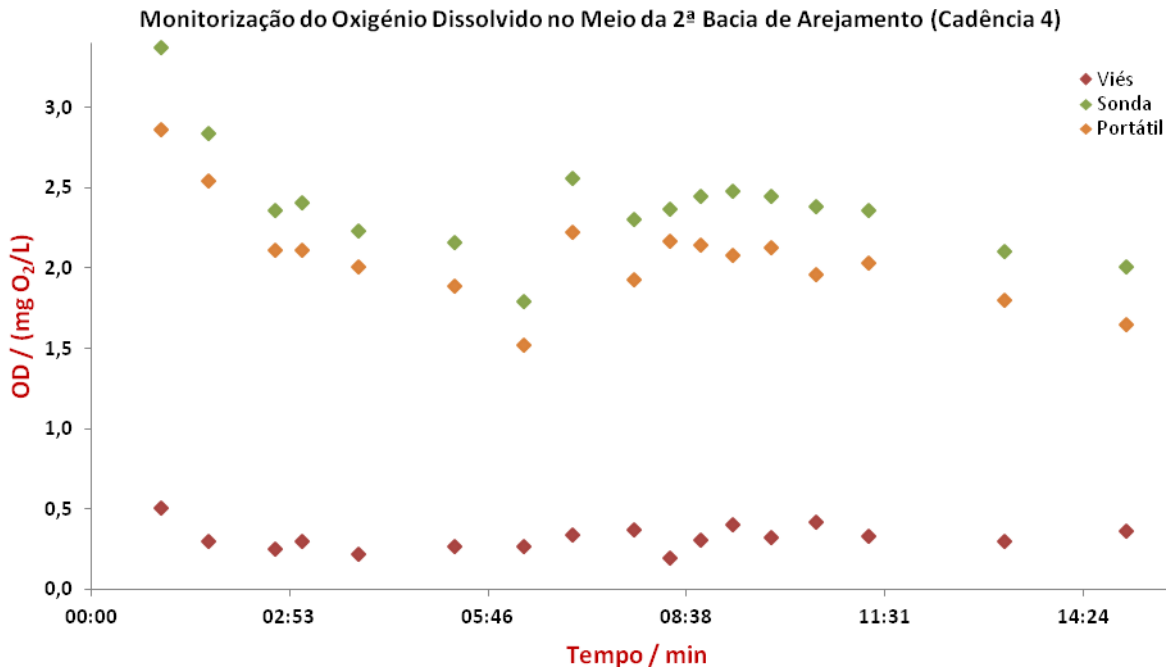


Figura F.1 Monitorização do OD ($\text{mg O}_2/\text{L}$) ao longo do tempo (min) no meio da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 27 de junho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio dissolvido relativos à Figura 5.22, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.30 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 01 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / ($\text{mg O}_2/\text{L}$)			Temperatura / $^{\circ}\text{C}$		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
00:36	0,19	0,25	0,06	24,5	24,4	-0,1
01:08	0,19	0,13	-0,06	24,5	24,4	-0,1
01:28	0,18	0,14	-0,04	24,5	24,4	-0,1
02:16	0,26	0,2	-0,06	24,5	24,4	-0,1
02:36	0,19	0,12	-0,07	24,5	24,4	-0,1
02:56	0,17	0,10	-0,07	24,5	24,4	-0,1
03:38	0,25	0,32	0,07	24,5	24,4	-0,1
05:08	0,21	0,11	-0,10	24,5	24,4	-0,1
06:25	0,19	0,09	-0,10	24,5	24,4	-0,1
07:05	0,30	0,48	0,18	24,5	24,4	-0,1
07:51	0,26	0,36	0,10	24,5	24,5	0,0
08:37	0,28	0,41	0,13	24,5	24,4	-0,1
09:02	0,28	0,37	0,09	24,5	24,4	-0,1
09:38	0,26	0,39	0,13	24,5	24,4	-0,1
10:24	0,38	0,44	0,06	24,5	24,4	-0,1
11:26	0,25	0,09	-0,16	24,5	24,4	-0,1
12:39	0,29	0,44	0,15	24,5	24,4	-0,1
13:34	0,28	0,43	0,15	24,5	24,4	-0,1
14:10	0,28	0,44	0,16	24,5	24,4	-0,1
14:39	0,26	0,34	0,08	24,5	24,4	-0,1
15:07	0,28	0,45	0,17	24,5	24,4	-0,1
17:15	0,28	0,48	0,20	24,5	24,4	-0,1

Tabela F.30 (Cont.) – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 01 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
17:32	0,31	0,51	0,20	24,5	24,4	-0,1
18:10	0,29	0,51	0,22	24,5	24,4	-0,1
18:48	0,28	0,41	0,13	24,5	24,4	-0,1
20:09	0,35	0,53	0,18	24,5	24,4	-0,1

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio dissolvido relativos à Figura 5.23, apresentada no ponto 5.7, são apresentados na tabela que se segue.

Tabela F.31 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua no meio da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 8, dia 04 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
00:56	3,45	3,12	-0,33	27,5	27,4	-0,1
01:22	3,05	2,97	-0,08	27,5	27,5	0,0
02:17	3,48	3,20	-0,28	27,5	27,4	-0,1
03:16	3,15	2,92	-0,23	27,5	27,4	-0,1
03:37	3,18	2,99	-0,19	27,5	27,4	-0,1
05:48	2,88	2,71	-0,17	27,5	27,4	-0,1
07:39	2,34	2,26	-0,08	27,5	27,5	0,0
08:10	2,44	2,37	-0,07	27,5	27,4	-0,1
08:34	2,27	2,15	-0,12	27,5	27,4	-0,1
09:01	2,37	2,25	-0,12	27,5	27,4	-0,1
10:14	2,14	2,06	-0,08	27,5	27,4	-0,1

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na saída da 1ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.32 e na Figura F.2, que se seguem.

Tabela F.32 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:31	0,32	0,15	-0,17	25,7	24,9	-0,8
02:00	0,23	0,1	-0,13	25,7	24,9	-0,8
02:18	0,21	0,09	-0,12	25,7	24,9	-0,8
02:39	0,20	0,11	-0,09	25,7	24,9	-0,8
02:54	0,18	0,12	-0,06	25,7	24,9	-0,8
03:24	0,18	0,09	-0,09	25,7	24,9	-0,8
03:42	0,19	0,09	-0,10	25,7	24,9	-0,8
04:03	0,21	0,10	-0,11	25,7	24,9	-0,8
04:19	0,22	0,11	-0,11	25,7	24,9	-0,8
04:39	0,22	0,10	-0,12	25,7	24,9	-0,8
04:55	0,21	0,10	-0,11	25,7	24,9	-0,8
05:12	0,20	0,10	-0,10	25,7	24,9	-0,8
05:34	0,19	0,09	-0,10	25,7	24,9	-0,8
06:12	0,19	0,07	-0,12	25,7	24,9	-0,8
06:32	0,18	0,07	-0,11	25,7	24,9	-0,8
07:11	0,17	0,07	-0,10	25,7	24,9	-0,8
07:35	0,17	0,06	-0,11	25,7	24,9	-0,8

Tabela F.32 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
07:56	0,17	0,07	-0,10	25,7	24,9	-0,8
08:11	0,18	0,07	-0,11	25,7	24,9	-0,8
08:27	0,17	0,07	-0,10	25,7	24,9	-0,8
09:06	0,17	0,06	-0,11	25,7	24,9	-0,8
09:43	0,18	0,07	-0,11	25,7	24,9	-0,8
10:26	0,18	0,06	-0,12	25,7	24,9	-0,8
10:45	0,20	0,08	-0,12	25,7	24,9	-0,8
11:09	0,19	0,07	-0,12	25,7	24,9	-0,8
11:28	0,20	0,06	-0,14	25,7	24,9	-0,8
11:47	0,19	0,06	-0,13	25,7	24,9	-0,8
12:05	0,17	0,06	-0,11	25,7	24,9	-0,8
12:46	0,18	0,06	-0,12	25,7	24,9	-0,8
13:04	0,19	0,07	-0,12	25,7	24,9	-0,8
13:21	0,21	0,06	-0,15	25,7	24,9	-0,8
13:40	0,23	0,06	-0,17	25,7	24,9	-0,8
13:57	0,21	0,07	-0,14	25,7	24,9	-0,8
14:39	0,19	0,07	-0,12	25,7	24,9	-0,8
14:56	0,18	0,06	-0,12	25,7	24,9	-0,8
15:15	0,19	0,06	-0,13	25,7	24,9	-0,8
15:42	0,17	0,06	-0,11	25,7	24,9	-0,8
16:00	0,18	0,06	-0,12	25,7	24,9	-0,8
16:38	0,17	0,07	-0,10	25,7	24,9	-0,8
16:59	0,16	0,06	-0,10	25,7	24,9	-0,8
17:18	0,17	0,06	-0,11	25,7	24,9	-0,8
17:35	0,19	0,06	-0,13	25,7	24,9	-0,8
17:52	0,18	0,06	-0,12	25,8	24,9	-0,9
18:23	0,19	0,05	-0,14	25,8	24,9	-0,9
18:52	0,17	0,05	-0,12	25,8	24,9	-0,9
19:26	0,16	0,06	-0,10	25,8	24,9	-0,9
20:08	0,16	0,05	-0,11	25,8	24,9	-0,9

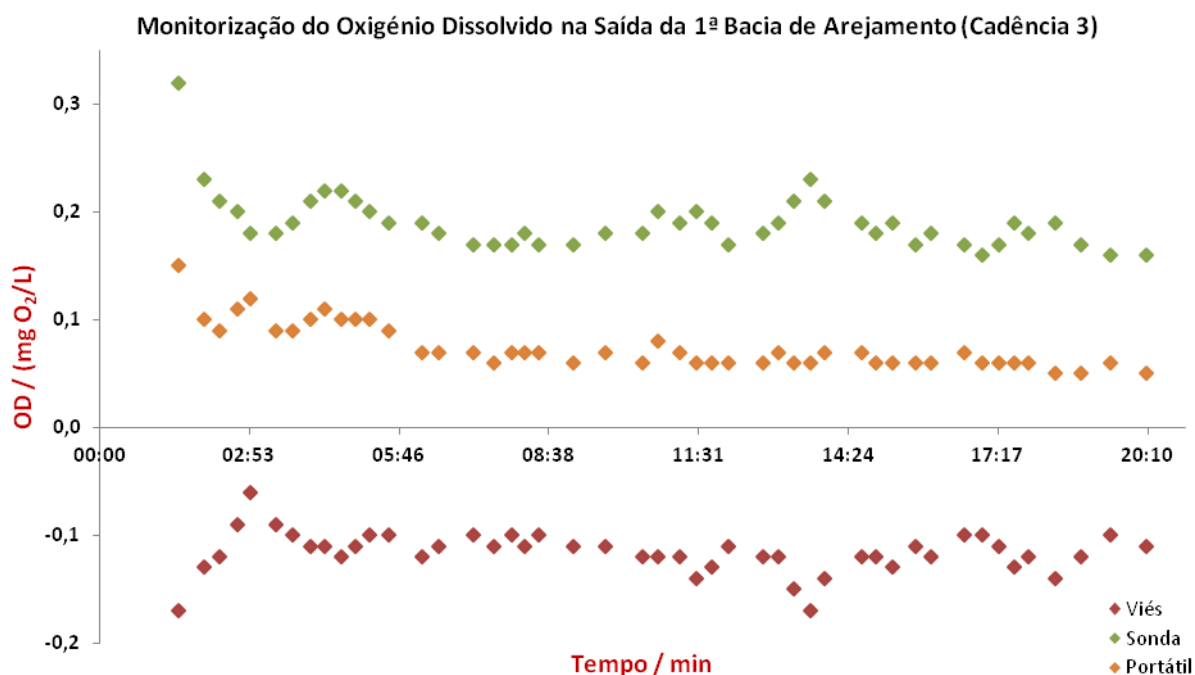


Figura F.2 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na saída da 2ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.33 e na Figura F.3, que se seguem.

Tabela F.33 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:25	0,43	0,16	-0,27	24,7	24,7	0,0
01:55	0,22	0,09	-0,13	24,7	24,7	0,0
02:15	0,20	0,09	-0,11	24,7	24,7	0,0
02:43	0,19	0,08	-0,11	24,7	24,7	0,0
03:04	0,18	0,09	-0,09	24,7	24,7	0,0
03:25	0,17	0,07	-0,10	24,6	24,7	0,1
04:19	0,16	0,07	-0,09	24,6	24,7	0,1
04:38	0,16	0,08	-0,08	24,6	24,7	0,1
04:50	0,16	0,07	-0,09	24,6	24,7	0,1
06:07	0,15	0,06	-0,09	24,6	24,7	0,1
07:32	0,15	0,07	-0,08	24,6	24,7	0,1
07:50	0,17	0,07	-0,10	24,6	24,6	0,0
08:10	0,17	0,06	-0,11	24,6	24,6	0,0
08:43	0,16	0,06	-0,10	24,6	24,6	0,0
09:03	0,18	0,08	-0,10	24,6	24,6	0,0
09:24	0,17	0,06	-0,11	24,6	24,6	0,0
09:45	0,16	0,06	-0,10	24,6	24,6	0,0
10:02	0,16	0,07	-0,09	24,7	24,6	-0,1
10:28	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
11:08	0,16	0,07	-0,09	24,7	24,6	-0,1
11:20	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
12:06	0,17	0,06	-0,11	24,7	24,6	-0,1
12:25	0,16	0,07	-0,09	24,7	24,6	-0,1
12:47	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
13:07	0,19	0,06	-0,13	24,7	24,6	-0,1
13:20	0,17	0,06	-0,11	24,7	24,6	-0,1
13:46	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
14:32	0,15	0,06	-0,09	24,7	24,6	-0,1
14:51	0,16	0,05	-0,11	24,7	24,6	-0,1
15:09	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
15:27	0,16	0,05	-0,11	24,7	24,6	-0,1
15:45	0,15	0,06	-0,09	24,7	24,6	-0,1
16:50	0,16	0,06	-0,10	24,7	24,6	-0,1
17:13	0,15	0,05	-0,10	24,7	24,6	-0,1
17:36	0,15	0,06	-0,09	24,7	24,6	-0,1
17:47	0,14	0,05	-0,09	24,7	24,6	-0,1
18:11	0,15	0,05	-0,10	24,7	24,6	-0,1
18:23	0,15	0,06	-0,09	24,7	24,6	-0,1
18:39	0,15	0,08	-0,07	24,7	24,6	-0,1
18:50	0,14	0,07	-0,07	24,7	24,6	-0,1
19:08	0,14	0,06	-0,08	24,7	24,6	-0,1
19:26	0,14	0,05	-0,09	24,7	24,6	-0,1

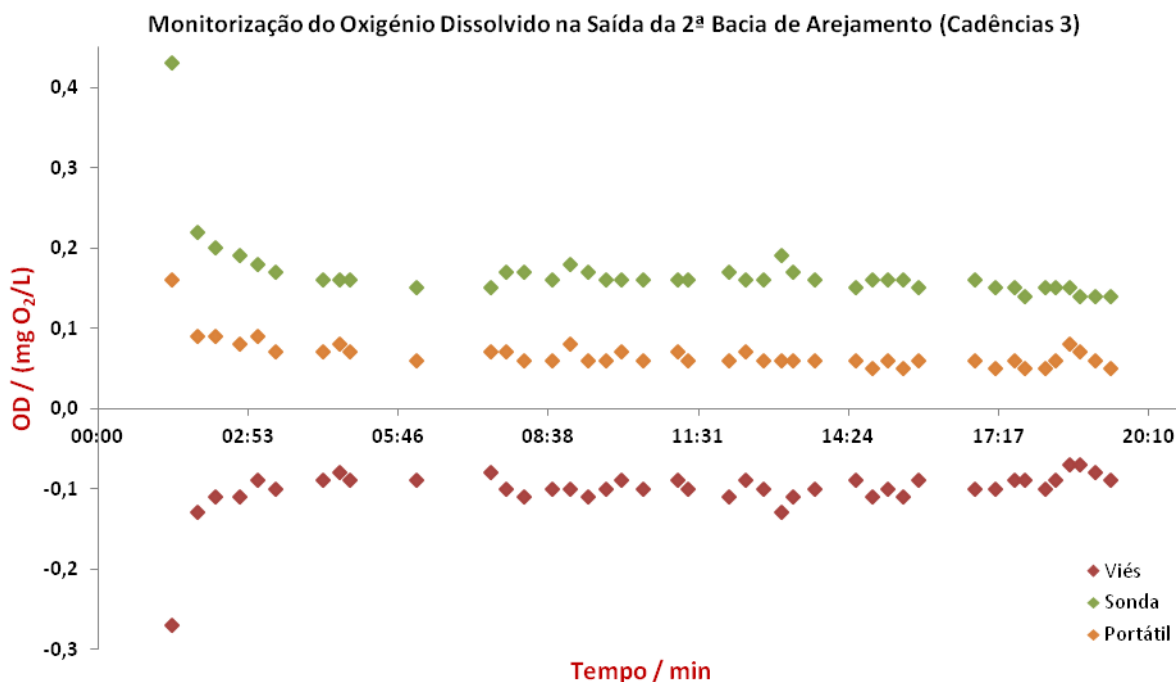


Figura F.3 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 25 de junho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na saída da 4ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.34 e na Figura F.4, que se seguem.

Tabela F.34 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 4ª bacia de arejamento, para a cadência 7, dia 03 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
00:46	0,83	0,31	-0,52	27,3	27,4	0,1
01:14	0,36	0,12	-0,24	27,3	27,4	0,1
01:34	0,24	0,08	-0,16	27,3	27,4	0,1
01:57	0,20	0,07	-0,13	27,3	27,4	0,1
02:17	0,18	0,06	-0,12	27,3	27,4	0,1
02:37	0,17	0,06	-0,11	27,3	27,4	0,1
04:56	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
06:11	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
07:57	0,18	0,06	-0,12	27,3	27,4	0,1
08:19	0,18	0,05	-0,13	27,3	27,4	0,1
08:31	0,17	0,06	-0,11	27,3	27,4	0,1
08:51	0,18	0,06	-0,12	27,3	27,4	0,1
09:06	0,18	0,05	-0,13	27,3	27,4	0,1
09:24	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
09:41	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
10:03	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
10:24	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
11:02	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
12:08	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
12:28	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
13:58	0,15	0,05	-0,10	27,3	27,4	0,1
14:36	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
16:25	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
16:46	0,16	0,04	-0,12	27,3	27,4	0,1

Figura 5.34 (Cont.) – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na saída da 4ª bacia de arejamento, para a cadência 7, dia 03 de julho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
17:18	0,17	0,04	-0,13	27,3	27,4	0,1
17:28	0,16	0,04	-0,12	27,3	27,4	0,1
17:38	0,15	0,04	-0,11	27,3	27,4	0,1
17:53	0,16	0,05	-0,11	27,3	27,4	0,1
19:17	0,17	0,05	-0,12	27,3	27,4	0,1
20:14	0,16	0,04	-0,12	27,3	27,4	0,1
20:38	0,15	0,04	-0,11	27,3	27,4	0,1

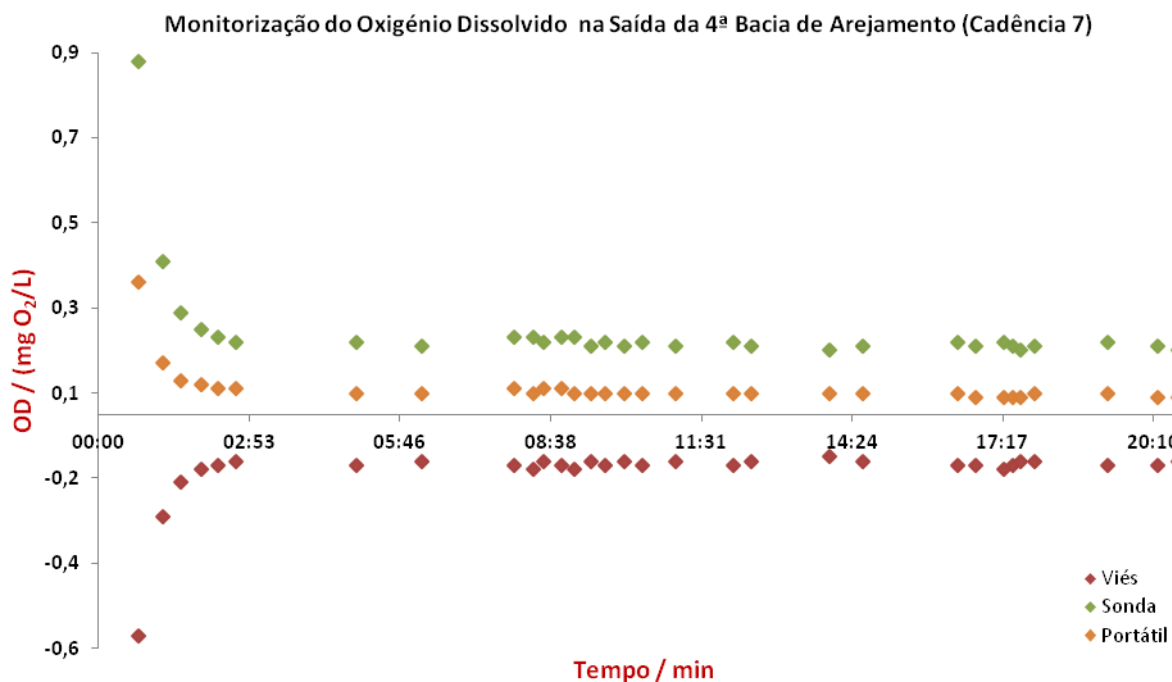


Figura F.4 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na saída da 4ª bacia de arejamento, para a cadência 7, dia 03 de julho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na entrada da 1ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.35 e na Figura F.5, que se seguem.

Tabela F.35 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 26 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:00	0,21	0,11	-0,10	25,5	26,2	0,7
01:23	0,19	0,09	-0,10	25,5	26,2	0,7
02:15	0,19	0,10	-0,09	25,5	26,1	0,6
02:40	0,19	0,12	-0,07	25,5	26,1	0,6
03:12	0,20	0,12	-0,08	25,5	26,1	0,6
03:30	0,20	0,08	-0,12	25,5	26,1	0,6
03:59	0,20	0,09	-0,11	25,5	26,1	0,6
04:45	0,19	0,09	-0,10	25,5	26,1	0,6
05:10	0,19	0,08	-0,11	25,5	26,1	0,6
05:50	0,18	0,08	-0,10	25,5	26,1	0,6

Tabela F.35 (Cont.) – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 26 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
06:17	0,20	0,19	-0,01	25,5	26,1	0,6
06:49	0,30	0,36	0,06	25,5	26,1	0,6
09:24	0,28	0,24	-0,04	25,5	26,1	0,6
10:25	0,43	0,48	0,05	25,5	26,1	0,6
10:50	0,54	0,52	-0,02	25,5	26,1	0,6
11:19	0,48	0,43	-0,05	25,5	26,1	0,6
12:31	0,46	0,38	-0,08	25,5	26,1	0,6
12:52	0,46	0,46	0,00	25,5	26,1	0,6
13:11	0,47	0,45	-0,02	25,5	26,1	0,6
14:10	0,41	0,41	0,00	25,5	26,1	0,6
14:54	0,39	0,43	0,04	25,5	26,1	0,6
15:36	0,35	0,36	0,01	25,5	26,1	0,6
16:20	0,19	0,08	-0,11	25,5	26,1	0,6
16:52	0,18	0,07	-0,11	25,5	26,1	0,6
17:16	0,18	0,06	-0,12	25,5	26,1	0,6
17:48	0,18	0,06	-0,12	25,5	26,1	0,6
18:34	0,19	0,06	-0,13	25,5	26,1	0,6
18:54	0,19	0,07	-0,12	25,5	26,1	0,6
19:14	0,19	0,09	-0,10	25,5	26,1	0,6
20:05	0,18	0,08	-0,10	25,5	26,1	0,6

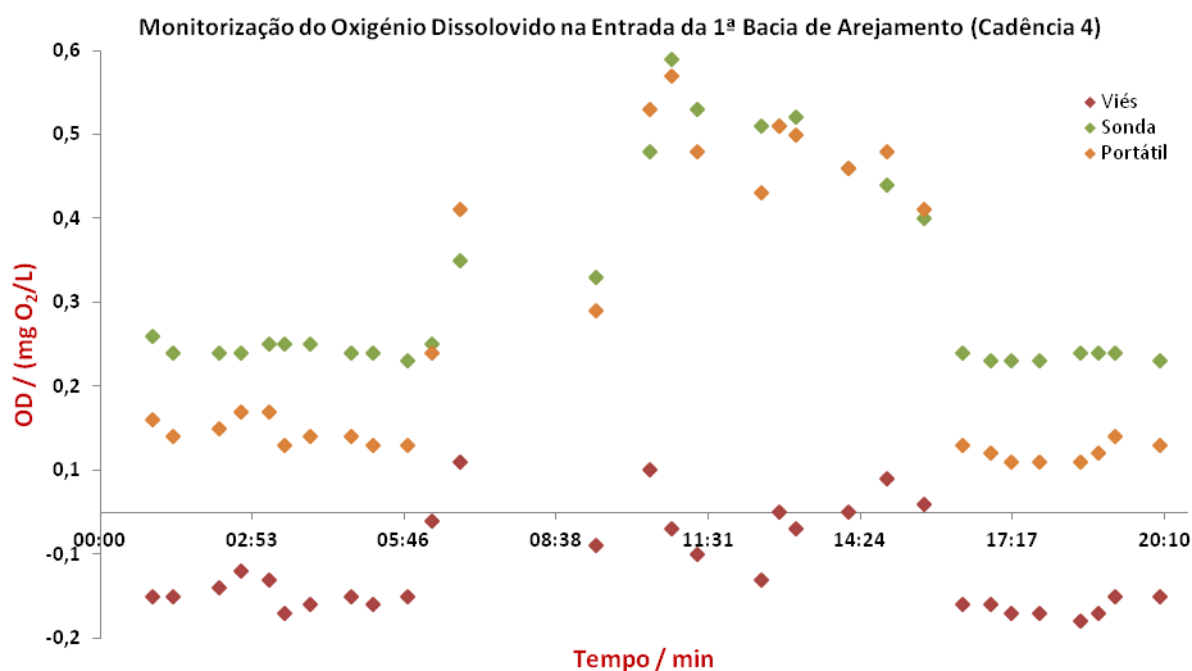


Figura F.5 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na entrada da 1ª bacia de arejamento, para a cadência 4, dia 26 de junho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na entrada da 2ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.36 e na Figura F.6, que se seguem.

Tabela F.36 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 2ª bacia de arejamento, para a cadênciã 3, dia 03 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
01:05	0,72	0,21	0,51	23,8	23,7	-0,1
01:36	0,88	0,11	0,77	23,8	23,7	-0,1
02:01	0,98	0,09	0,89	23,8	23,7	-0,1
02:23	1,03	0,09	0,94	23,8	23,7	-0,1
02:50	1,09	0,11	0,98	23,8	23,7	-0,1
03:13	1,11	0,11	1,00	23,8	23,7	-0,1
03:37	1,11	0,08	1,03	23,8	23,7	-0,1
03:57	1,11	0,08	1,03	23,8	23,7	-0,1
04:28	1,10	0,08	1,02	23,8	23,7	-0,1
04:46	1,09	0,08	1,01	23,8	23,7	-0,1
05:01	1,08	0,08	1,00	23,8	23,7	-0,1
05:22	1,07	0,08	0,99	23,8	23,7	-0,1
05:35	1,06	0,08	0,98	23,8	23,7	-0,1
05:48	1,05	0,07	0,98	23,8	23,7	-0,1
06:36	1,04	0,07	0,97	23,8	23,7	-0,1
07:06	1,03	0,07	0,96	23,8	23,7	-0,1
07:25	1,02	0,07	0,95	23,8	23,7	-0,1
08:03	1,01	0,07	0,94	23,8	23,7	-0,1
08:44	1,00	0,07	0,93	23,8	23,7	-0,1
09:09	0,99	0,07	0,92	23,8	23,7	-0,1
09:25	0,98	0,07	0,91	23,8	23,7	-0,1
09:50	0,97	0,07	0,90	23,8	23,7	-0,1
10:02	0,96	0,06	0,90	23,8	23,7	-0,1
10:42	0,58	0,07	0,51	23,8	23,7	-0,1
11:09	0,22	0,42	0,20	23,8	23,7	-0,1
11:35	0,20	0,41	0,21	23,8	23,7	-0,1
12:08	0,19	0,40	0,21	23,8	23,7	-0,1
13:06	0,19	0,30	0,11	23,8	23,7	-0,1
14:35	0,19	0,41	0,22	23,8	23,7	-0,1
15:15	0,17	0,21	0,04	23,8	23,7	-0,1
15:55	0,15	0,15	0,00	23,8	23,7	-0,1
16:34	0,19	0,48	0,29	23,8	23,7	-0,1
16:59	0,22	0,53	0,31	23,8	23,7	-0,1
17:31	0,29	0,53	0,24	23,8	23,7	-0,1
18:32	0,27	0,62	0,35	23,8	23,7	-0,1
19:22	0,25	0,52	0,27	23,8	23,7	-0,1
19:44	0,24	0,41	0,17	23,8	23,7	-0,1
20:08	0,29	0,53	0,24	23,8	23,7	-0,1
21:02	0,24	0,33	0,09	23,8	23,7	-0,1
21:50	0,15	0,09	0,06	23,8	23,7	-0,1
22:12	0,14	0,09	0,05	23,8	23,7	-0,1
22:31	0,15	0,07	0,08	23,8	23,7	-0,1
22:58	0,16	0,06	0,10	23,8	23,7	-0,1
23:21	0,16	0,06	0,10	23,8	23,7	-0,1
23:42	0,16	0,07	0,09	23,8	23,7	-0,1
24:02	0,16	0,06	0,10	23,8	23,7	-0,1

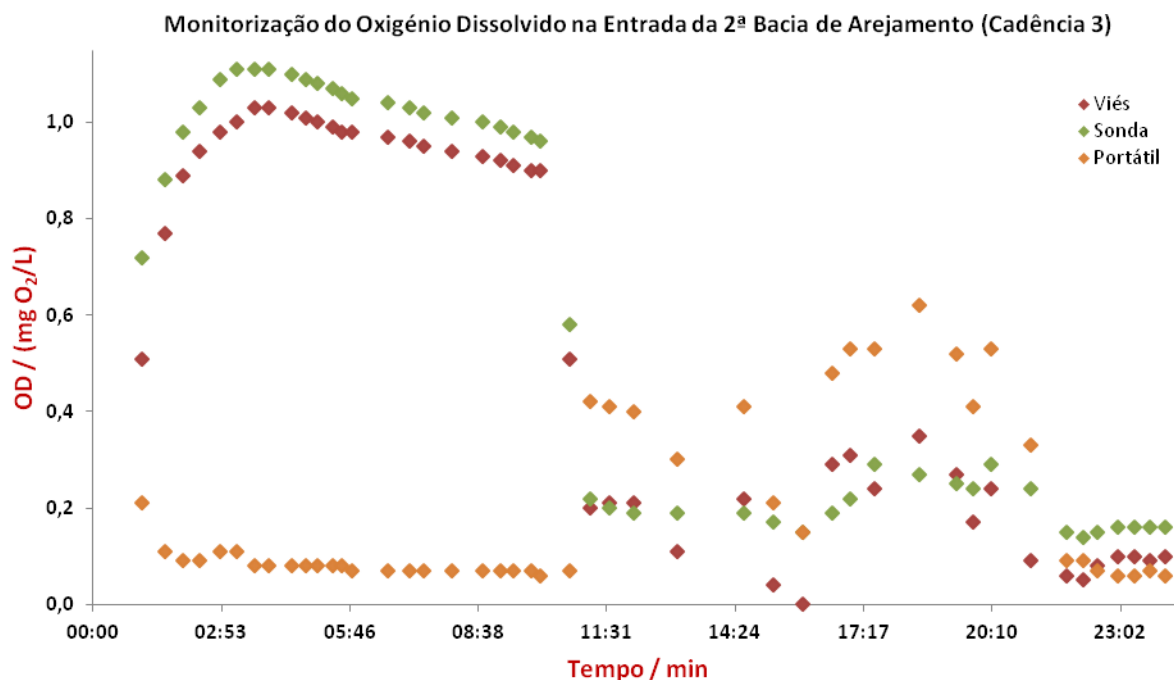


Figura F.6 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na entrada da 2ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 03 de junho de 2014.

Os resultados experimentais da monitorização contínua do oxigénio na entrada da 3ª bacia de arejamento são apresentados na Tabela F.37 e na Figura F.7, que se seguem.

Tabela F.37 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 30 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
00:00						
00:48	0,23	0,23	0,00	23,9	23,9	0,0
01:14	0,17	0,10	-0,07	23,9	23,9	0,0
01:34	0,16	0,08	-0,08	23,9	23,9	0,0
01:53	0,16	0,07	-0,09	23,9	23,9	0,0
02:35	0,16	0,06	-0,10	23,9	23,9	0,0
03:27	0,16	0,07	-0,09	23,9	23,9	0,0
03:47	0,16	0,06	-0,10	23,9	23,9	0,0
04:03	0,15	0,06	-0,09	23,9	23,9	0,0
04:22	0,15	0,05	-0,10	23,9	23,9	0,0
07:01	0,16	0,05	-0,11	23,9	23,9	0,0
07:31	0,15	0,05	-0,10	23,9	23,9	0,0
11:42	0,27	0,39	0,12	23,9	23,9	0,0
13:05	0,28	0,31	0,03	23,9	23,9	0,0
13:30	0,23	0,28	0,05	23,9	23,9	0,0
13:58	0,21	0,30	0,09	23,9	23,9	0,0
14:49	0,17	0,16	-0,01	23,9	23,9	0,0
15:07	0,24	0,30	0,06	23,9	23,9	0,0
15:23	0,16	0,07	-0,09	23,9	23,9	0,0
16:14	0,22	0,25	0,03	23,9	23,9	0,0
16:37	0,33	0,36	0,03	23,9	23,9	0,0
17:12	0,29	0,34	0,05	23,9	23,9	0,0
17:36	0,28	0,38	0,10	24,0	23,9	-0,1
18:01	0,28	0,31	0,03	24,0	23,9	-0,1
18:39	0,31	0,36	0,05	24,0	23,9	-0,1

Tabela F.37 (Cont.) - Valores de oxigénio dissolvido obtidos na monitorização contínua na entrada da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 30 de junho de 2014.

Tempo / min	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
	Sonda	Medidor Portátil LDO	Viés	Sonda	Medidor Portátil LDO	ΔT
19:03	0,26	0,26	0,00	24,0	23,9	-0,1
19:46	0,31	0,22	-0,09	24,0	23,9	-0,1
20:10	0,21	0,24	0,03	24,0	23,9	-0,1
20:50	0,17	0,09	-0,08	24,0	23,9	-0,1
21:21	0,16	0,07	-0,09	24,0	23,9	-0,1
21:40	0,16	0,05	-0,11	24,0	23,9	-0,1
22:00	0,16	0,06	-0,10	24,0	23,9	-0,1
22:17	0,16	0,07	-0,09	24,0	23,9	-0,1
22:45	0,16	0,06	-0,10	24,0	23,9	-0,1
23:02	0,16	0,05	-0,11	24,0	23,9	-0,1
23:12	0,15	0,05	-0,10	24,0	23,9	-0,1
23:35	0,16	0,05	-0,11	24,0	23,9	-0,1
24:05	0,15	0,05	-0,10	24,0	23,9	-0,1
25:07	0,16	0,05	-0,11	24,0	23,9	-0,1
25:29	0,15	0,05	-0,10	24,0	23,9	-0,1

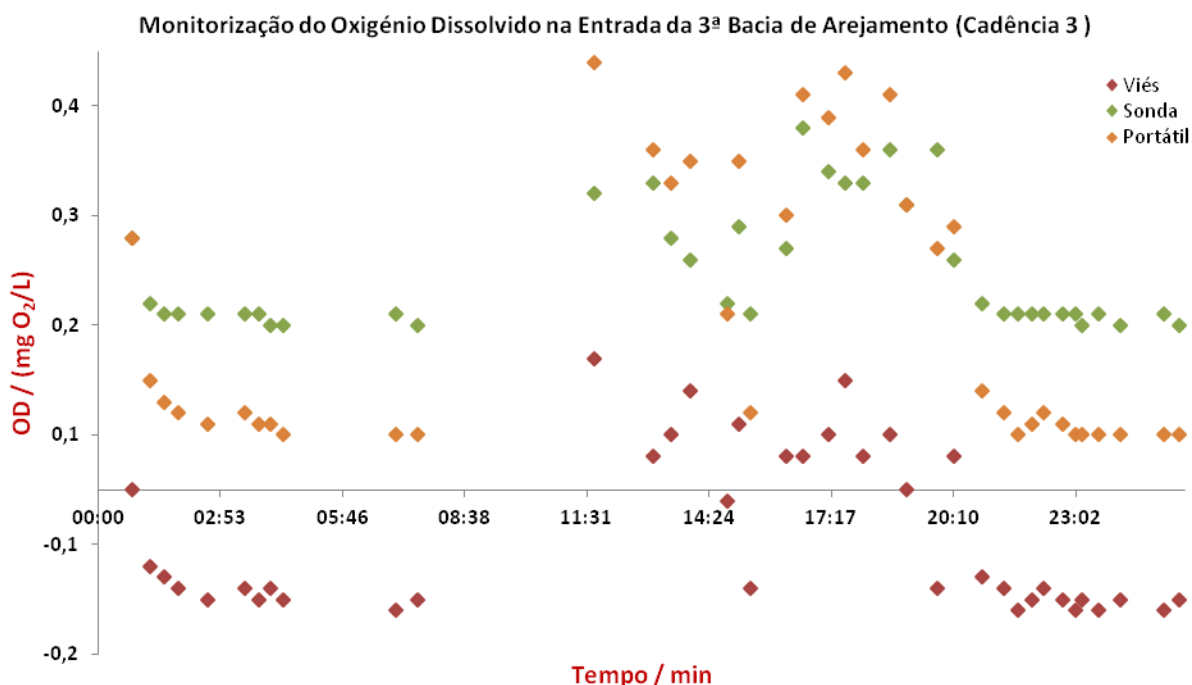


Figura F.7 Monitorização do OD (mg O₂/L) ao longo do tempo (min) na entrada da 3ª bacia de arejamento, para a cadência 3, dia 30 de junho de 2014.

Anexo G. Código R-project

```
# ler os dados
# deve criar um ficheiro .txt com os dados
dados <- read.table("C:/Users/ASUS/Desktop/cqo.txt", header=TRUE, sep="",
na.strings="NA", dec=".", strip.white=TRUE)
serie<-ts(dados, frequency = 24)

#####

# programa
# média
media<-mean(serie)
variância<-var(serie)
# lag máximo 10*log10(N/m)
maxm<- 30
acf<-acf(serie,plot=FALSE,lag.max=48)
par(mfrow = c(2,2))
plot(serie, xlab="Tempo (dias)")
plot(ac)
```

Anexo H. Exemplos de Cálculo

H.1. Determinação da Frequência de Amostragem

O último pico significativo observado no espectro de potências obtido a partir da série temporal da CQO (Figura 4.9) ocorre para $0,43 \text{ h}^{-1}$ (ou $\approx 1/2,3 \text{ h}^{-1}$). Uma vez que esta frequência corresponde à frequência de *Nyquist*, dada por

$$f_{Nyquist} = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} \quad \text{Equação H.1}$$

$$\Leftrightarrow f_{amostragem} = \frac{1}{\Delta t} = 2 \cdot f_{Nyquist}$$

pelo que

$$f_{amostragem} = 2 \cdot \frac{1}{2,3} \text{ amostra/h} \approx \frac{1}{1,2} \text{ amostra/h} \rightarrow \mathbf{1 \text{ amostra / 1 h}}$$

H.2. Determinação dos Sólidos Suspensos Totais de Referência

Os SST de referência foram determinados por recurso à equação que se segue

$$SST = \frac{(m_{\text{filtro+sólidos}} - m_{\text{filtro}}) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação H.2}$$

Tomando como exemplo o cálculo dos SST para a 1ª medição, para a saída da 1ª bacia de arejamento, tem-se:

$$SST = \frac{(m_{\text{filtro+sólidos}} - m_{\text{filtro}}) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} = \frac{(0,1211 - 0,1027) \times 1000}{0,005} = 3680 \text{ mg/L}$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo e são apresentados da Tabela F.16 à Tabela F.19, Anexo F.

H.3. Determinação da Percentagem de Rejeição

A percentagem de rejeição foi determinada por recurso à equação que se segue

$$\text{Percentagem de Rejeição} = \frac{n^{\circ} \text{ outliers}}{n} \times 100 \quad \text{Equação H.3}$$

Tomando como exemplo o cálculo da percentagem de rejeição para o estudo da sonda HACH LANGE SOLITAX, integrada na saída da 1ª bacia de arejamento, tem-se:

$$\text{Percentagem de Rejeição} = \frac{n^{\circ} \text{ outliers}}{n} \times 100 = \frac{1}{11} \times 100 = 9,1 \%$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo.

H.4. Determinação do Viés

O viés foi determinado por recurso à equação que se segue

$$Viés = Leitura_{ref.} - Leitura_{sonda} \quad \text{Equação H.4}$$

Tomando como exemplo o cálculo do viés para a 1ª medição, Tabela F.16, tem-se:

$$Viés = Leitura_{ref.} - Leitura_{sonda} = 3680 - 4191 = -511 \mu S/cm$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo.

H.5. Determinação do Viés Relativo Absoluto

O viés relativo absoluto foi determinado por recurso à equação que se segue

$$\% Viés Rel. Abs. = \left| \frac{Leitura_{ref.} - Leitura_{sonda}}{Leitura_{ref.}} \right| \times 100 \quad \text{Equação H.5}$$

Tomando como exemplo o cálculo do viés para a 1ª medição, Tabela F.25, tem-se:

$$\% Viés Rel. Abs. = \left| \frac{Leitura_{ref.} - Leitura_{sonda}}{Leitura_{ref.}} \right| \times 100 = \left| \frac{2590 - 2648}{2590} \right| \times 100 = 2,2 \%$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo.

H.6. Determinação do Fator de Ajustamento

O fator de ajustamento foi determinado por recurso à equação que se segue

$$Factor\ de\ Ajustamento = \frac{Leitura_{ref.}}{Leitura_{sonda}} \quad \text{Equação H.6}$$

Tomando como exemplo o cálculo do fator de ajustamento para a 1ª medição, para a saída da 1ª bacia de arejamento, tem-se:

$$Factor\ de\ Ajustamento = \frac{Leitura_{ref.}}{Leitura_{sonda}} = \frac{3680}{4191} = 0,878$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo e são apresentados da Tabela F.16 à Tabela F.19, Anexo F.

H.7. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio de Referência

A CBO₅ de referência foi determinada por recurso à equação que se segue

$$CBO_{5\ Electrometria} = \frac{k_{composta}}{CQO_{EAM}} \quad \text{Equação H.7}$$

O fator $k_{composta}$ foi determinado a partir dos valores de CQO e de CBO obtidos para amostras compostas, apresentados na Tabela F.23, Anexo F. O respetivo gráfico de controlo é apresentado na Figura H.1, que se segue.

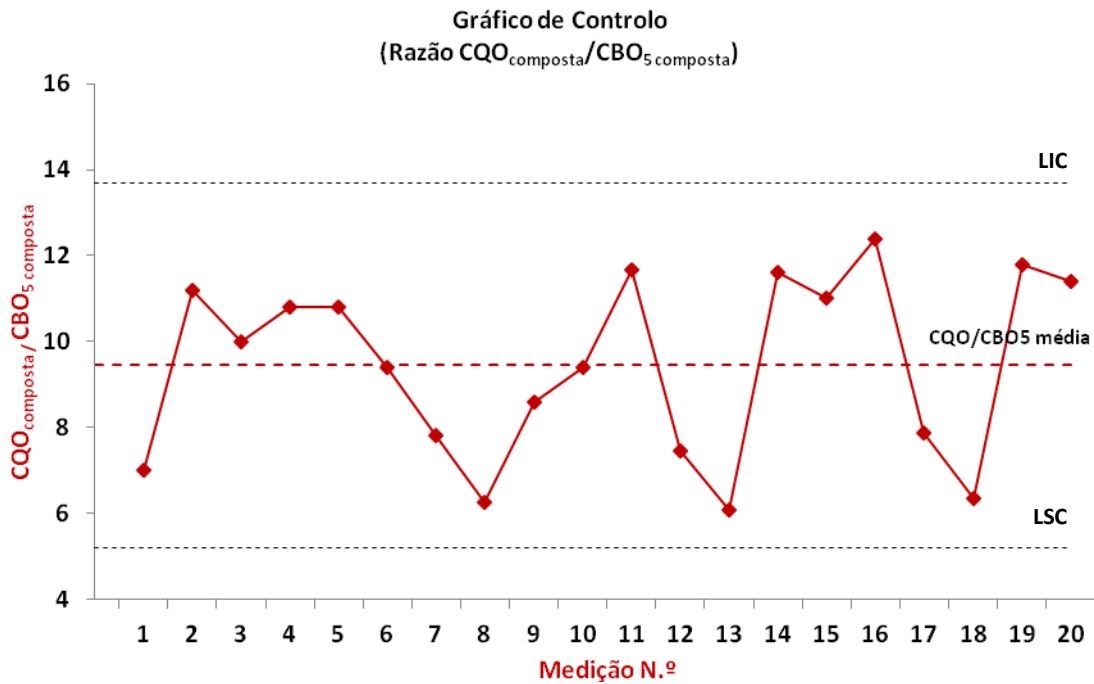


Figura H.1 Gráfico de controle para os valores da razão $CQO_{composta}/CBO_{5,composta}$ obtidos a partir de amostras compostas do efluente final, entre 06 de maio e 09 de julho de 2014.

Os resultados da análise estatística são apresentados na Tabela H.1, que se segue.

Tabela H.1 – Resultados relativos aos valores apresentados na Figura H.1.

Teste/Valor	Resultados
n	20
Outliers	0 (0% de rejeição)
LIC	5,200
LSC	13,70
$K_{composta}$	9,442
IC da Média (95 %)	entre 8,457 e 10,43
Desvio Padrão	2,105
Erro Padrão da Média	0,4708
Coefficiente de Variação (%)	22,29

Tomando como exemplo o cálculo da CBO_5 para a 1ª medição de CQO_{EAM} da Tabela F.22, Anexo F, tem-se:

$$CBO_{5\text{Electrometria}} = \frac{CQO_{EAM}}{k_{composta}} = \frac{53,07}{9,442} = 5,62 \text{ mg } O_2/L$$

Os restantes valores, apresentados na Tabela F.24, Anexo F, foram determinados segundo o mesmo método de cálculo.

H.8. Determinação do PRESS r^2

O PRESS r^2 foi determinado por recurso à equação que se segue

$$PRESS\ r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação H.8}$$

Tomando como exemplo o cálculo do valor do PRESS r^2 para a monitorização da condutividade, C , nos canais de *Parshall* antes da calibração, tem-se:

Tabela H.2 – Valores de obtidos para determinação do PRESS r^2 no estudo da sonda HACH LANGE 3798-S sc integrada nos canais de *Parshall* (Azul: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Condutividade / (µS/cm)		$(C_{\text{sonda}} - C_{\text{elet.}})^2 / (\mu\text{S/cm})^2$	$(C_{\text{elet.}} - C_{\text{elet., média}})^2 / (\mu\text{S/cm})^2$	
	Sonda	Eletrometria (25 °C)			
1	1004	2350			
2	2408	2850	$1,954 \times 10^5$	6193	
3	2909	2910	1,000	$1,924 \times 10^4$	
4	2601	2400	$4,040 \times 10^4$	$1,379 \times 10^5$	
5	1421	2150	$5,314 \times 10^5$	$3,860 \times 10^5$	
6	3146	4450			
7	2812	2790	484,0	349,5	
8	3016	3650	$4,020 \times 10^5$	$7,721 \times 10^5$	
9	2543	2500	1849	$7,361 \times 10^4$	
10	2424	2880	$2,079 \times 10^5$	$1,181 \times 10^4$	
11	3532	3870	$1,142 \times 10^5$	$1,207 \times 10^6$	
12	1846	2780	$8,724 \times 10^5$	75,61	
13	2136	2210	5476	$3,151 \times 10^5$	
14	1815	2150	$1,122 \times 10^5$	$3,860 \times 10^5$	
15	2022	2420	$1,584 \times 10^5$	$1,234 \times 10^5$	
16	2963	2890	5329	$1,409 \times 10^4$	
17	2928	2570	$1,282 \times 10^5$	$4,052 \times 10^4$	
18	2972	2750	$4,928 \times 10^4$	453,9	
19	2710	2580	$1,690 \times 10^4$	$3,660 \times 10^4$	
20	2757	2600	$2,465 \times 10^4$	$2,935 \times 10^4$	
21	2049	2670	$3,856 \times 10^5$	$1,026 \times 10^4$	
22	2520	2800	$7,840 \times 10^4$	823,4	
23	3231	3160	5041	$1,511 \times 10^5$	
24	3214	3080	$1,796 \times 10^4$	$9,529 \times 10^4$	
25	3220	3080	$1,960 \times 10^4$	$9,529 \times 10^4$	
$C_{\text{elet., média}} = 2771 \mu\text{S/cm}$			$\sum_{i=1}^N$	$3,373 \times 10^6$	$3,913 \times 10^6$

Pelo que

$$PRESS\ r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = 1 - \frac{3,373 \times 10^6}{3,913 \times 10^6} = 0,1379$$

Os restantes valores foram determinados segundo o mesmo método de cálculo.

Anexo I. Série Temporal (SCADA)

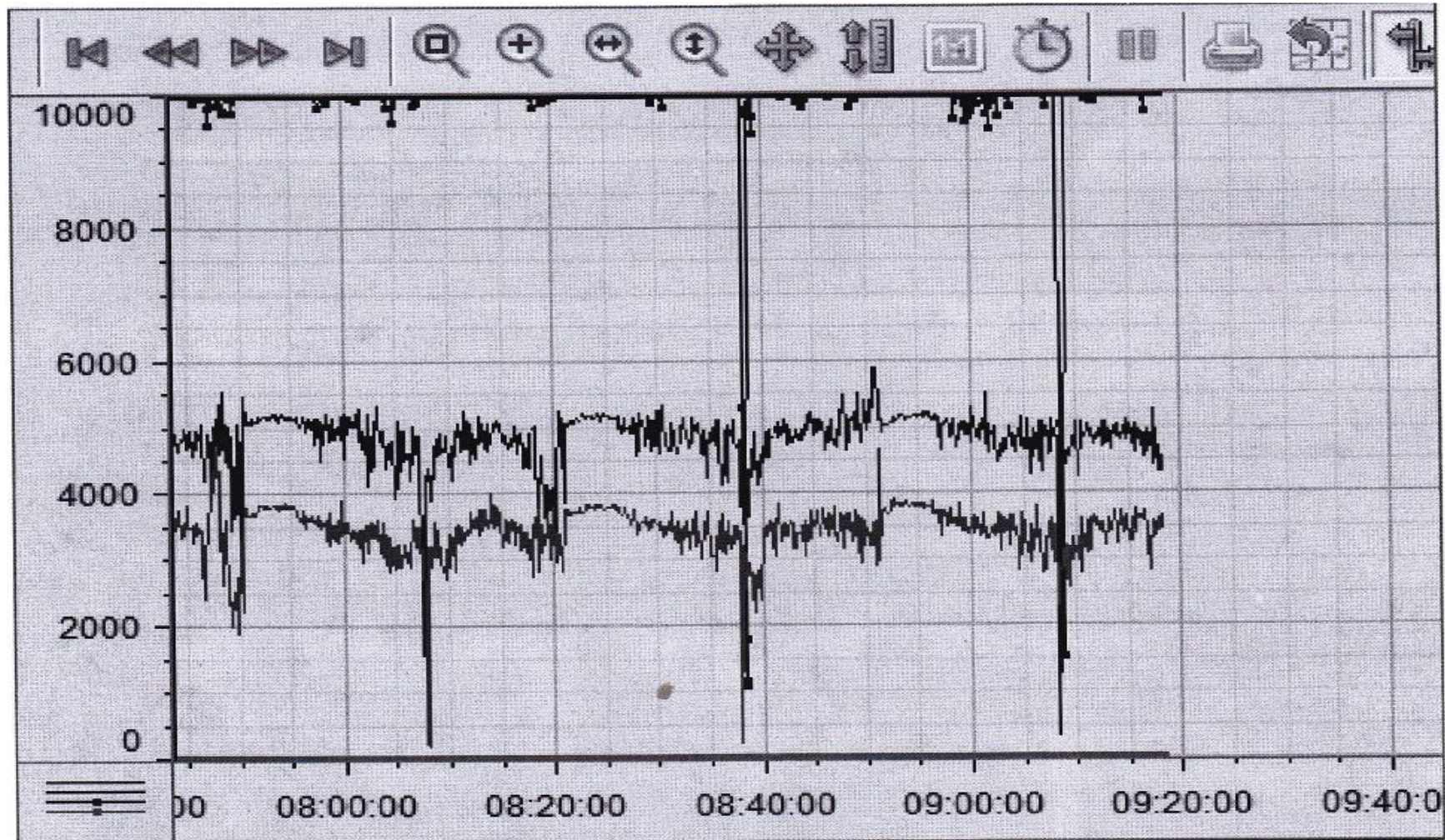


Figura I.1 Série temporal dos sólidos suspensos totais obtida para a 4ª bacia de arejamento, no dia 20 de agosto de 2014, a partir do SCADA.

Anexo J. Especificações da Instrumentação Portátil

J.1. HACH LANGE Sonda HQ 30D LDO 101

Faixa de oxigénio dissolvido	0,1 - 20,0 mg/L (ppm) 1 - 200 % saturação
Precisão de oxigénio dissolvido	± 0,1 mg/L para 0 – 8 mg/L ± 0,2 mg/L se acima de 8 mg/L
% Resolução de saturação	0,1 %
% Precisão de saturação	± 0,1 % da leitura
Faixa de temperatura	0 – 50 °C
Resolução de temperatura	0,1 °C
Precisão de temperatura	± 0,3 %
Resolução de pressão	1 hPa
Precisão de pressão	± 0,8 %

J.2. Medidor Consort C562

Faixa de condutividade	0 ... 1000 mS/cm
Resolução	0,01 µS/cm
Precisão	1 % f.s. da faixa
Calibração	1 ponto
Padrões	0,01/0,1/1M KCl
Constante de célula	0,1/1/10 cm ⁻¹ ± 30%
Compensação de temperatura	0 ... 100 °C
Temperatura de referência	20°C ou 25°C
Coeficiente de temperatura	Águas naturais (EN27888)

Anexo L. Análises de Sensibilidade

L.1. Análise de Sensibilidade para o Medidor Consort C562

A análise de sensibilidade que se segue foi feita com o objetivo de verificar até que ponto os erros associados às medições do medidor *Consort C562* afetaram os resultados obtidos na monitorização *in situ* da condutividade. Para tal, procedeu-se à sua aferição com o *WTW Conductivity Meter LF 538*. Os resultados da aferição são apresentados na Tabela L.1, que se segue.

Tabela L.1 – Valores de condutividade obtidos na aferição do medidor portátil *Consort C562* com a *WTW Conductivity Meter LF 538* (Preto: valores considerados, Vermelho: *outliers*).

Medição N.º	Data:	Condutividade / (µS/cm)			Temperatura / °C		
		Medidor <i>Consort C562</i>	<i>WTW Conductivity Meter LF 538</i>	Viés	Medidor <i>Consort C562</i>	<i>WTW Conductivity Meter LF 538</i>	ΔT
1	28-05-2014	2130	2380	250	23,9	24,3	-0,4
2	28-05-2014	2120	2390	270	23,6	23,6	0,0
3	28-05-2014	2140	2420	280	23,9	23,5	0,4
4	28-05-2014	2150	2400	250	23,8	23,7	0,1
5	28-05-2014	2150	2400	250	23,8	23,6	0,2
6	28-05-2014	2140	2400	260	23,5	23,3	0,2
7	03-07-2014	2730	2840	110	30,2	30,1	0,1
8	04-07-2014	2950	3080	130	29,0	29,0	0,0
9	07-07-2014	1610	1627	17	23,0	22,6	0,4
10	08-07-2014	3630	3840	210	27,5	27,5	0,0
11	10-07-2014	2930	3360	430	27,9	27,8	0,1
12	14-07-2014	1330	1495	165	23,7	23,7	0,0
13	15-07-2014	2510	2870	360	29,8	29,5	0,3
14	16-07-2014	4110	4840	730	30,9	30,7	0,2
15	17-07-2014	2730	3120	390	28,0	28,1	-0,1

A partir do viés médio determinado, $240,9 \pm 29,78 \mu\text{S/cm}$, calcularam-se as medições afetadas com erro por recurso à equação que se segue

$$Cond_{\text{Afetada de erro}} = Cond_{\text{Monitorização in situ}} + Viés \text{ Médio}$$

Equação L.1

Os valores calculados são apresentados na Tabela L.2, que se segue.

Tabela L.2 – Valores de condutividade obtidos na monitorização *in situ* afetados de erro (Preto: valores considerados sonda, Azul: valores considerados monitorização *in situ*, Verde: valores considerados monitorização *in situ* + viés, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Condutividade / (µS/cm)		
	Sonda	Monitorização <i>In situ</i>	Monitorização <i>In situ</i> + Viés Médio
1	2648	2590	2831
2	2398	2190	2431
3	2338	2120	2361
4	2288	2080	2321
5	2239	2040	2281
6	2216	2040	2281
7	2209	2030	2271
8	2191	2030	2271
9	2194	2050	2291
10	2191	2050	2291
11	2180	2040	2281
12	2166	2040	2281
13	2148	2010	2251
14	2132	1980	2221
15	2117	1980	2221
16	2108	1970	2211

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos, na Figura L.1, que se segue, são apresentadas as retas de *Passing-Bablok*.

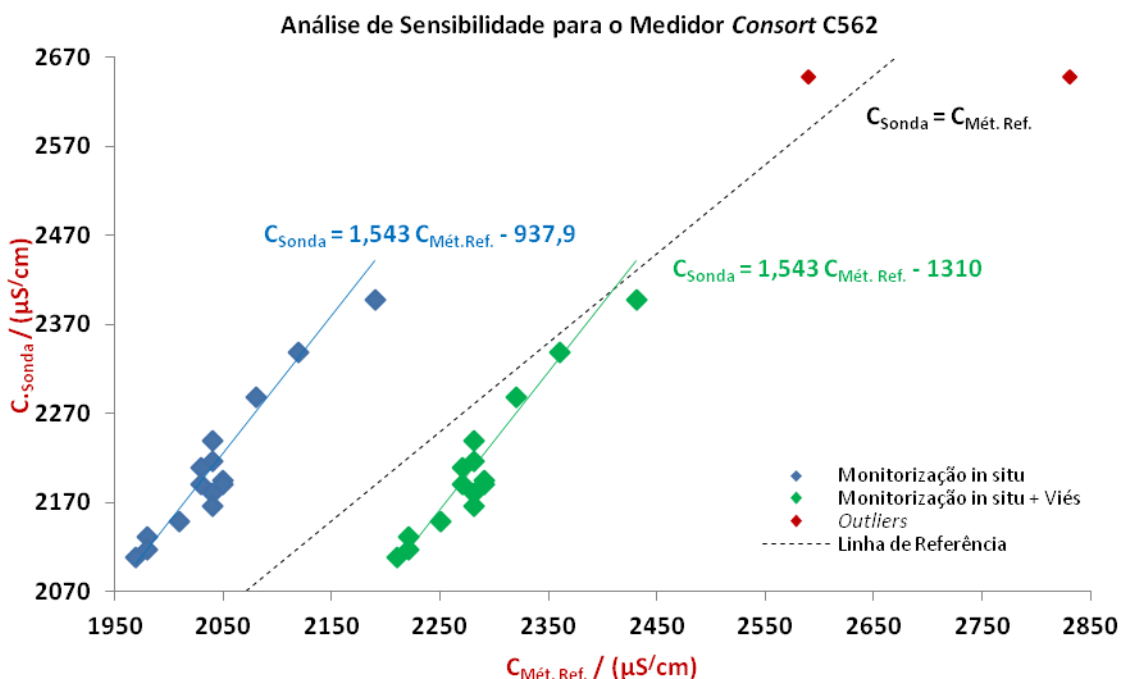


Figura L.1 Análise de sensibilidade para os valores de condutividade (µS/cm) obtidos na monitorização *in situ* com o medidor *Consort* C562.

A análise da Figura L.1 permite verificar que a reta se deslocou para a direita aproximando os resultados da reta de referência, face ao aumento de 372,1 µS/cm da ordenada na origem.

L.2. Análise de Sensibilidade para a Sonda HQ 30D LDO 101

A análise de sensibilidade que se segue foi feita com o objetivo de verificar até que ponto os erros associados às leituras da sonda HQ 30D LDO101 afetaram os resultados da monitorização do oxigénio dissolvido nas bacias de arejamento. Para tal, procedeu-se à sua aferição com a sonda HQ 40D LDO101. Os resultados da aferição são apresentados na Tabela L.3, que se segue.

Tabela L.3 – Valores de oxigénio dissolvido obtidos na aferição da Sonda 30D LDO 101 com Sonda 40D LDO 101 (Azul: valores considerados, Vermelho: outliers).

Medição N.º	Data:	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)			Temperatura / °C		
		Sonda HQ 30D LDO101	Sonda HQ 40D LDO101	Viés	Sonda HQ 30D LDO101	Sonda HQ 40D LDO101	ΔT
1	06-02-2014	3,96	3,96	0,00	21,9	21,9	0,0
2	06-02-2014	2,36	2,41	0,05	22,2	22,4	0,2
3	06-02-2014	0,14	0,15	0,01	21,7	21,8	0,1
4	06-02-2014	0,88	0,98	0,10	21,4	21,4	0,0
5	06-02-2014	1,71	1,69	-0,02	21,4	21,4	0,0
6	06-02-2014	0,11	0,10	-0,01	21,8	21,8	0,0
7	16-04-2014	0,21	0,26	0,05	19,3	19,3	0,0
8	16-04-2014	0,66	0,64	-0,02	17,9	17,7	-0,2
9	16-04-2014	4,87	4,73	-0,14	18,1	18,2	0,1
10	16-04-2014	5,28	5,31	0,03	18,3	18,3	0,0
11	16-04-2014	0,94	0,88	-0,06	19,9	19,9	0,0
12	16-04-2014	4,74	4,83	0,09	18,8	18,8	0,0
13	03-07-2014	0,63	0,57	-0,06	24,4	24,5	0,1
14	03-07-2014	4,89	4,95	0,06	24,6	24,6	0,0
15	03-07-2014	0,31	0,37	0,06	24,7	24,6	-0,1
16	03-07-2014	5,00	5,08	0,08	25,5	24,6	-0,9
17	03-07-2014	6,58	6,49	-0,09	24,5	24,7	0,2

A partir do viés médio determinado, $0,01688 \pm 0,01434$ mg O₂/L, calcularam-se as medições afetadas com erro por recurso à equação que se segue

$$OD_{\text{Afetada de erro}} = OD_{\text{Sonda 30D LDO 101}} + \text{Viés Médio} \quad \text{Equação L.2}$$

Para realizar a análise de sensibilidade tomaram-se como exemplo os resultados experimentais obtidos para a sonda integrada no meio da 3ª bacia de arejamento. Os valores determinados são apresentados na Tabela L.4, que se segue.

Tabela L.4 – Valores do oxigénio dissolvido obtidos para a sonda integrada no meio da 3ª bacia de arejamento afetados de erro (Preto: valores considerados sonda, Verde: valores considerados sonda HQ 30D LDO101, Azul: valores considerados sonda HQ 30D LDO101 + Viés).

Medição N.º	Oxigénio Dissolvido / (mg O ₂ /L)		
	Sonda	Sonda HQ 30D LDO101	Sonda HQ 30D LDO101 + Viés Médio
1	2,69	2,34	2,36
2	0,60	0,43	0,45
3	2,50	2,41	2,43
4	2,50	2,22	2,24
5	2,55	2,24	2,26
6	3,05	2,57	2,59
7	0,31	0,29	0,31
8	0,53	0,43	0,45
9	0,68	0,53	0,55
10	0,35	0,13	0,15
11	2,95	2,54	2,56
12	2,49	2,14	2,16
13	2,41	2,09	2,11
14	0,49	0,48	0,50
15	0,48	0,35	0,37
16	1,08	0,99	1,01
17	1,14	1,19	1,21
18	0,43	0,52	0,54
19	1,01	0,71	0,73
20	0,72	0,45	0,47
21	0,52	0,45	0,47
22	1,23	1,27	1,29
23	0,39	0,37	0,39
24	0,40	0,35	0,37
25	2,42	2,20	2,22
26	0,17	0,15	0,17
27	0,53	0,17	0,19
28	0,17	0,15	0,17
29	0,25	0,26	0,28
30	0,37	0,43	0,45
31	0,54	0,88	0,90
32	0,42	0,37	0,39
33	0,22	0,25	0,27
34	0,60	0,68	0,70
35	0,14	0,55	0,57

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos, na Figura L.2, que se segue, são apresentadas as retas de *Passing-Bablok*.

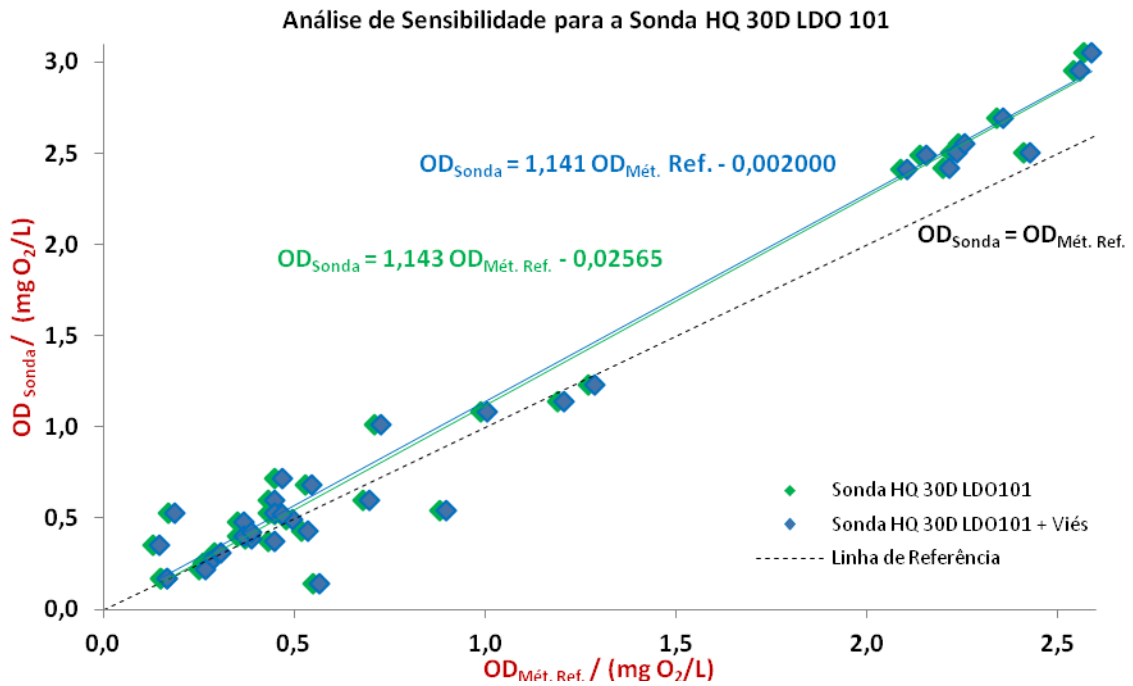


Figura L.2 Análise de sensibilidade para os valores do OD ($mg O_2/L$) obtidos para a sonda integrada no meio da 3ª bacia de arejamento com a sonda HQ 30D LDO 101.

A análise da Figura L.2 permite verificar que as retas são muito próximas, o que resulta do facto do viés médio determinado, $0,01688 mg O_2/L$, ser muito pequeno.

Anexo M. Localização dos HACH LANGE LDO Sensors nas Bacias de Arejamento de Arejamento

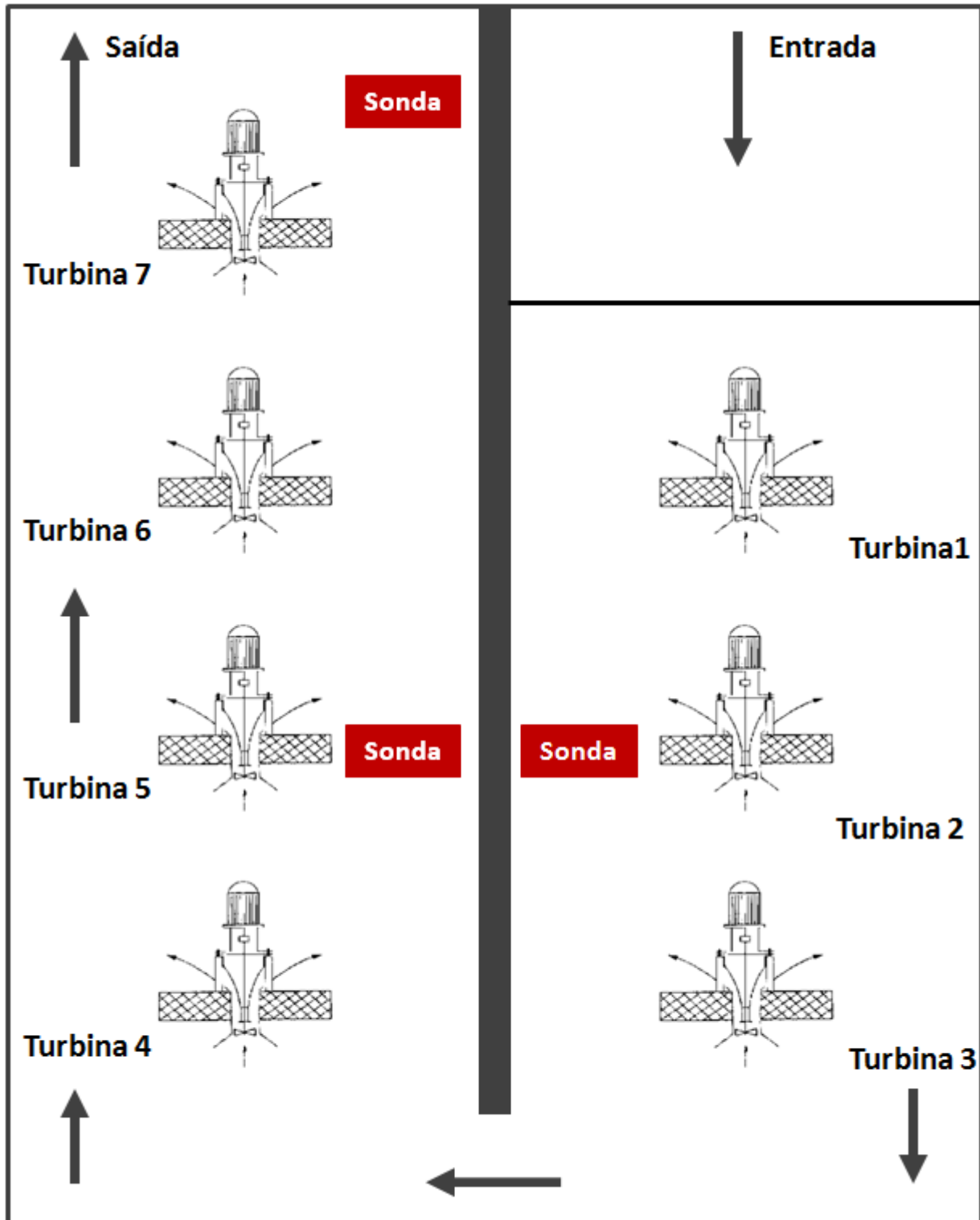


Figura M.1 Localização dos HACH LANGE LDO Sensors nas bacias de arejamento.

Anexo N. Cadências

Tabela N.1 – Cadência 1.

turbinas	bombas em funcionamento Q1					nº	1	tempo de funcionamento %	Arranque
	300	600	900	1200	1500				
1	Yellow							17	0
2			Yellow					17	600
3					Yellow			17	1200
4		Yellow						17	300
5					Yellow			17	1200
6	Yellow							17	0
7				Yellow				17	900

Tabela N.2 – Cadência 2.

turbinas	bombas em funcionamento Q1					nº	1	tempo de funcionamento %	Arranque
	300	600	900	1200	1500				
1	Yellow							17	0
2			Yellow	Red				33	600
3					Yellow			17	1200
4		Yellow						17	300
5					Yellow		Red	33	1200
6	Yellow	Red						33	0
7				Yellow				17	900

Tabela N.3 – Cadência 3.

turbinas	bombas em funcionamento Q2					nº	2	tempo de funcionamento %	Arranque
	300	600	900	1200	1500				
1	Yellow							17	0
2				Yellow				17	900
3		Yellow						17	300
4					Yellow			33	1200
5			Yellow	Yellow				33	600
6	Yellow	Yellow						33	0
7				Yellow	Yellow			33	900

Tabela N.4 – Cadência 4.

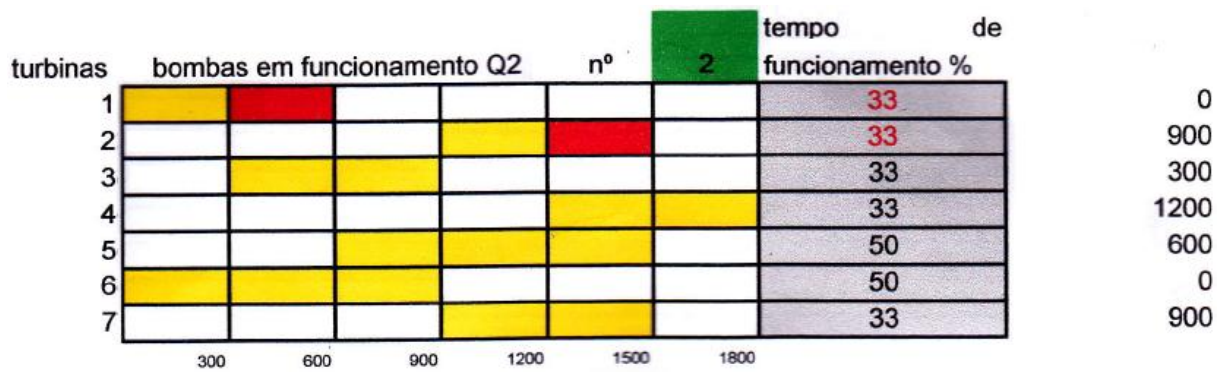


Tabela N.5 – Cadência 5.

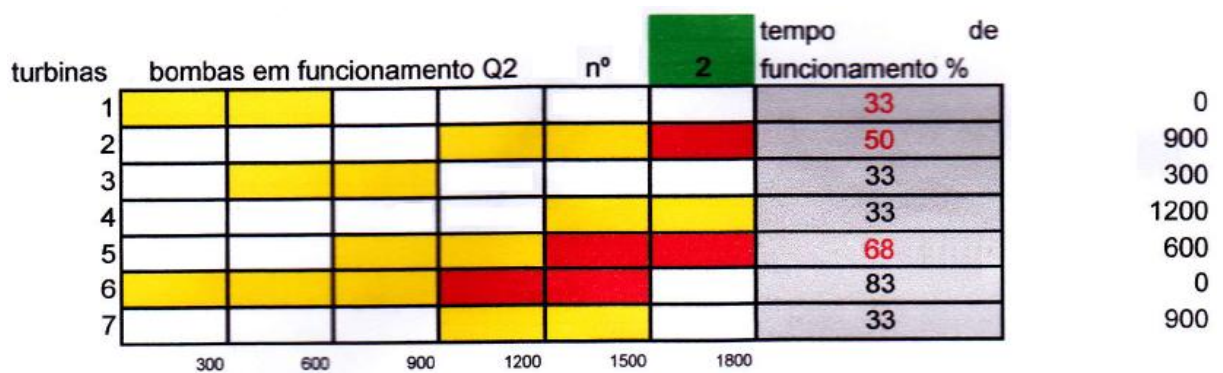


Tabela N.6 – Cadência 6.

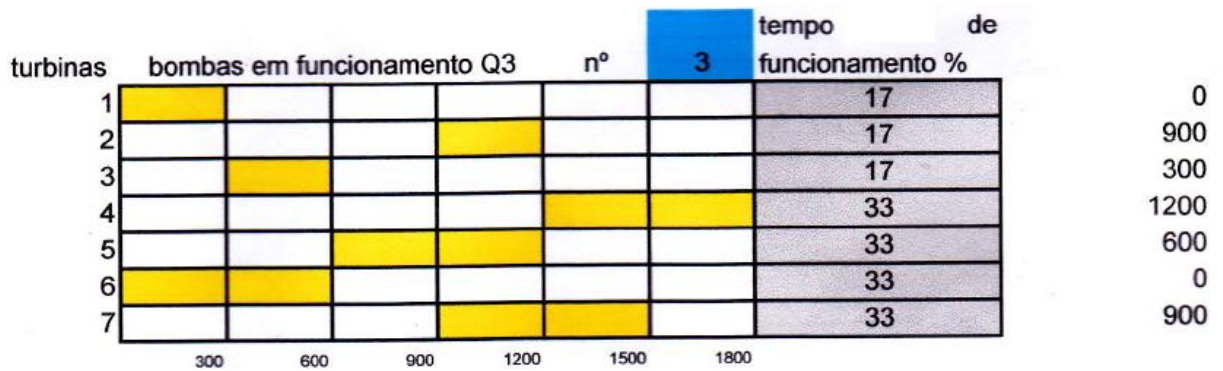


Tabela N.7 – Cadência 7.

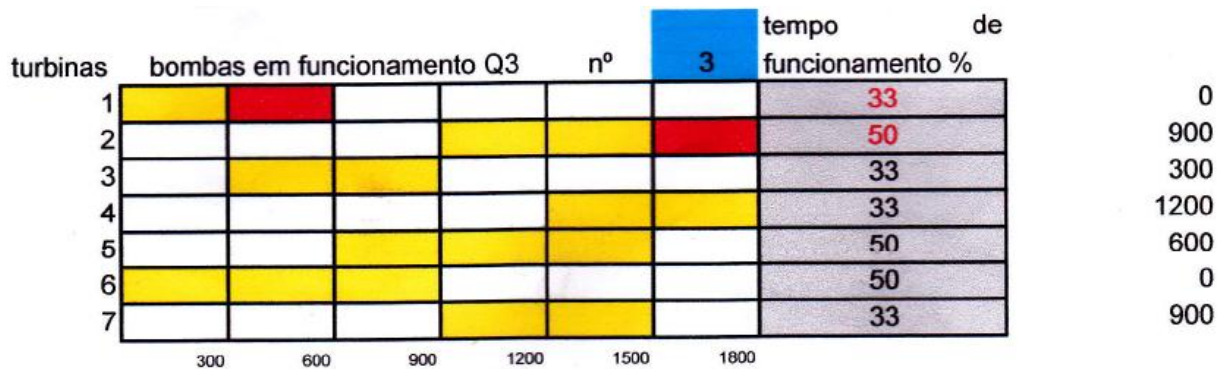


Tabela N.8 – Cadência 8.

turbinas	bombas em funcionamento Q3	nº	3	tempo de funcionamento %	
1	300-600			33	0
2			1200-1500	50	900
3	300-600			33	300
4			1200-1500	33	1200
5			1200-1500	67	600
6	300-600		1200-1500	67	0
7			1200-1500	33	900

Tabela N.9 – Cadência 9.

turbinas	bombas em funcionamento Q3	nº	3	tempo de funcionamento %	
1	300-600			33	0
2			1200-1500	50	900
3	300-600			33	300
4			1200-1500	33	1200
5			1200-1500	67	600
6	300-600		1200-1500	83	0
7			1200-1500	33	900

Anexo O. Conceito de Monitorização Proposto por *Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer*

O conceito proposto por *Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer* lida com dois níveis de monitorização. O primeiro nível corresponde a uma fase de alerta, na qual possíveis erros são detetados. Nesta fase são desencadeadas ações de manutenção e reforços da monitorização, geralmente a repetição das medições no dia seguinte. O segundo nível corresponde a uma fase de alarme, na qual são indicadas situações fora do controlo e acionadas mudanças para controlo manual ou estratégias menos sofisticadas. [62]

A Figura O.1 mostra o conceito de monitorização e a Figura O.2 lista os critérios usados. As regras de *Western Electric* [63] são aplicadas na fase de alarme como critério para o gráfico de controlo, enquanto critérios mais rigorosos são utilizados na fase de alerta. Os limites são determinados a partir de medições preliminares e são definidos como dois ou três desvios padrão respetivamente. Informações adicionais podem ser encontradas em *Thomann et al.*, 2002. pp: 107-116. [62] O conceito de monitorização proposto baseia-se num intervalo de medição padrão, geralmente cinco dias, que pode ser aumentado caso ocorra algum alerta. Consequentemente, o esforço de monitorização é baixo durante as fases de controlo e maximizado no caso de um alerta.

O conceito pode ser aplicado a toda a instrumentação de medição desde que existam disponíveis métodos de referência viáveis.

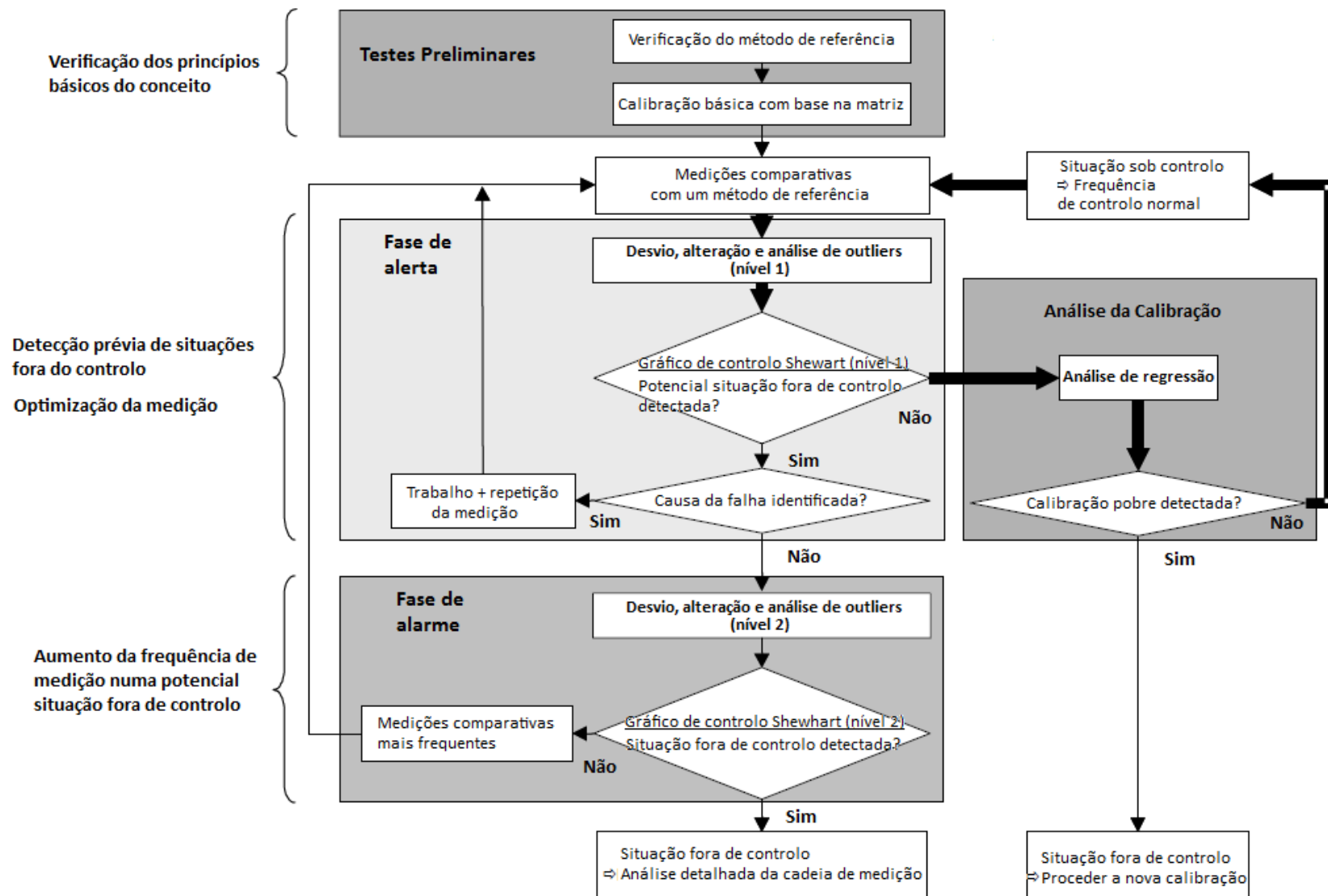
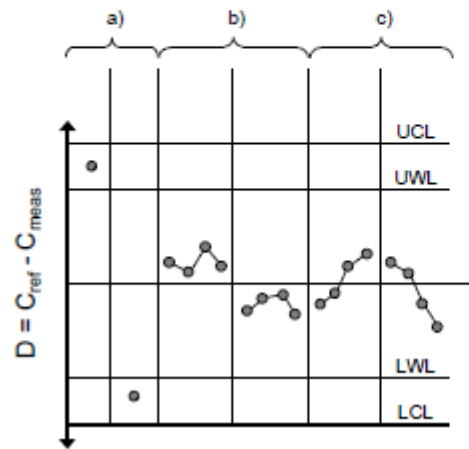


Figura O.1 Conceito de monitorização proposto por Thomann, Rieger, Frommhold, Siegrist e Gujer, para instrumentação de medição. [62]

Fase de Alerta

- a) 1 ponto fora dos limites de alerta
- b) 4 pontos num dos lados da linha central
- c) 4 pontos numa linha consecutivamente aumentando ou diminuindo



Fase de Alarme

- a) 1 ponto fora dos limites de controlo
- b) 2 de 3 pontos consecutivos fora dos limites de alerta mas dentro dos limites de controlo
- c) 8 pontos consecutivos num dos lados da linha central
- d) 6 pontos numa linha consecutivamente aumentando ou diminuindo

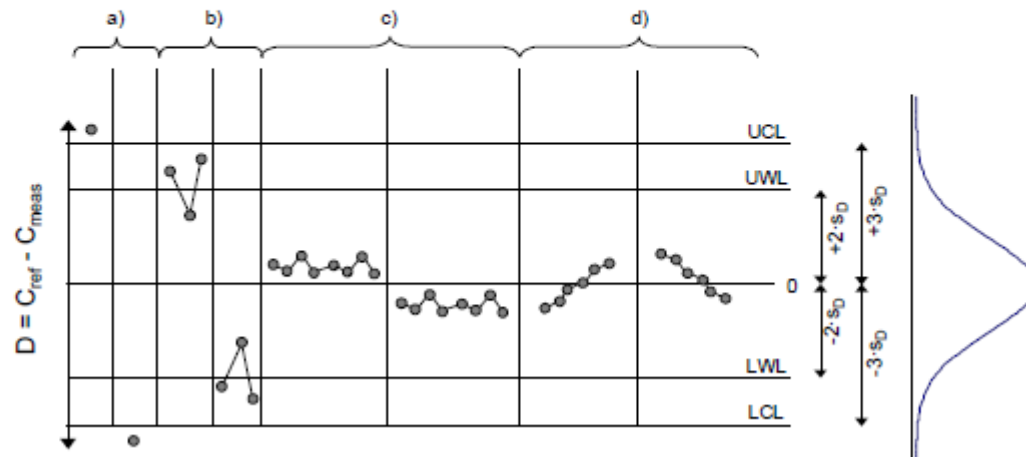


Figura O.2 Gráfico de controlo de *Shewhart* com critérios de controlo mais rigorosos para a fase de alerta e critérios geralmente utilizados para a fase de alarme. [63]

