

**SÓNIA BASTOS TEIXEIRA  
RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO DAS  
ÁGUAS RESIDUAIS  
DA INDÚSTRIA DE  
CONSERVAS DE SARDINHA**



**SÓNIA BASTOS TEIXEIRA  
RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS**

**CARACTERIZAÇÃO DAS  
ÁGUAS RESIDUAIS  
DA INDÚSTRIA DE  
CONSERVAS DE SARDINHA**



2021 by Editora e-Publicar  
Copyright © Editora e-Publicar  
Copyright do Texto © 2021 Os autores  
Copyright da Edição © 2021 Editora e-Publicar  
Direitos para esta edição cedidos à Editora e-Publicar pelos autores.

SÓNIA BASTOS TEIXEIRA; licenciada em Engenharia Química, pela Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal

RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS; Professor Adjunto no Departamento de Tecnologia Química e Biológica - ESTIG do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.



2021

2021 by Editora e-Publicar  
Copyright © Editora e-Publicar  
Copyright do Texto © 2021 Os autores  
Copyright da Edição © 2021 Editora e-Publicar  
Direitos para esta edição cedidos à Editora e-Publicar pelos autores.

**Editora Chefe**

Patrícia Gonçalves de Freitas

**Editor**

Roger Goulart Mello

**Diagramação**

Roger Goulart Mello

Dandara Goulart Mello

**Projeto gráfico e Edição de Arte**

Patrícia Gonçalves de Freitas

**Revisão**

Os autores

Todo o conteúdo do livro, dados, informações e correções são de responsabilidade exclusiva dos autores. O download e compartilhamento da obra são permitidos desde que os créditos sejam devidamente atribuídos aos autores. É vedada a realização de alterações na obra, assim como sua utilização para fins comerciais.

A Editora e-Publicar não se responsabiliza por eventuais mudanças ocorridas nos endereços convencionais ou eletrônicos citados nesta obra.

**Conselho Editorial**

Alessandra Dale Giacomini Terra – Universidade Federal Fluminense

Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

Andrelize Schabo Ferreira de Assis – Universidade Federal de Rondônia

Bianca Gabriely Ferreira Silva – Universidade Federal de Pernambuco

Cristiana Barcelos da Silva – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Cristiane Elisa Ribas Batista – Universidade Federal de Santa Catarina

Daniel Ordane da Costa Vale – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Danyelle Andrade Mota – Universidade Tiradentes

Dayanne Tomaz Casimiro da Silva - Universidade Federal de Pernambuco

Diogo Luiz Lima Augusto – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Elis Regina Barbosa Angelo – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo

Ernane Rosa Martins - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás



2021

Fábio Pereira Cerdera – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Francisco Oricelio da Silva Brindeiro – Universidade Estadual do Ceará  
Glaucio Martins da Silva Bandeira – Universidade Federal Fluminense  
Helio Fernando Lobo Nogueira da Gama - Universidade Estadual De Santa Cruz  
Inaldo Kley do Nascimento Moraes – Universidade CEUMA  
João Paulo Hergesel - Pontifícia Universidade Católica de Campinas  
Jose Henrique de Lacerda Furtado – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Jordany Gomes da Silva – Universidade Federal de Pernambuco  
Jucilene Oliveira de Sousa – Universidade Estadual de Campinas  
Luana Lima Guimarães – Universidade Federal do Ceará  
Luma Mirely de Souza Brandão – Universidade Tiradentes  
Mateus Dias Antunes – Universidade de São Paulo  
Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes  
Naiola Paiva de Miranda - Universidade Federal do Ceará  
Rafael Leal da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Rita Rodrigues de Souza - Universidade Estadual Paulista  
Willian Douglas Guilherme - Universidade Federal do Tocantins

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

T266c Teixeira, Sónia Bastos.  
Caracterização das águas residuais da indústria de conservas de sardinha [livro eletrônico] / Sónia Bastos Teixeira, Ramiro José Espinheira Martins. – Rio de Janeiro, RJ: e-Publicar, 2021.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-65-89950-83-7  
DOI 10.47402/ed.ep.b20218890837

1. Sardinha (Peixe). 2. Tecnologia de alimentos. 3. Alimentos – Análise. I. Martins, José Espinheira. II. Título.

CDD 664

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

**Editora e-Publicar**

Rio de Janeiro – RJ – Brasil  
contato@editorapublicar.com.br  
www.editorapublicar.com.br



**2021**

## **APRESENTAÇÃO**

A indústria de conservas de sardinha envolve um conjunto de distintas etapas, desde lavagem da matéria-prima, descabeçamento e evisceração, cozedura, adição de molho de cobertura e cravação, até à esterilização dos recipientes. Até obtenção do produto final, o processo industrial gera um elevado volume de efluente, com significativa carga poluente. O efluente é sujeito a um pré-tratamento, muitas vezes pouco eficaz, sendo de seguida lançado no colector municipal. Para que possa ser implementado um processo de tratamento adequado, a primeira etapa corresponde a uma caracterização física e química do efluente.

## RESUMO

A indústria de conservas de sardinha envolve um conjunto de distintas etapas, desde lavagem das sardinhas, descabeçamento e evisceração, cozedura, adição de molho de cobertura e cravação, até à esterilização das latas. De forma a obter o produto final, o processo industrial gera elevados volumes de efluentes com elevada carga poluidora. O efluente é sujeito a um pré-tratamento, muitas vezes pouco eficaz sendo de seguida lançado no colector municipal. Para que possa ser implementado um processo de tratamento adequado, a primeira etapa corresponde a uma caracterização física e química do efluente.

Sendo as cargas poluentes bastante diversificadas, a caracterização das principais correntes da unidade permite identificar os pontos mais críticos e assim estabelecer a acção mais adequada ao seu tratamento. O presente estudo apresenta os resultados da caracterização de quatro correntes distintas de uma unidade industrial de conservas de sardinha. Foram realizadas 3 colheitas (uma por semana) em 4 pontos distintos do processo produtivo. Os parâmetros analisados foram: Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), Fósforo Total (P), Cloretos (Cl<sup>-</sup>), Azoto Orgânico Total de Kjeldahl (N<sub>org</sub>), Azoto Amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) e Óleos e Gorduras.

**Palavras-Chave:** Indústria de conservas de sardinha; Água residual; Caracterização físico-química.

## **ABSTRACT**

The canned sardine industry has a set of different stages, from the washing of the sardines, head and viscera removal, boiling, cover and craving sauce addition, until the can sterilization. To obtain the final product, the industrial process produced high volumes of effluents. The effluent is pre-treated, but this is rarely effective and ends up in the county sewer. To implement a suitable treatment process, the first stage is to physically and chemically characterize the effluent.

Since the polluting discharges are diversified, the characterization of the main unit flows allows to identify the most critical points and then establish the most suitable treatment. The study shows the results of the characterization of four (4) different flows of one canned sardines Industry unit. There were collected three samples (one per week) at four different points in the production process. The analysed parameters were: Total Suspended Solids (TSS); Volatile Suspended Solids (VSS); Chemical Oxygen Demand (COD); Biological Oxygen Demand (BOD); Total Phosphorus (P); Chloride (Cl<sup>-</sup>); Ammonia Nitrogen (N-NH<sub>3</sub>); Total Nitrogen Kjeldahl (N<sub>org</sub>); Oil and Grease.

**Key Words:** Canned Sardine Industry; Wastewater; Physical and Chemical Characterization.

# SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>12</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>13</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CONSERVA DE SARDINHA</b> .....	<b>20</b>
2.1 VARIAÇÕES DO PROCESSO DE CONSERVA DE SARDINHA.....	24
2.2 QUESTÕES AMBIENTAIS RELACIONADAS COM O CONSUMO DE ÁGUA E CONSEQUENTE VOLUME DE ÁGUAS RESIDUAIS GERADAS .....	26
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NO PROCESSO.....	26
<b>3 TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DE UMA UNIDADE DE CONSERVA DE SARDINHA</b> .....	<b>28</b>
3.1 TRATAMENTO PRIMÁRIO .....	28
3.2 TRATAMENTO SECUNDÁRIO.....	30
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) .....	39
4.2 SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV) .....	40
4.3 FÓSFORO TOTAL - MÉTODO DO ÁCIDO ASCÓRBICO .....	40
4.4 AZOTO AMONÍACAL - MÉTODO DA NESSLERIZAÇÃO DIRECTA .....	41
4.5 CLORETOS (Cl <sup>-</sup> ) - MÉTODO DE MOHR.....	43
4.6 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO) - MÉTODO DO REFLUXO FECHADO .....	44
4.7 CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO (CBO <sub>5</sub> ) - MÉTODO OXI <sup>TOP</sup> ® .....	46
4.8 AZOTO ORGÂNICO (N <sub>ORG</sub> ) - MÉTODO KJELDAHL .....	48
4.9 ÓLEOS E GORDURAS .....	51
<b>5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>54</b>
5.1 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV).....	54
5.2 CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO (CBO <sub>5</sub> ).....	56
5.3 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO) .....	58
5.4 CLORETOS .....	59
5.5 FÓSFORO TOTAL.....	60
5.6 AZOTO AMONÍACAL .....	62
5.7 AZOTO ORGÂNICO .....	63
5.8 ÓLEOS E GORDURAS .....	64
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>67</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>68</b>
<b>ANEXO A - EQUIPAMENTOS</b> .....	<b>70</b>
<b>ANEXO B - SOLUÇÕES E CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O FÓSFORO TOTAL</b> .....	<b>71</b>
<b>ANEXO C - SOLUÇÕES E CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O AZOTO AMONÍACAL</b> ...	<b>73</b>
<b>ANEXO D - SOLUÇÕES USADAS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS</b> ....	<b>74</b>



<b>ANEXO E - SOLUÇÕES USADAS PARA DETERMINAÇÃO DA CQO.....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXO F - SOLUÇÕES USADAS PARA DETERMINAÇÃO DO AZOTO ORGÂNICO.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO G - DECRETO LEI Nº 236/98 DE 1 DE AGOSTO .....</b>	<b>77</b>



## Índice de Figuras

Figura 1 – Utilização mundial das espécies pesqueiras por tipo de mercado [9].	16
Figura 2 – Zonas de captura da sardinha, <i>Sardina pilchardus</i> (Adaptado de [12]).	17
Figura 3 – Evolução mundial das capturas para a <i>Sardina pilchardus</i> [12].	17
Figura 4 – Quantidades produzidas de produtos da pesca e aquacultura pela indústria transformadora entre 2004 e 4006 [6].	18
Figura 5 – Tipos de conservas por categoria de pescado para o ano 2006 (Adaptado de [6]).	18
Figura 6 – Tratamento da sardinha de forma manual [16].	20
Figura 7 – Tratamento da sardinha após colocação nas grelhas [16].	21
Figura 8 – Sala de esterilização e lavagem [16].	23
Figura 9 – Fluxograma do processo de conserva de sardinha (Adaptado de [14]).	24
Figura 10 – Diagrama esquemático do tratamento de lamas activadas [22].	31
Figura 11 – Esquema de tratamento das águas residuais do processo de conserva de sardinha [15].	34
Figura 12 – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 1.	36
Figura 13 – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 2.	36
Figura 14 – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 3.	37
Figura 15 – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 4.	37
Figura 16 – Conjunto OxiTop® para determinação da CBO de uma água residual.	48
Figura 17 – Bloco digestor com os respectivos tubos de Kjeldahl.	50
Figura 18 – Montagem experimental para determinação do $N_{org}$ de Kjeldahl.	50
Figura 19 – Montagem para determinação dos óleos e gorduras.	52
Figura 20 – Variação dos sólidos suspensos totais para as 4 correntes.	55
Figura 21 – Variação dos sólidos suspensos voláteis para as 4 correntes.	55
Figura 22 – Variação da carência bioquímica de oxigénio para as 4 correntes.	57
Figura 23 – Variação da carência química de oxigénio para as 4 correntes.	58
Figura 24 – Variação do teor de cloretos para as 4 correntes.	60
Figura 25 – Variação do fósforo total para as 4 correntes.	61
Figura 26 – Variação do azoto amoniacal ( $N-NH_3$ ) para as 4 correntes.	63
Figura 27 – Variação do azoto orgânico ( $N_{org}$ ) para as 4 correntes.	64
Figura 28 – Óleos e gorduras para as 4 correntes.	65
Figura B.1– Curva de calibração para o fósforo total.	72
Figura C.1– Curva de calibração para o azoto amoniacal.	73

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Toneladas de peixe descarregadas entre 2002 e 2004 pelos diversos portos [8].	16
Tabela 2 – Principais parâmetros e fontes de contaminação das águas residuais (Adaptado de [18]).	27
Tabela 3 – Características de diferentes correntes de águas residuais para a indústria de conserva de sardinha (Adaptado de [20]).	27
Tabela 4 – Condições de armazenamento e preservação das amostras em função do parâmetros a determinar [26].	38
Tabela 5 – Volume de amostra a usar, quantidade de inibidor da nitrificação e factor a aplicar em função do intervalo de valores esperado para o CBO <sub>5</sub> , no método OxiTop®.	46
Tabela 6 – Volume de amostra para diferentes intervalos de concentração de azoto orgânico.	49
Tabela 7 – Valores de SST e SSV obtidos para as várias correntes.	54
Tabela 8 – Valores de CBO <sub>5</sub> obtidos para as várias correntes.	56
Tabela 9 – Valores da CQO obtidos para as várias correntes.	58
Tabela 10 – Teor de cloretos obtidos para as várias correntes.	59
Tabela 11 – Concentração de fósforo total (P) obtido para as várias correntes.	61
Tabela 12 – Concentração de azoto amoniacal (N-NH <sub>3</sub> ) obtido para as várias correntes.	62
Tabela 13 – Concentração de azoto orgânico (N <sub>org</sub> ) obtido para as várias correntes.	63
Tabela 14 – Óleos e gorduras obtidos para as várias correntes.	65
Tabela A.1– Descrição dos principais equipamentos utilizados.	70
Tabela G.1– Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais [27].	77

## Nomenclatura

Símbolos

CBO<sub>5</sub> – Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias e 20 °C

COT – Carbono Orgânico Total

Cl<sup>-</sup> – Ião cloreto

CQO – Carência Química de Oxigénio

N<sub>org</sub> – Azoto Orgânico Total de Kjeldahl

(N-NH<sub>3</sub>) – Azoto Amoniacal

P – Fósforo Total

pH – Concentração logaritmica do ião hidrogénio

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

T – Temperatura

h – Horas

d – Dias

## **Abreviaturas**

amb – ambiente

CEE – Comunidade Económica Europeia

DL – Decreto de lei

EPA – Environmental Protection Agency, Estados Unidos

ESTiG – Escola Superior de Tecnologia e de Gestão

FAO – Food and Agriculture Organization, Estados Unidos

IPB – Instituto Politécnico de Bragança

VLE – Valor Limite de Emissão

PVC – Policloreto de vinilo



## 1 Introdução

A pesca é uma das actividades económicas mais antigas do homem. Esta possui uma grande relevância para a alimentação humana, e apresentou um crescimento acelerado após a Segunda Guerra Mundial até aos anos 80; desde então tem-se verificado uma redução do ritmo de expansão e de produção [1].

Com o decorrer dos anos a actividade pesqueira tem passado por um grande desenvolvimento devido a diversos factores: sofisticação dos processos de captura, desenvolvimento de artes de pesca a nível tecnológico e económico, utilização e aplicação de diversos equipamentos desenvolvidos cientificamente. Desta forma a pesca ganhou uma nova dimensão passando de simples actividade de subsistência para uma actividade económica que prosperou no tempo [2].

Segundo estatísticas da *Food and Agriculture Organization* (FAO), a produção pesqueira mundial apresentou um crescimento contínuo entre 1950 e 1970. Em 1970, verificou-se a primeira redução na produção, na ordem de 1,7%. Nos anos seguintes a produção voltou a crescer atingindo 110,3 milhões de toneladas em 1989, sendo 86,4 milhões de toneladas correspondem à pesca marinha. No entanto, se por um longo tempo o aumento na produção pesqueira teve como base a pesca marítima, nos últimos anos, particularmente a partir de 1989, o aumento deve essencialmente ao grande incremento verificado na aquicultura [3].

Em Portugal o apogeu da actividade pesqueira registou-se em igual período, e atingiu em 1964 um máximo histórico de capturas para a sardinha (158 mil toneladas) que correspondeu a mais de 40% das capturas totais por ano [4]. No entanto, a produção nacional nunca mais voltou a aproximar-se dos valores registados nos anos 60; apesar de uma ligeira melhoria registada no início dos anos 80, novo decréscimo é observado a partir de 1986, ano de adesão à Comunidade Económica Europeia (CEE) [4,5].

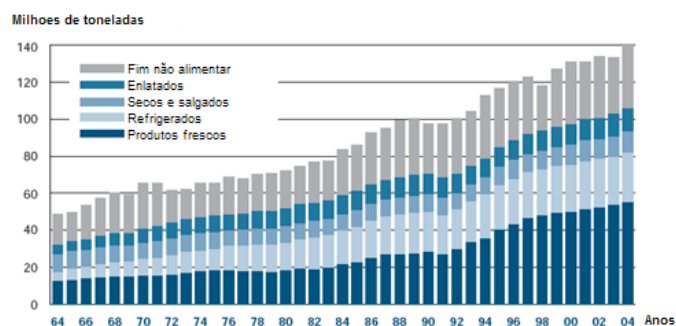
A situação actual, relativa a 2007, mostra que Portugal gerou um volume de capturas de pescado fresco em portos nacionais de 161 mil toneladas, mais 14% do que no ano anterior, envolvendo 5050 embarcações de pesca e mais de 17 mil pescadores [6]. Relativamente à aquicultura, Portugal também registou um incremento com especial relevância a partir de 1985 [7].

No que se refere ao valor do pescado descarregado entre 2002 e 2004, os portos que assumem especial destaque são Matosinhos, Figueira da Foz, Peniche, Sesimbra, Portimão e Olhão como se constata da Tabela 1 [8].

**Tabela 1** – Toneladas de peixe descarregadas entre 2002 e 2004 nos diversos portos de Portugal e ilhas [8].

Portos	Total Descargas (Toneladas)		
	2002	2003	2004
Matosinhos	28257	27099	23390
Aveiro	9456	8662	7737
Figueira da Foz	12840	15064	9788
Nazaré	4929	4758	3846
Continente Peniche	17247	17912	18712
Sesimbra	10793	11814	11348
Setúbal	3185	3845	4002
Sines	8328	8588	9128
Portimão	11120	10386	8194
Olhão	12515	13443	14051
Açores Ilha S. Miguel	4321	5224	5080
Ilha do Pico	1197	2184	2650
Madeira	7599	6578	8072

Paralelamente ao consumo directo de peixe fresco, um dos principais segmentos a que se destina o pescado é o sector da transformação, nomeadamente congelados, conservas e secos e salgados; como se constata da Figura 1 [9].



**Figura 1** – Utilização mundial das espécies pesqueiras por tipo de mercado [9].

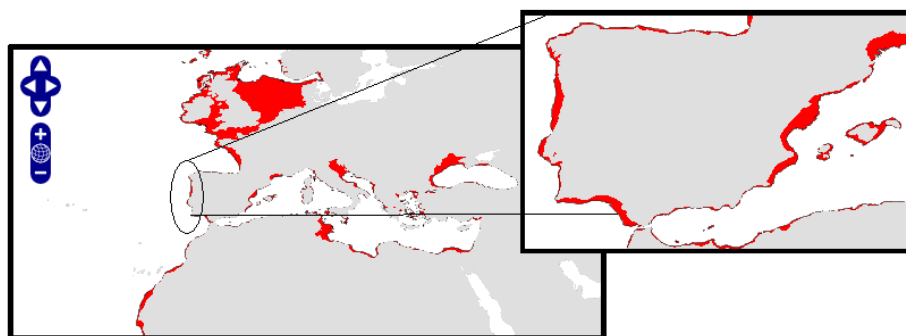
No presente trabalho irá ser feita uma ligeira abordagem ao sub-sector das conservas, concretamente às conservas de sardinha.

Tanto a transformação como a conservação de peixe tiveram início durante o domínio romano, século XVIII, convertendo-se num importante factor de desenvolvimento económico das regiões costeiras, contribuindo para a fixação das populações [10].

Em Portugal, a importância adquirida pela indústria conserveira ao longo de décadas, encontra explicação no facto de ser abastecida fundamentalmente por espécies provenientes

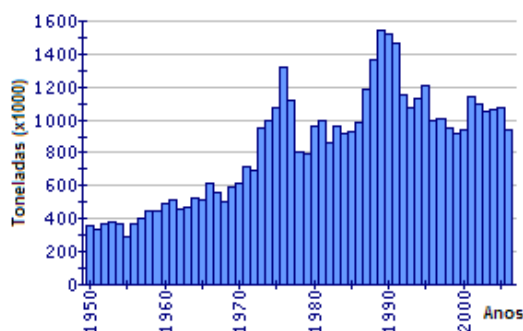
das águas nacionais, enquanto que outras indústrias utilizam como matéria-prima, espécies importados ou capturados em águas externas, como por exemplo, o bacalhau e a pescada [11].

Para o caso concreto da sardinha, a sua distribuição geográfica apresenta representada na Figura 2 pela zona marcada a vermelho [12].



**Figura 2** – Zonas de captura da sardinha, *Sardina pilchardus* (Adaptado de [12]).

Actualmente os desembarques de sardinha em Portugal variam entre 70-80 mil toneladas por ano, envolvendo directamente cerca de 3000 pescadores e 2500 trabalhadores na indústria transformadora (sobretudo conserveira). Na Figura 3 pode ver-se a evolução global das capturas de sardinha, *Sardina pilchardus*, espécie que assume especial relevância nas capturas Portuguesas [4,12].

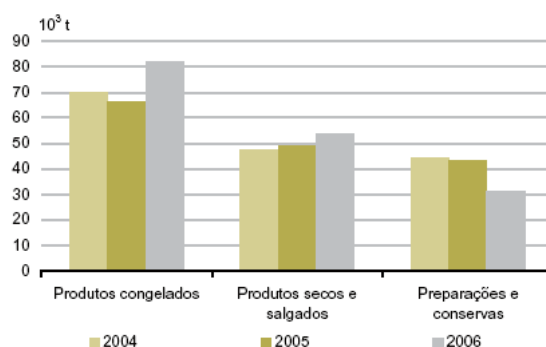


**Figura 3** – Evolução mundial das capturas para a *Sardina pilchardus* [12].

O gráfico mostra um máximo de captura (aproximadamente 1,5 milhões de toneladas) em 1989, com uma tendência decrescente nos anos seguintes, registando-se em 2006 capturas ligeiramente inferiores a um milhão de toneladas.

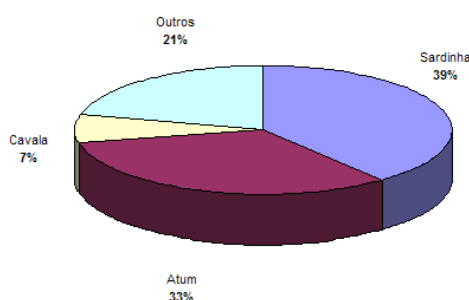
Em relação ao mercado de transformação de produtos de pesca e aquicultura, segundo dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) para o ano de 2006, a produção conjunta de congelados, secos e salgados e preparações e conservas, totalizou 167541 toneladas, das quais foram absorvidas pelo mercado cerca de 137 mil toneladas, isto é, cerca de 82% da produção nacional. O valor das vendas não ultrapassou os 634 milhões de euros.

Em relação à estrutura da produção de 2006, os congelados ocuparam o primeiro lugar, conforme mostra a Figura 4, representando 49,1% da produção e 39,6% do valor das vendas; seguidos pelos secos e salgados, que contribuíram com 32,3% e 43,5%, respectivamente para quantidade produzida e o valor de vendas. Sendo que, as preparações e conservas representaram em 2006 apenas 18,6% da quantidade produzida, a que corresponde 16,9% do valor total das vendas [6].



**Figura 4** – Quantidade de produtos gerados pela indústria transformadora ligada à pesca e aquicultura entre 2004 e 2006 [6].


Do total das preparações de conservas, apresentam um valor significativo os casos da sardinha e do atum respectivamente 39% e 33% como mostra a Figura 5.



**Figura 5** – Tipos de conservas por categoria de pescado para o ano 2006 (Adaptado de [6]).

A região da Galiza apresenta-se como o primeiro produtor da Europa. Uma característica significativa da estrutura da indústria conserveira da Galiza é que, apesar de existirem 71 fábricas, 50% do volume total de produção está concentrado em 10 unidades. As principais espécies que as indústrias conserveiras transformam são o atum, que representa 49% do total, seguido da sardinha com 12% [10].

A indústria de conserva de sardinha gera um enorme volume de águas residuais, provenientes essencialmente do processamento da matéria-prima. As principais características destas águas residuais são uma elevada carga orgânica e teor salino, dado que o processamento da sardinha recorre a banhos de salmoura (água e sal); gera também



quantidades significativas de óleos e gorduras, o que acarreta dificuldades no tratamento destas águas por processos biológicos.

Assim, os principais impactes deste tipo de indústria relacionam-se fundamentalmente com o elevado consumo de água, efluentes com carga poluente significativa, a geração de poluentes atmosféricos e ainda a elevada quantidade de resíduos sólidos [10,13].

O principal objectivo deste trabalho consiste na caracterização (carga poluente e caudais) dos efluentes gerados, sugestões quanto aos processos de tratamento mais adequados, bem como avaliar a possibilidade de reciclagem e posterior reutilização destas águas.

## 2 Descrição do processo de conserva de sardinha

### ↳Recepção da matéria-prima e armazenamento

Quando a sardinha fresca recepcionada é em quantidade suficiente para o processamento do dia, estas passam à etapa seguinte, caso contrário, estas têm de ser congeladas passando por diversas etapas [13]. As sardinhas são colocadas num tanque e imersas numa solução de salmoura durante 20 minutos. De seguida são colocadas num tanque com água fresca onde são novamente lavadas, e posteriormente armazenadas em câmaras a uma temperatura de -20 °C. Nesta primeira etapa são feitas análises químicas e sensoriais, assim como verificação da temperatura, de forma a garantir a adequada recepção da matéria-prima [14,15].

### ↳Preparação, evisceração, descabeçamento e lavagem

Nesta etapa as sardinhas são inicialmente colocadas numa solução de salmoura, aproximadamente 15 minutos para sardinha congelada e 45 a 75 minutos no caso de serem frescas [14]. Na fase seguinte estas são recolhidas em cabazes perfurados que são colocados nas mesas de trabalho onde se procede ao descabeçamento, eliminação de vísceras, escamas e rabo. Este trabalho pode ser efectuado de forma manual, Figura 6, ou mecânica dependendo do tipo de instalação industrial. De seguida as sardinhas são novamente lavadas de forma a eliminar vestígios de sangue, escamas e restos de vísceras [15].



Figura 6 – Tratamento da sardinha de forma manual [16].

### ↳Salmoura

Etapa em que as sardinhas são novamente colocadas numa solução de salmoura durante 15 minutos; este procedimento pretende melhorar a textura do músculo e a aderência

da pele, completando a lavagem e aumentando a concentração de sal no peixe. A salmoura deve ser renovada tantas vezes quantas as necessárias, para evitar a acumulação de impurezas e a multiplicação de microrganismos tolerantes resistentes a elevadas concentrações salinas [13,14].

### ↳ Cozimento

As sardinhas são colocadas em grelhas de inox que são introduzidas em fornos onde ocorre o seu cozimento em vapor a uma temperatura de 98 °C durante 4 minutos, Figura 7. Posteriormente as sardinhas vão para uma câmara de refrigeração onde é eliminada a água em excesso resultante da cozedura [14].



**Figura 7** – Etapa correspondente ao cozimento da sardinha [16].

O cozimento tem por função cessar a actividade bacteriana e enzimática, e expulsar a água que de outra forma iria aparecer no molho após esterilização. O tempo e temperatura desta operação devem ser estabelecidos em função do tamanho e do teor em gordura do peixe, devendo ser cuidadosamente respeitados e registados, de modo a evitar um excesso de resíduo aquoso no molho. Esta operação pode influenciar, ainda que ligeiramente, a dureza final da espinha.

Dada a heterogeneidade da composição química da sardinha, não é possível recomendar tempos e temperaturas de cozimento; como referência utilizam-se valores de perda de peso na gama 19-22%.

Relativamente ao forno de cozimento deve ser mantido em boas condições de higiene e conservação, dando especial atenção à adequada exaustão de vapor aquando da sua utilização [14].

## ↳ Enlatamento

Nesta fase do processo, as sardinhas são retiradas das grelhas e colocadas nas latas de conserva. Este processo é de enorme importância, pois é nesta etapa que está o reflexo de todo o trabalho [14].

## ↳ Adição do molho de cobertura

Nesta etapa tem lugar o enchimento das latas com molho de cobertura. As latas com as sardinhas cozinhadas são transportadas a uma estação de recheio líquido onde o molho é adicionado automaticamente. Normalmente o molho é bombeado continuamente, a quente ou a frio, e o molho derramado recuperado [13]. A adição de molho também pode ser feita manualmente. Existem diversos molhos de cobertura, por exemplo: azeite, óleos refinados, molho de tomate, escabeche, etc. As preparações dos molhos de cobertura devem ser utilizadas no mais curto espaço de tempo após a sua elaboração [10].

## ↳ Cravação

Logo após a adição de molho, as latas são hermeticamente fechadas por cravadeiras automáticas. É também marcado no tampo da lata a identificação do fabrico. A cravação, fecho das embalagens é uma operação muito importante, visto que dela depende a estanquicidade das latas [14,17].

## ↳ Lavagem de latas

As latas são lavadas com vapor de água e detergente, esta etapa pode realizar-se de forma mecanizada ou manual [13].

## ↳ Esterilização

Nesta etapa as latas são colocadas em carros de esterilização e posteriormente em autoclaves onde é efectuada a esterilização propriamente dita, Figura 8.

A esterilização é um tratamento térmico que permite destruir ou inibir as enzimas e os microrganismos e suas toxinas, cuja presença ou proliferação com o tempo acabariam por provocar a deterioração do produto [17].

Nesta etapa as latas são submetidas a pressão e temperatura elevadas, durante um período prolongado.



**Figura 8** – Sala de esterilização e lavagem [16].

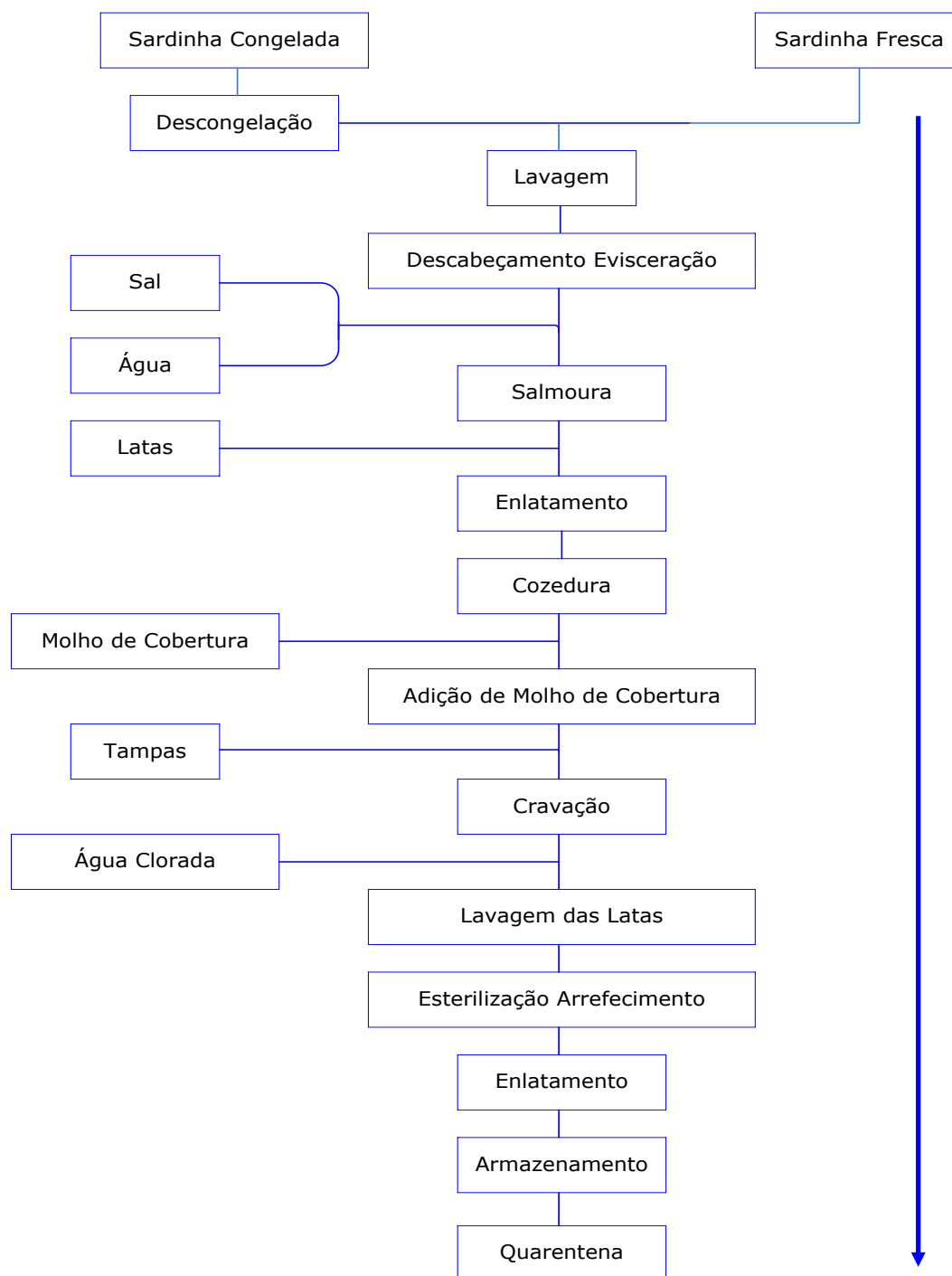
### ↳ **Arrefecimento**

Depois de terem passado pela autoclave, as latas saem gradualmente para posterior arrefecimento com água tratada [18].

### ↳ **Embalamento**

Etapa final onde as latas de sardinha são colocadas dentro de caixas de cartão para comercialização. No entanto estas devem observar um período de quarentena até serem expedidas [14].

Um dos possíveis fluxogramas para o processo de conserva de sardinha é apresentado na Figura 9.



**Figura 9** – Fluxograma do processo de conserva de sardinha (Adaptado de [14]).

## 2.1 Variações do processo de conserva de sardinha

Relativamente às etapas processuais da conserva de sardinha, estas sofrem ligeiras variações dependendo do processo adoptado por cada fábrica ao nível de:

## ↳ **Matéria-prima**

Existem fábricas que processam unicamente sardinhas frescas enquanto outras processam sardinha congelada. Esta variação implica um “pré-tratamento” da matéria-prima, nomeadamente o descongelamento da mesma em água fresca [18]. Mesmo que as sardinhas cheguem frescas e a fábrica não efectue o seu imediato processamento, estas têm de ser congeladas por imersão num tanque de salmoura durante 20 minutos [13]. Obviamente, este processo implica grandes gastos de água e consequentemente um considerável volume de águas é gerado.

## ↳ **Tratamento da matéria-prima (preparação)**

As sardinhas podem ser evisceradas ou não dependendo do seu tamanho.

## ↳ **Cozimento**

O cozimento da sardinha pode ser realizado de duas formas distintas: colocadas directamente nas latas e posteriormente cozidas ou o inverso [14].

## ↳ **Salmoura**

Dos processos de conserva de sardinha, a salmoura efectua-se mais do que uma vez dependendo do estado da sardinha na etapa inicial [13].

Estas diferenças que se verificam nos processos produtivos são de elevada relevância, pois o volume de efluente gerado pode por esta via apresentar variações significativas, quer de caudal quer de carga poluente.

Para além do processo em si, existem ainda outros factores importantes que contribuem para o volume e carga poluente de efluente gerado, por exemplo:

- Os procedimentos de limpeza associados a equipamentos e instalações;
- Antiguidade e tamanho das instalações fabris;
- Tipo de processamento;
- Nível de automatização;

- Práticas dos operários.

## **2.2 Questões ambientais relacionadas com o consumo de água e consequente volume de águas residuais geradas**

Na maioria das instalações de transformação de produtos do mar, as águas residuais geradas são um dos principais aspectos ambientais a ter em consideração, além da relação directa com o consumo de água, este também é um aspecto importante a ser considerado [18].

À excepção da água de arrefecimento, todos os efluentes gerados no processamento de conserva da sardinha deveriam ser direccionados para uma estação de tratamento de águas residuais [18]. Estes efluentes incluem:

- Águas de salmoura usadas no tratamento e lavagem das sardinhas;
- Gelo derretido contaminado com sangue, água de descongelamento e água de lavagem da etapa de recebimento da matéria-prima;
- Água residual contendo sangue e vísceras do peixe, provenientes da etapa de preparação;
- Sangue e resíduos líquidos provenientes da etapa de cozimento;
- Óleos ou restos provenientes dos molhos de cobertura;
- Águas residuais provenientes das etapas de lavagem de latas, equipamentos e instalações.

Desta forma é gerado um elevado volume de água residual a partir dos contributos das diversas etapas de processamento.

A carga contaminante é bastante elevada já que sofre um incremento das diversas correntes, que por si só já possuem elevado teor de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>) [19].

## **2.3 Caracterização dos efluentes gerados no processo**

As águas residuais produzidas na indústria conserveira apresentam grande variabilidade de caudais, além de que contêm uma elevada carga orgânica, elevado teor salino e quantidade apreciável de óleos e gorduras [15].

A elevada carga orgânica é em parte proveniente do processamento da matéria-prima. A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros em termos de caracterização de uma água residual da indústria de conservas de sardinha e respectivas fontes de contaminação [18].

**Tabela 2** – Principais parâmetros e respectivos contributos poluentes para águas residuais da indústria de conservas de sardinha (Adaptado de [18]).

<b>Parâmetros</b>	<b>Principais fontes</b>
Matéria orgânica (CBO; COT)	Sangue, águas de cozedura, vísceras e águas de lavagem.
Sólidos em suspensão	Vísceras espinhas e restos de pescado
Óleos e gorduras	Água de cozedura e lavagem das latas
Fosfatos e azoto	Vísceras, sangue, detergentes e desinfetantes
Cloretos	Água de salmoura
Detergentes	Produtos detergentes e desinfetantes de limpeza

Na Tabela 3 são apresentados valores para cinco correntes do processo de conserva no que diz respeito às cargas poluentes e ao volume de efluente. Estes valores referem-se ao processamento de uma tonelada de peixe. Das etapas apresentadas, o maior volume de efluente gerado corresponde ao transporte, sendo pouco significativo o volume correspondente às correntes de lavagem das grelhas e da escamação.

**Tabela 3** – Características de diferentes correntes de águas residuais para a indústria de conserva de sardinha (Adaptado de [20]).

<b>Corrente</b>	<b>Volume</b> (m <sup>3</sup> /semana)	<b>pH</b>	<b>SST</b> (g/L)	<b>SSV</b> (g/L)	<b>COT</b> (g/L)	<b>Cl</b> (g/L)	<b>T</b> (°C)
Escamação	20	6,7	1,03	0,65	3,12	18,23	amb
Transporte	1500	7,89	0,18	0,08	0,2	19,94	amb
Corte	320	6,75	1,61	1,47	4,1	19,57	amb
Lavagem grelha	10	12,44	2,29	1,43	17,15	6,86	amb
Enxaguamento grelha	340	9,05	0,4	0,18	0,33	19,23	amb
Total	2190	7,91	0,44	0,31	0,89	19,7	-

### 3 Tratamento das águas residuais de uma unidade de conserva de sardinha

O tratamento das águas residuais provenientes de uma unidade industrial de conservas de sardinha é efectuado pela combinação de um tratamento primário (físico-químico) e um tratamento secundário (Biológico), sendo que a eficiência global destes processos variam de acordo com as tecnologias aplicadas. Obviamente não existe um processo de tratamento universal para este tipo de indústria, contudo, os diferentes esquemas de tratamento podem apresentar algumas operações unitárias idênticas [18].

#### 3.1 Tratamento primário

Este tratamento é tipicamente usado para remover os sólidos suspensos presentes na água residual. Neste tipo de tratamento estão incluídos sistemas de grades (também denominado por pré-tratamento), equalização, coagulação-floculação e sedimentação. A partir destas operações unitárias é esperado que haja uma remoção de 50-70% de Sólidos Suspensos e 25-40% de CBO [19].

##### ↳ Grelhas

O caudal afluyente ao tratamento arrasta consigo uma grande quantidade de sólidos grosseiros que devem ser separados de forma a não impedir o correcto funcionamento dos equipamentos seguintes [21]. Com essa finalidade usam-se grelhas que normalmente apresentam uma largura entre barras de cerca de 8 mm [15]. Existem diversos tipos de grelhas/grades como, por exemplo, grades de barras curvas, grades mecanizadas, grades estáticas entre outras [22]. Em relação à limpeza das mesmas estas podem ser de duas formas distintas, manual ou mecânica dependendo do tipo de grelha adoptada. Podem ser também utilizados tamisadores que separam partículas de menores dimensões [18].

##### ↳ Tanque de flotação

Uma vez que as águas residuais em causa possuem uma quantidade assinalável de óleos e gordura, estes podem ser removidos por meio de uma unidade de flotação. A flotação é um método de separação de misturas, que utiliza diferenças nas propriedades superficiais de partículas diferentes para as separar. Introduce-se na base do tanque uma corrente líquida saturada de ar, que no movimento ascendente liberta pequenas bolhas de ar que arrastam

consigo até à superfície as gorduras e óleos, que são posteriormente removidos por meios mecânicos [15].

### ↳ Tanque de equalização

Dada a grande variabilidade diária dos caudais gerados, existe a necessidade de os normalizar, bem como a carga poluente afluente aos tratamentos subsequentes o que é alcançado pela existência de um tanque de equalização no esquema global de tratamento. Desta forma, garante-se o fornecimento de efluente a caudal constante e numa gama controlada de carga poluente aos tratamentos posteriores [18].

Os principais benefícios que derivam da aplicação do fluxo equalizador são:

- Evitar choques hidráulicos ou de concentração;
- Beneficiar de uma neutralização recíproca ou parcial (pH ou redox) dos componentes dos efluentes, reduzindo o custo em matérias-primas;
- Assegurar uma alimentação contínua.

A melhor localização deve ser determinada para cada sistema. Esta varia com o tipo de tratamento e as características do sistema de recolha e a água residual.

Em alguns casos, a equalização depois do tratamento primário e antes do tratamento biológico pode ser apropriada. No entanto podem existir problemas com lamas e escumas [23].

### ↳ Sedimentação

Este processo, também referido como decantação ou clarificação, é um dos mais comuns tipos de operações unitárias usados em tratamento primário, isto porque o afluente a este sistema contém uma substancial quantidade de materiais grosseiros facilmente decantáveis.

Os tanques de sedimentação podem ser rectangulares, circulares ou quadrados. Tomemos como princípio um tanque rectangular. Normalmente são apresentadas quatro zonas dentro deste tanque: zona de entrada; zona de decantação; zona de acumulação de lamas e zona de saída [15].

Os tanques de sedimentação são projectados em função da taxa de fluxo da superfície por forma proporcionar a remoção de sólidos. A taxa de fluxo de superfície é expressa em  $m^3/(m^2 \times dia)$ , portanto, o comprimento, a largura e a profundidade dos tanques são parâmetros relevantes para a sua concepção [23].

A sedimentação é um processo físico exclusivamente; no entanto pode haver a adição de agentes químicos que através do processo de coagulação/floculação possibilitam a obtenção de flocos da matéria poluente de maiores dimensões, sendo desta forma mais facilmente decantáveis [25].

A operação de sedimentação pode ocorrer em três situações:

- Nas caixas de areia;
- Nos decantadores primários;
- Nos decantadores secundários.

A operação de sedimentação ou decantação é designada por clarificação quando o interesse principal é obter um líquido sobrenadante purificado. No caso de se pretender concentrar as partículas em suspensão, este denomina-se por espessamento.

### **3.2 Tratamento secundário**

Uma água residual após ter sido sujeita a um tratamento primário não cumpre os requisitos legais para descarga, pelo que se impõe que seja sujeita a um tratamento secundário (tratamento biológico).

Existem diferentes tipos de tratamentos biológicos, tendo em consideração a função metabólica associada, nomeadamente processos aeróbios, anaeróbios, anóxicos, facultativos e processos combinados [22].

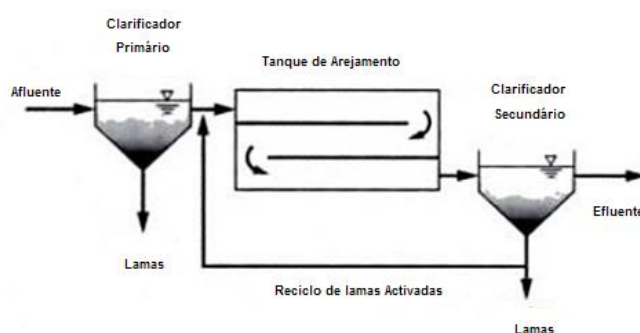
Os sistemas de tratamento aeróbio dividem-se em duas categorias:

- Biomassa suspensa em que a biomassa é mantida em suspensão pela introdução no reactor de ar ou oxigénio usando compressores e difusores de membrana ou ejectores submersos;
- Biomassa fixa em que os microrganismos se apresentam fixos a um meio inerte tais como pedras, materiais cerâmicos e plásticos especialmente concebidos para desempenhar esta função [22].

Os processos de tratamento biológico mais usados para águas residuais das indústrias conserveiras são lamas activadas, digestão anaeróbia, lagoas, e filtros biológicos [15].

### ↳ Lamas activadas

Este tratamento consiste no facto do sistema envolver a produção de uma massa activa de microrganismos capazes de estabilizar uma água residual na presença de oxigénio (arejamento), daí o nome de lamas activadas. Uma configuração possível para este processo é apresentada na Figura 8 [22].



**Figura 10** – Diagrama esquemático do tratamento biológico por lamas activadas de uma água residual [22].

O tratamento por lamas activadas aplica-se a águas residuais que apresentem uma grande variação de concentrações; a Carência Química de Oxigénio (CQO) que pode variar entre 50 a 10000 mg/L [24].

Existem várias configurações para este processo, no entanto são três as etapas base comuns a todas elas:

- Reactor no qual os microrganismos são mantidos em suspensão e de forma arejada;
- Separação sólido-líquido, usualmente efectuada no tanque de sedimentação;
- Recirculação de lamas ao reactor biológico.

Este método é o mais comum e versátil, no entanto o método mais adequado depende entre outros factores do espaço disponível e das condições de operação.

## ↳ Lagoas

As lagoas de estabilização são tanques (escavação de um fosso que é impermeabilizado usando telas de PVC de 1,5mm e membranas de geotextil) de grandes dimensões e pouco profundos, com elevados tempos de retenção, em que a estabilização da matéria orgânica se faz por processos naturais decorrentes da actividade simbiótica de algas e bactérias.

A aplicabilidade deste sistema reside nas características do afluente, na área disponível de terreno, normalmente requer elevadas áreas, e nas características finais do efluente [25].

Existem vários tipos de lagoas para a estabilização das águas, que normalmente se usam em sequências variadas:

- Lagoas aeróbias que utilizam oxigénio por forma a maximizar a produção de algas, apresentam uma altura entre 0,3 m e 0,4 m. Tem uma capacidade de remoção entre 80% a 95% para o CBO. Este tipo de lagoa requer uma maior área quando comparada com as lagoas facultativas e anaeróbias [22];

- Lagoas anaeróbias, estas são mais profundas e com maior volume que as lagoas facultativas. Variam entre 3 a 4 m de profundidade e tem um tempo de retenção entre 3 a 6 dias. Relativamente à remoção, estas lagoas removem entre 50 a 70% de CBO [22];

- Lagoa de maturação, tem como principal objectivo a remoção de organismos patogénicos, em termos de CBO a sua eficiência é reduzida. Neste tipo de lagoa predominam condições ambientais adversas para as bactérias patogénicas como radiação ultra violeta, elevado pH e elevado oxigénio dissolvido. O tempo de retenção deste tipo de lagoa é função do seu formato e da eficiência requerida [22];

- Lagoas facultativas, este tipo de lagoa apresenta um tempo de retenção de 15 a 45 dias. A degradação da matéria orgânica è feita por degradação aeróbia e fotossíntese nas camadas superiores e estabilização anaeróbia das lamas sedimentadas no fundo. Apresentam uma remoção entre 75 a 85% para o CBO. A profundidade destas varia entre 1 e 3 m [22].

Em suma apresenta-se as vantagens e desvantagens para a lagunagem em geral.

Vantagens : - Menores custos de investimento e exploração;

- Poder de suporte de fortes variações de carga orgânica e pH;
- Elevado coeficiente de troca de calor com a atmosfera;
- Grandes percentagens de remoção de CBO e SST.

- Desvantagens: - Sensibilidade às baixas temperaturas;
- Necessidade de grandes superfícies de terreno;
  - Possível desenvolvimento de maus cheiros.

### ↳ Digestão anaeróbia

No processo de digestão anaeróbia ocorre degradação de matéria orgânica através de microrganismos, na ausência de oxigénio. Os produtos finais do processo anaeróbio são compostos inorgânicos, incluindo o dióxido de carbono, amónia e metano. Os microrganismos que participam do processo de decomposição anaeróbia podem ser divididos em três grupos de bactérias, com comportamentos fisiológicos distintos: bactérias fermentativas, bactérias acetogénicas, e bactérias metanogénicas [24].

A bioquímica do processo de digestão anaeróbia divide-se em quatro fases principais. Inicialmente, os compostos orgânicos complexos são hidrolisados através da acção de enzimas produzidas por bactérias fermentativas, resultando na produção de compostos menores. Em seguida, a acidogénese, ocorre a produção de compostos (acetato e outros ácidos orgânicos voláteis, hidrogénio, dióxido de carbono, etc.) que serão utilizados em etapas seguintes. Numa terceira etapa, a acetogénese, ocorre a conversão dos ácidos orgânicos pelas bactérias acetogénicas em hidrogénio e acetato, enquanto que parte do hidrogénio e dióxido de carbono disponíveis são convertidos em acetato pelas bactérias homoacetogénicas. Por fim, na quarta etapa e última, ocorre actividades de um grupo de bactérias denominadas metanogénicas que são capazes de reduzir o dióxido de carbono e/ou descarboxilar o acetato para formar metano. É sabido que esta última etapa é o ponto crítico do processo visto que as metanogénicas são extremamente sensíveis às condições desfavoráveis do meio [22;24].

### ↳ Filtros biológicos

Contrariamente à lagunagem e o elevado custo de terreno em zonas industrializadas, existem soluções mais “compactas”. O filtro perclorador e os biodiscos são um exemplo disso.

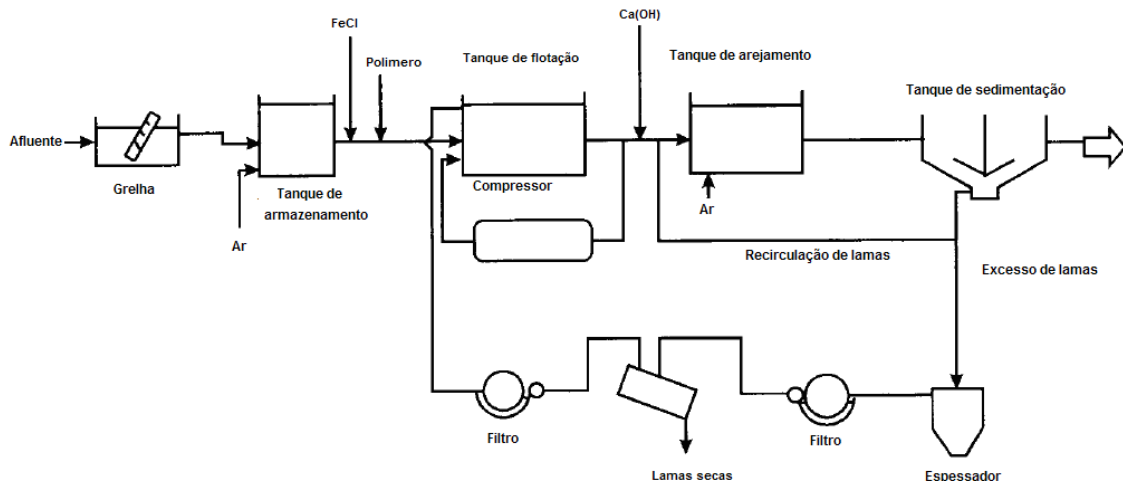
O sistema de biodiscos é um conjunto de discos, geralmente de plástico de baixo peso, que giram em torno de um eixo horizontal. Metade do disco está imerso na água a ser tratada

enquanto a outra metade fica exposta ao ar. As bactérias formam uma película que adere ao disco que quando exposta ao ar é oxigenada. Esta quando novamente em contacto com o efluente contribui para a oxigenação deste. Quando esta película de biomassa cresce demasiadamente, ela desagrega-se do disco e permanece em suspensão do meio líquido devido ao movimento destes contribuindo para um aumento da eficiência.

Este sistema é limitado para o tratamento de pequenos caudais. O diâmetro máximo dos discos é reduzido sendo necessário um grande número de discos para caudais mais elevados [24].

Finalizado o tratamento secundário, a água residual tratada apresenta um reduzido conteúdo em matéria orgânica, registando-se reduções de 95% para a CBO<sub>5</sub> e SST o que normalmente permite cumprir com os valores limite de descarga de águas residuais industriais no meio hídrico [15].

As águas residuais geradas numa indústria de conservas têm como destino intermédio uma estação de tratamento de águas. O diagrama tipo deste tratamento é apresentado na Figura 11; as etapas unitárias apresentadas já foram descritas anteriormente [15].



**Figura 11** – Esquema tipo de tratamento das águas residuais do processo de conserva de sardinha [15].

## 4 Material e Métodos

As amostras de efluente para análise foram provenientes de uma unidade industrial de conservas de sardinha, localizada na cidade da Póvoa de Varzim. A colheita das amostras foi realizada em 3 semanas consecutivas, durante o mês de Maio de 2009. O acondicionamento para transporte do local de colheita para o laboratório (ESTiG-IPB), foi feito em caixa térmica com material de refrigeração.

A unidade industrial objecto de estudo tem um processo de fabrico tradicional; a sardinha que chega é lavada (descabeçada e eviscerada), de seguida imersa num banho de salmoura, a que segue uma segunda lavagem. Posteriormente é colocada em grelhas e cozida a vapor em cozedores. A etapa seguinte consiste no corte do rabo, sendo ainda retiradas a pele e as espinhas, segue-se a sua colocação em latas para posterior adição do molho de cobertura e cravação da lata. Por último, as latas são lavadas e esterilizadas, sendo de seguida embaladas.

O efluente gerado na unidade fabril não apresenta uma descarga única para o exterior, mas sim quatro descargas distintas e independentes, que correspondem aos pontos seleccionados para efectuar o nosso plano de caracterização dos efluentes gerados na unidade.

Os quatro pontos de descarga são descritos de seguida:

### **Corrente 1** – Água de lavagem inicial.

Água de lavagem das sardinhas refrigeradas, que vão ser processadas (evisceradas e descabeçadas).

A água residual é conduzida a uma caixa onde existe um parafuso sem fim que separa as fases sólida e líquida; daqui o efluente é descarregado para a rede de esgoto municipal. Durante as várias recolhas efectuadas este efluente apresentou uma tonalidade avermelhada como mostra a Figura 12.



**Figura 12** – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 1.

Assim, a amostra correspondente à corrente 1 foi efectuada na caixa onde está localizado o parafuso sem fim. A amostragem foi feita recorrendo a um amostrador automático de forma a recolher uma amostra composta. Esta amostra composta é representativa de um dia de processamento, e corresponde à composição de várias amostras pontuais recolhidas no mesmo ponto de amostragem durante um período de tempo de 8 horas (período diário de laboração da unidade).

#### **Corrente 2** – Água de salmoura.

Nesta etapa as sardinhas são imersas num banho de água e sal, de forma a conferir-lhes melhor textura e sabor. A composição deste efluente pode variar substancialmente durante um dia de processamento, dado que esta operação ocorre numa tina (correspondendo a um processo em batch), pelo que ao longo de um dia de operação, a carga poluente vai sofrendo um acréscimo.

A amostragem desta corrente foi pontual, ou o resultado de amostras colhidas de 100-200 ml durante 4 ou 5 vezes ao dia por um funcionário da unidade fabril.

Este efluente apresentou coloração amarela acastanhada, Figura 13.



**Figura 13** – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 2.

### **Corrente 3** – Água da segunda lavagem.

Água da lavagem final das sardinhas, resultante da eliminação dos resíduos sólidos ainda existentes. Este efluente apresentava uma tonalidade amarela, como se verifica pela Figura 14.

Este processo batch ocorre numa tina que foi previamente cheia de água em que se mergulham cestos com a sardinha. O grau de poluição desta água vai aumentando ao longo do dia tal como na corrente 2. A descarga deste banho para o colector municipal é efectuada ao fim do dia e de uma única vez. A amostragem desta corrente foi pontual.



**Figura 14** – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 3.

### **Corrente 4** – Água de cozimento.

Este efluente é em grande parte constituído pelas gorduras provenientes do processo de cozedura (Figura 15), e ainda da água de lavagem do chão da fábrica.

A amostragem desta corrente foi também efectuada por um funcionário da unidade fabril, de forma pontual.



**Figura 15** – Aspecto visual de uma amostra correspondente à corrente 4.

As análises físico-químicas das amostras recolhidas foram realizadas no Laboratório de Processos Químicos, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Bragança.

Os parâmetros seleccionados para uma adequada caracterização de cada corrente foram: Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), Fósforo Total (P), Cloretos (CL<sup>-</sup>), Azoto Orgânico Total de Kjeldahl (N<sub>org</sub>), Azoto Amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) e Óleos e Gorduras.

Para cada um destes parâmetros devem ser observadas condições de armazenamento e preservação das amostras, Tabela 4, de forma a evitar alterações das características das amostras, entre o momento da colheita e o momento da análise.

**Tabela 4** – Condições de armazenamento e preservação das amostras em função do parâmetro a determinar [26].

Parâmetro	Recipiente	VOLUME mínimo de amostra (ml)	Período máximo de armazenamento	Preservação/Conservação
pH	Vidro ou plástico	50	0,25 h	Analisar imediatamente
CBO <sub>5</sub>	Plástico	1000	6 a 48 h	Refrigerar a 4 °C
CQO	Vidro ou plástico	100	7 a 28 dia	Analisar assim que possível ou adicionar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2 e refrigerar a 4 °C
Cloretos	Vidro ou plástico	50	28 dia	Não requer
Fósforo total	Vidro ou plástico	100	28 dia	Adicionar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH< 2 e refrigerar a 4 °C
Azoto amoniacal	Vidro ou plástico	500	7 a 28 dia	Analisar assim que possível ou adicionar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2 e refrigerar a 4 °C
Azoto total Kjeldahl	Vidro ou plástico	500	7 a 28 dia	Adicionar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2 e refrigerar a 4 °C
Óleos e gorduras	Vidro	1000	28 dia	Adicionar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HCl até pH<2 e refrigerar a 4°C
Sólidos	Vidro ou plástico	200	2 a 7 dia	Refrigerar a 4 °C

Para a realização das diversas análises foi usado material de vidro comum de laboratório e alguns equipamentos, Tabela A.1 em anexo.

Os procedimentos experimentais a seguir descritos foram baseados no *Standard Methods* [26].

#### 4.1 Sólidos Suspensos Totais (SST)

##### ➤ Procedimento Experimental

- Colocar um filtro de fibra de vidro num cadinho de porcelana;
- Levar este conjunto à mufla a 550 °C durante 1 hora (remoção de eventual humidade);
- Retirar da mufla e colocar no exsiccador até atingir a temperatura ambiente;
- Pesar o cadinho com o respectivo filtro (M1);
- Com o auxílio de uma pinça retirar o filtro do cadinho e colocá-lo no dispositivo de filtração por vácuo;
- Pipetar 25 ml da amostra de água residual devidamente homogeneizada e proceder à respectiva filtração. Anotar o volume de amostra filtrada (V);
- Com uma pinça retirar o filtro do dispositivo de filtração e colocar o mesmo no respectivo cadinho de porcelana;
- Secar na estufa a 103-105 °C durante 1 hora;
- Após secagem colocar novamente no exsiccador, deixar arrefecer à temperatura ambiente e anotar a respectiva massa;
- Repetir o procedimento da estufa em intervalos de 30 minutos até se atingir massa constante (M2).

##### ➤ Expressão de cálculo

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{(M2 - M1) * 10^6}{V} \quad (1)$$

em que:

M1 - Massa do cadinho + filtro de fibra de vidro, g

M2 - Massa do cadinho + filtro de fibra de vidro, após filtração de um dado volume de amostra (V) e secagem na estufa, g

V - Volume de amostra, ml

## 4.2 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

### ➤ Procedimento Experimental

- Com o conjunto (cadinho + filtro) após filtração e secagem do procedimento anterior levar à mufla a 550 °C durante 10 minutos;
- Deixar arrefecer no exsicador e repetir o procedimento anterior até se obter massa constante (M3).

### ➤ Expressão de cálculo

$$SSF \text{ (mg/L)} = \frac{(M3 - M1) * 10^6}{V} \quad (2)$$

em que:

SSF - Sólidos Suspensos Fixos

M1 - Massa do cadinho + filtro de fibra de vidro, g

M3 - Massa do cadinho + filtro de fibra de vidro, após secagem na mufla, g

V - Volume de amostra, ml

$$SSV \text{ (mg/L)} = SST - SSF \quad (3)$$

## 4.3 Fósforo Total - Método do Ácido Ascórbico

### ➤ Curva de Calibração

- Preparar 7 soluções padrão com concentrações finais de 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8 e 1 mg P/L a partir de uma solução padrão de fosfato;
- Transferir as soluções para matrizes e adicionar 10 ml de reagente combinado a cada solução e aguardar 10 minutos para desenvolvimento da cor;
- Fazer a respectiva leitura da absorvância a 880 nm em espectrofetómetro UV-VIS;
- Traçar a curva de calibração (Absorvância vs Concentração).

No anexo B, encontra-se a forma de preparação das soluções usadas para este método e na Figura B.1 está representada a respectiva curva de calibração.

- Preparação das amostras
  - Pipetar 50 ml de amostra para um matraz de 125 ml;
  - Adicionar 0,4 g de persulfato de amónio e 1 ml de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5N) e algumas esferas de vidro;
  - Deixar ferver durante 30 minutos numa placa de aquecimento;
  - Adicionar água destilada à amostra durante a ebulição para que se mantenha um volume entre 10-50 ml; evitar que o volume desça abaixo de 10 ml;
  - Deixar arrefecer e adicionar 1 gota de fenofaleína e ajustar o pH com uma solução de NaOH (1N) até aparecer uma cor rósea;
  - Adicionar uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5N) até ficar incolor;
  - Transferir para um balão de 50 ml e completar o volume com água destilada;
  - Transferir o conteúdo do balão para um matraz, e adicionar 10 ml de reagente combinado;
  - Esperar 10 minutos;
  - Fazer um ensaio em branco eliminando a etapa de ebulição, adicionando 10 ml de reagente combinado;
  - Leitura da absorvância das amostras a 880 nm.

➤ Expressão de cálculo

A partir da curva de calibração (Absorvância vs Concentração) previamente obtida, substituindo nesta o valor da absorvância obtida para a amostra determina-se a concentração pretendida, que se exprime em mg P/L.

No caso de haver necessidade de efectuar diluições, o valor da concentração será multiplicado pelo factor de diluição correspondente.

#### **4.4 Azoto Amoniacal - Método da Nesslerização Directa**

➤ Curva de Calibração

- Preparar 6 soluções padrão com concentrações entre 0-10 mg NH<sub>3</sub> /L a partir de uma solução padrão de amónia;
- Adicionar 1 gota de solução de EDTA e 2 ml de reagente de Nessler e esperar 10 minutos;
- Fazer a respectiva leitura da absorvância a 410 nm em espectofetómetro UV-VIS;
- Traçar a curva de calibração (Absorvância vs Concentração).

No anexo C, encontra-se a forma de preparação das soluções usadas para este método e na Figura C.1 está representada a respectiva curva de calibração.

➤ Tratamento e preparação das amostras

- Juntar 1 ml de solução de sulfato de zinco por cada 100 ml de amostra para provocar a coagulação de eventuais substâncias em suspensão;
- Adicionar NaOH (1N) até pH=10,5, agitar bem;
- Deixar repousar algum tempo e filtrar o sobrenadante;
- Medir 50 ml de amostra filtrada e diluída (se necessário);
- Adicionar 1 gota de solução de EDTA e 2 ml de reagente de Nessler e esperar 10 minutos;
- Leitura da absorvância a 410 nm.

➤ Expressão de cálculo

A partir da curva de calibração (Absorvância vs Concentração) previamente obtida, substituindo nesta o valor da absorvância obtida para a amostra determina-se a concentração pretendida, que se exprime em mg /L.

No caso de haver necessidade de efectuar diluições, o valor da concentração será multiplicado pelo correspondente factor de diluição.

#### 4.5 Cloretos (Cl<sup>-</sup>) - Método de Mohr

O ião cloreto (Cl<sup>-</sup>) é um dos aniões inorgânicos em águas e efluentes. O sabor a salgado devido ao ião cloreto é variável e depende da composição química da água. Algumas águas contendo 250 mg Cl<sup>-</sup>/L podem ter um sabor salgado se o catião presente for o sódio. Pelo contrário, o sabor salgado pode estar ausente para concentrações de 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L quando os catiões predominantes na água forem o cálcio e o magnésio.

O fundamento do método de Mohr baseia-se na titulação de uma amostra em meio neutro ou ligeiramente alcalino com nitrato de prata na presença de cromato de potássio como indicador. Pela acção do catião Ag<sup>+</sup> os cloretos precipitam como sal de prata, cloreto de prata (AgCl), de cor branca. O final da reacção é indicado pelo aparecimento de um precipitado de cromato de prata (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) de cor rosa clara, o qual só se deverá formar após toda a precipitação dos iões Cl<sup>-</sup>.

##### ➤ Procedimento Experimental

- Homogeneizar convenientemente a amostra a analisar;
- Colocar cerca de 100 ml de amostra num copo de precipitação;
- Pipetar 20 ml para um matraz;
- Ajustar o pH entre 6,5-10 usando um medidor de pH e soluções de NaOH (1N) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N);
- Adicionar uma micro espátula de CaCO<sub>3</sub>;
- Adicionar 1 ml de solução de cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) a 5%;
- Proceder à titulação com uma solução padrão de nitrato de prata, mantendo a agitação constante;
- O ponto final é detectado pela passagem de cor amarela para uma cor acastanhada, mais ténue possível;
- Proceder de igual modo para o ensaio em branco;
- Anotar o volume de solução de nitrato de prata gasto;
- Repetir até obter resultantes concordantes.

No anexo D, encontra-se a forma de preparação das soluções usadas.

➤ Expressão de cálculo

$$Cl^- (mg/L) = \frac{(A - B) * N * 35450}{V} \quad (4)$$

em que:

A - Volume de  $AgNO_3$  gasto para titular a amostra, ml

B - Volume de  $AgNO_3$  gasto para titular o ensaio em branco, ml

N - Normalidade de  $AgNO_3$

V - Volume de amostra, ml

Concentração de sal, NaCl:

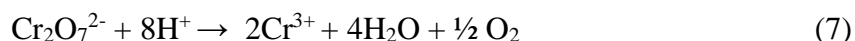
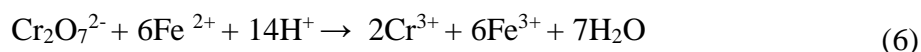
$$NaCl (mg/L) = (Cl^- mg/L) \times 1,65 \quad (5)$$

#### 4.6 Carência Química de Oxigénio (CQO) - Método do Refluxo Fechado

A Carência Química de Oxigénio (CQO) é a quantidade de oxigénio molecular, em mg, equivalente à quantidade de dicromato de potássio que é consumida pelas matérias dissolvidas e em suspensão (orgânicas e inorgânicas), oxidáveis nas condições de ensaio, contidas num litro de amostra.

O método do refluxo fechado consiste em a amostra ser refluxada numa solução fortemente ácida, com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em excesso, na presença de um catalisador ( $Ag^+$ ).

Após a digestão, o dicromato de potássio reduzido é quantificado por titulação com sulfato de ferro e amoníaco (5) e relacionada com o valor de CQO da amostra (6 mol de FAS, ou  $Fe^{2+}$ , equivalem a 1 mol de dicromato ou 1,5 mol de  $O_2$  equação (6)).



➤ Procedimento Experimental

- Lavar os tubos de ensaio (16x150 mm) com uma solução de HCl a 20% e passar por água destilada;
- Adicionar cuidadosamente 2,5 ml de amostra, 1,5 ml de solução de digestão de dicromato de potássio, 3,5 ml de reagente de ácido sulfúrico e algumas esferas de vidro;
- Colocar a tampa nos tubos e agitar;
- Colocar os tubos no bloco de digestão pré-aquecido a 150 °C e deixar refluxar durante 2 horas;
- Deixar que os tubos arrefeçam até à temperatura ambiente;
- Transferir o conteúdo de cada tubo para um matraz (verter completamente);
- Adicionar 1 gota de solução indicadora de ferroína;
- Proceder à titulação com a solução titulante de sulfato de amónio ferroso (FAS), mantendo a solução com uma agitação constante;
- O ponto final é detectado pela mudança de cor verde para castanho avermelhado;
- Anotar o volume de solução de titulante gasto;
- Proceder de igual forma (digestão e titulação) para o ensaio em branco em que a amostra é substituída por água destilada.

A forma de preparação das soluções estão apresentadas no anexo E.

➤ Expressão de cálculo

$$CQO \text{ (mg } O_2 / L) = \frac{(A - B) * M * 8000}{V} \quad (8)$$

em que:

A - Volume de FAS para titular o branco, ml

B - Volume de FAS para titular a amostra, ml

N - Normalidade de FAS

V - Volume total, ml

#### 4.7 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>) - Método OxiTop®

A Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) define-se como a quantidade de oxigénio necessário para oxidar a matéria orgânica biodegradável, por meio de uma população microbiana mista, e, expressa-se em mg O<sub>2</sub>/L.

Se a amostra é incubada a 20 °C e o consumo de oxigénio é medido ao fim de 5 dias, obtêm-se a CBO, a 20 °C, ao fim de 5 dias (CBO<sub>5</sub>) [23].

O método OxiTop baseia-se na medição da pressão no espaço gasoso do frasco de incubação, acima da amostra líquida, durante 5 dias, com registo diário automático desse valor. O valor da pressão é convertido em dígitos, entre 00 e 40. Os dígitos, multiplicados pelo factor adequado, permitem obter a CBO<sub>5</sub>. O consumo de oxigénio reflecte-se num abaixamento da pressão, que lhe é proporcional. O dióxido de carbono, resultante da oxidação do carbono, reage com NaOH, sendo anulado o seu efeito na pressão.

##### ➤ Procedimento experimental

- Escolher o volume da amostra a ser utilizado tendo em conta o valor esperado para o CBO<sub>5</sub> de acordo com o descrito na Tabela 5 (efectuar previamente diluições se necessário);

**Tabela 5** – Volume de amostra a usar, quantidade de inibidor da nitrificação e factor a aplicar em função do intervalo de valores esperado para o CBO<sub>5</sub>, no método OxiTop®

Volume de amostra (ml)	Intervalo CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Factor	Nº de gotas de inibidor da nitrificação
432	0-40	1	9
365	0-80	2	8
250	0-200	5	4
164	0-400	10	5
97	0-800	20	2

43,5	0-2000	5	1
22,7	0-4000	100	1

- Medir o volume de amostra da água residual, de acordo com os valores da Tabela 5, e colocar no frasco;
- Colocar o respectivo agitador magnético;
- Adicionar as gotas de solução inibidora da nitrificação, de acordo com a Tabela 5;
- Colocar o dispositivo de borracha no gargalo do frasco e colocar duas pastilhas de NaOH;
- Colocar o sensor electrónico de pressão OxiTop® no frasco;
- Iniciar a medição com o OxiTop® carregando simultaneamente nos botões *S* e *M* até aparecer *00* (apagando-se então os valores armazenados);
- Colocar os frascos com os sensores no respectivo tabuleiro magnético (ligar este à corrente eléctrica) e colocar na estufa de incubação a 20 °C;
- Decorridos cinco dias, faz-se a leitura dos valores armazenados, premindo *S*, sucessivamente e esperando pelos valores (desde o dia 1 até ao dia 5). Se surgir um *F*, não há valor desse dia.

➤ Expressão de cálculo

Para o cálculo da CBO<sub>5</sub> em cada frasco, basta multiplicar o valor dos dígitos do dia 5, pelo factor correspondente da Tabela 5. Se a amostra tiver sido diluída multiplica-se ainda pelo factor de diluição.

Carência bioquímica de oxigénio no 5º dia (CBO<sub>5</sub>)

$$CBO_5 \text{ (mg } O_2 / L) = \text{Digito do 5º dia} * \text{Factor} * \text{Diluição} \quad (9)$$

Os cinco valores permitem construir a curva de evolução nos cinco dias, correspondentes à CBO<sub>1</sub> (carência bioquímica de oxigénio do dia 1), CBO<sub>2</sub> e assim sucessivamente até à CBO<sub>5</sub>. O equipamento OxiTop® apresenta-se na Figura 16.



**Figura 16** – Conjunto OxiTop® para determinação da CBO de uma água residual.

#### 4.8 Azoto Orgânico ( $N_{org}$ ) - Método Kjeldahl

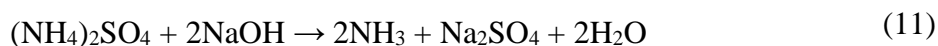
O método de Kjeldahl consiste em três etapas fundamentais: digestão, destilação e titulação.

A primeira etapa é a mais importante visto que é a que consome mais tempo. Consiste na redução das substâncias azotadas por digestão com ácido sulfúrico concentrado, em presença de sulfato de potássio, sal cuja adição provoca um aumento rápido da temperatura de ebulição da mistura. A presença de um catalisador, como o cobre ou o mercúrio, é também importante, pois promove um aumento da velocidade de conversão da matéria orgânica.

Esta etapa, designada por digestão ou mineralização, é responsável pela redução do azoto orgânico a amónio, o qual é retido em solução, na forma de sulfato de amónio como se apresenta na equação (9).



Após a digestão, a amónia é deslocada por uma base forte em excesso, equação (10).



A solução resultante é destilada, sendo que nesta etapa arrasta consigo o  $\text{NH}_3$ , que é recolhido numa solução de ácido bórico de acordo com a equação (11).



O borato desta solução ácida é titulado com ácido sulfúrico, para quantificar a quantidade de amónia presente.

➤ Procedimento Experimental

• Digestão

○ Escolher o volume da amostra a ser utilizado tendo em conta o valor esperado conforme indicado na Tabela 6;

**Tabela 6** – Volume de amostra para diferentes intervalos de concentração de azoto orgânico

<b>Azoto orgânico na amostra</b> (mg/L)	<b>Volume de amostra</b> (ml)
0-1	500
1-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

- Depois de escolhido, o volume de amostra é medido para um tubo de digestão de tamanho conveniente, 300 ml ou 800 ml;
- Adicionar cuidadosamente 10 ml de solução de digestão;
- Colocar alguns pedaços de porcelana e agitar;
- Colocar os tubos de digestão no bloco digestor, como se apresenta na Figura 17;
- Deixar digerir (150 °C e 10 horas), até que não se observe a libertação de fumos e a solução apresente um aspecto transparente (este aquecimento tem que ser efectuado dentro da hotte).



**Figura 17** – Bloco digestor com os respectivos tubos de Kjeldahl.

- Destilação

- Após a digestão, deixar arrefecer e transferir o conteúdo para um matraz e diluir até aproximadamente 300 ml com água destilada;
- Colocar a solução anterior num balão de destilação de Kjeldahl de 1000 ml;
- Adicionar cuidadosamente 50 ml de solução de hidróxido de sódio – tiosulfato de sódio;
- Colocar o balão na montagem para destilação de Kjeldahl como mostra a Figura 18;
- Proceder à destilação, sendo que o destilado é recolhido num erlenmeyer que contém 50 ml de solução de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) e três gotas de solução de indicador misto;
- A destilação termina quando se recolher um volume de destilado próximo de 200 ml.



**Figura 18** – Montagem experimental para determinação do  $N_{org}$  de Kjeldahl.

- Titulação

- Do destilado recolhido na 2ª Etapa, transferir 150 ml para um matraz;

- Proceder à titulação com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,04 N), mantendo a solução com uma agitação constante;
- O ponto final é detectado pela mudança de cor verde para cor rosa;
- Anotar o volume de solução titulante gasto;
- Proceder de igual forma para o ensaio em branco (digestão, destilação e titulação) em que a amostra é substituída por água destilada.

No anexo F, encontra-se a forma de preparação das diversas soluções usadas.

➤ Expressão de cálculo

$$N_{org} (mg/L) = \frac{(A - B) * 2 * M * 14,01 * 1000}{V} \quad (13)$$

em que:

A - Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto para titular a amostra, ml

B - Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto para titular o branco, ml

M - Molalidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

V - Volume de amostra a titular, ml

#### 4.9 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras incluem substâncias como hidrocarbonetos, ésteres, óleos, gorduras, ceras e ácidos gordos de elevado peso molecular, que têm a particularidade de serem extraíveis da solução aquosa com um solvente orgânico: n-hexano [23].

➤ Procedimento Experimental

- Anotar a massa do balão de 500 ml mais pedaços de porcelana após secagem na estufa a 100 °C durante 1 hora;
- Marcar o menisco da garrafa que contem a amostra;

- Colocar cerca de 250 ml de amostra devidamente homogeneizada no balão de destilação juntamente com os pedaços de porcelana;
- Adicionar 50 ml de n-hexano e agitar cuidadosamente;
- Colocar o balão na montagem para destilação como mostra a Figura 19;



**Figura 19** – Montagem para determinação dos óleos e gorduras.

- Proceder à destilação e terminar quando não se conseguir recolher mais destilado;
- Depois de terminada a destilação deixar arrefecer o balão no exsiccador e posteriormente anotar o respectivo peso;
- Marcar com uma caneta o menisco da garrafa que continha a amostra, lavar a garrafa, e encher com água até ao menisco;
- Verter o conteúdo da garrafa para uma proveta e anotar o volume.

➤ Expressão de cálculo

$$\text{Óleos e gorduras (g/L)} = \frac{(A - B - C) - MS}{V} * 1000 \quad (14)$$

$$MS = S * V / 1000 \quad (15)$$


em que:

A - Massa final do balão + pedaços e porcelana após destilação, g

B - Massa do inicial do balão seco, g

C - Massa dos pedaços de porcelana, g

MS - Massa de NaCl, g



S - Concentração de NaCl, g/L

V - Volume de amostra, ml

**Nota:** A componente MS diz respeito à quantidade de sal (NaCl).

## 5 Resultados Experimentais

### 5.1 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Apresentam-se na Tabela 7 os valores do teor em SST e SSV para as 4 correntes em estudo. Nas Figuras 20 e 21 pode ser observada a evolução dos mesmos parâmetros ao longo das três semanas em que se desenvolveu o estudo.

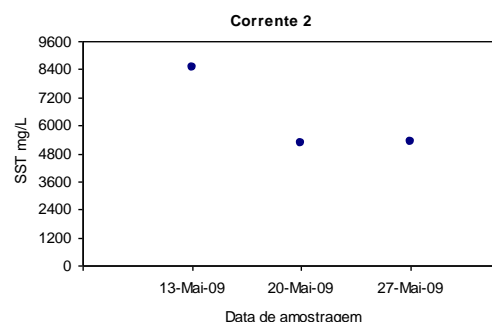
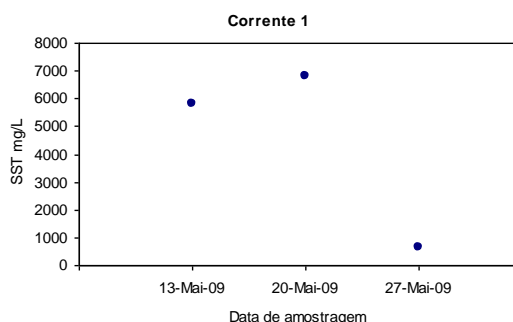
**Tabela 7** – Concentrações de SST e SSV (mg/L) para as 4 correntes.

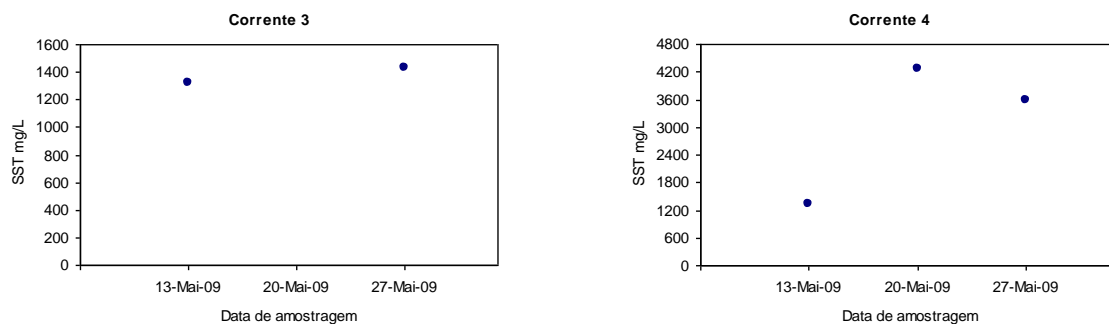
Data de amostragem	Corrente 1		Corrente 2		Corrente 3		Corrente 4	
	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
13-Mai-09	5800±34	5082	8480±877	994	1326±42	1286	1348±255	1214
20-Mai-09	6823±506	5970	5258±563	404	**	**	4256±1550	4138
27-Mai-09	643±32	558	5308±1669	840	1428±6	1392	3594±2113	3417

**Nota:** \*\* Não foi possível recolher amostra.

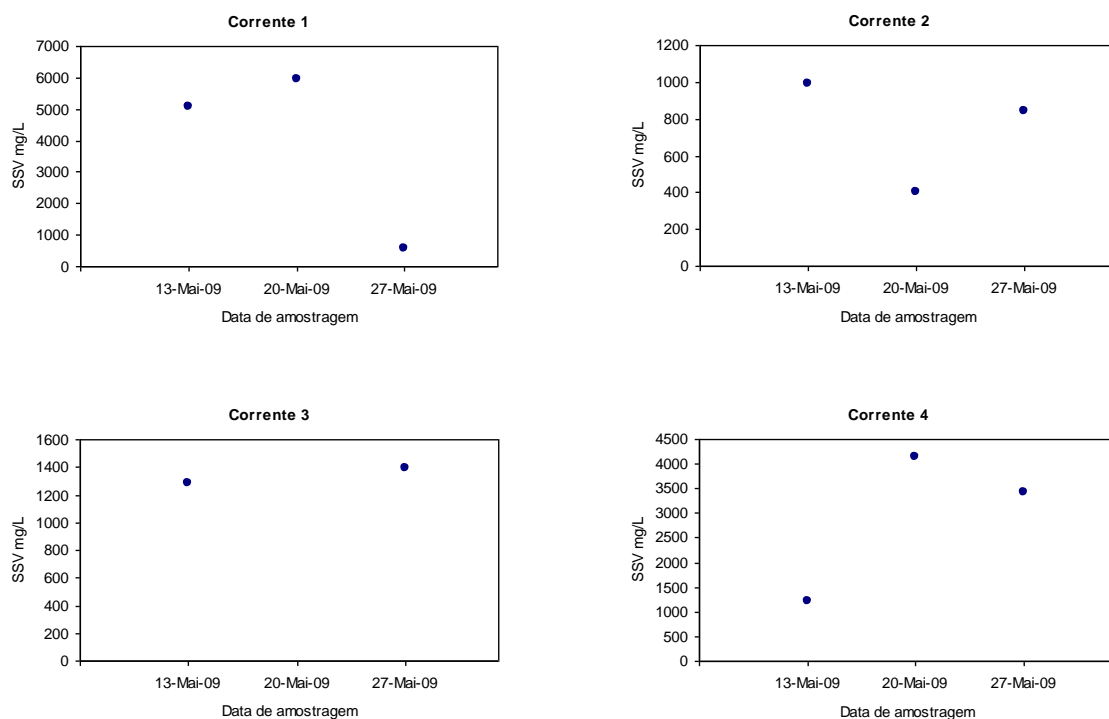
As várias correntes apresentam valores elevados para os sólidos suspensos voláteis (Tabela 7) o que significa pouco teor em sólidos suspensos fixos, isto é, existe muita matéria que é oxidada ou volatilizada.

O menor valor registado ocorreu para a corrente 1 na 3ª semana, pois apresentou um valor de SST baixo (643 mg/L) comparativamente com as restantes semanas que apresentaram valores mais elevados. Esta variação apesar de ser significativa neste contexto, pode não o ser para o processo em questão. O processo é susceptível de sofrer alterações, já referidas anteriormente, como por exemplo, o tipo de peixe processado. Esta questão poderia ser esclarecida com a realização de amostragens posteriores.





**Figura 20** – Variação da concentração de sólidos suspensos totais (SST) em mg/L para as 4 correntes.



**Figura 21** – Variação da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) para as 4 correntes.

O teor de SST das 4 correntes estudadas é elevado comparativamente com o VLE imposto pelo DL nº 236/98 de 1 de Agosto, 60 mg/L (Tabela B2 em anexo).

Comparando as características do nosso efluente industrial com um efluente doméstico, os SST das 4 correntes apresentam valores significativamente mais elevados, aproximadamente 14 vezes superior, dado que para um efluente doméstico o teor de SST varia entre 350-1200 mg/L.

Os sólidos suspensos totais, fracção insolúvel contribui em grande parte para a elevação do material em suspensão, aumentando a turvação das águas e impedindo a passagem da luz. Quando uma água com estes valores de SST é lançada num corpo receptor

sem qualquer tratamento existe uma deposição de lamas dando lugar à criação de condições anaeróbias, prejudiciais ao meio.

Os sólidos suspensos podem ser removidos por sedimentação, alcançando-se remoções entre 50-65% [22]. Contudo, para os valores de SST registados esta eficiência de remoção não é de todo suficiente de forma a cumprir os valores impostos pela legislação. Assim, será necessário sujeitar o efluente a outros processos de tratamento, como por exemplo uma unidade de flotação por ar dissolvido; eficiências de remoção de SS na gama 48-74% [28].

## 5.2 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>)

Apresentam-se na Tabela 8 os valores de CBO<sub>5</sub> para as 4 correntes em estudo, e na Figura 22 está representada a sua evolução para o período em que decorreu o estudo.

**Tabela 8** – Valores da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>) em mg O<sub>2</sub>/L obtidos para as 4 correntes.

Data de amostragem	Corrente 1 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 2 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 3 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 4 (mg O <sub>2</sub> /L)
13-Mai-09	16220	*	1400	14424
20-Mai-09	14000	15	**	12500
27-Mai-09	3000	67	2200	34000

**Nota:** \* O carácter da análise efectuada não proporcionou resultado.

\*\* Não foi possível recolher amostra.

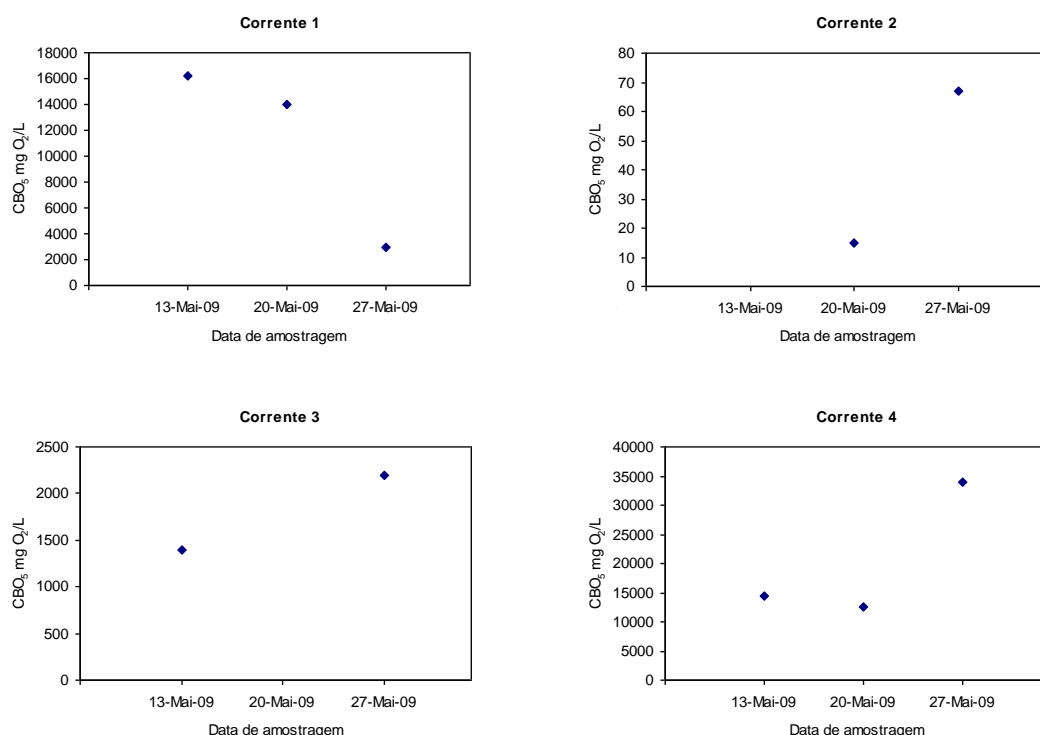
Com excepção da corrente 2, as restantes correntes apresentam valores de CBO<sub>5</sub> elevados (Tabela 8) comparativamente com um efluente doméstico, CBO<sub>5</sub> médio de 400 mg O<sub>2</sub>/L.

Relativamente à corrente 2, a determinação deste parâmetro provavelmente não foi efectuada da forma mais adequada; o elevado teor salino presente foi um factor de interferência, além de que a amostra deveria ter sido inoculada (adição de um meio que contendo microrganismos capazes de oxidar a matéria orgânica) [22].

O conhecimento dos valores deste parâmetro é importante, dada a sua utilidade para:

- Determinar a quantidade de oxigénio requerida para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente (consequentemente o equipamento de arejamento);
- Dimensionar as instalações de tratamento;
- Medir a eficácia de alguns processos de tratamento.

Este parâmetro tem como limite máximo, fixado para a descarga de efluente no meio hídrico, 40 mg O<sub>2</sub>/L.



**Figura 22** – Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO<sub>5</sub>) em mg O<sub>2</sub>/L para as 4 correntes durante o período do estudo.

Para a remoção da matéria orgânica biodegradável, podem ser usados diversos sistemas de tratamento biológicos, sendo que o mais comum para este tipo de efluentes é o processo biológico por lamas activadas (apresentado no capítulo anterior). Este processo apresenta normalmente eficiências de remoção de carga orgânica na gama 85-95% [28].

Como normalmente o efluente é submetido a um processo de sedimentação, a carga orgânica a eliminar será tanto menor quanto maior tiver sido a remoção do CBO<sub>5</sub> nessa etapa, 30-40% [22].

No caso da unidade de tratamento ser um filtro percolador temos eficiências de remoção entre 45-70%; quando a carga a remover é elevada, um esquema usando filtros em série permite aumentar o valor global removido. Apesar do filtro percolador registar valores de remoção inferiores ao das lamas activadas, tem como vantagem uma maior capacidade de resistência a choques por cargas orgânicas ou devido a substâncias tóxicas [28].

Uma alternativa de tratamento para efluentes industriais com estas características é a utilização de lagoas de estabilização; removem mais de 90% da CBO<sub>5</sub> e não apresentam custos de energia, contrariamente ao que sucede com os tratamentos de lamas activadas [22].

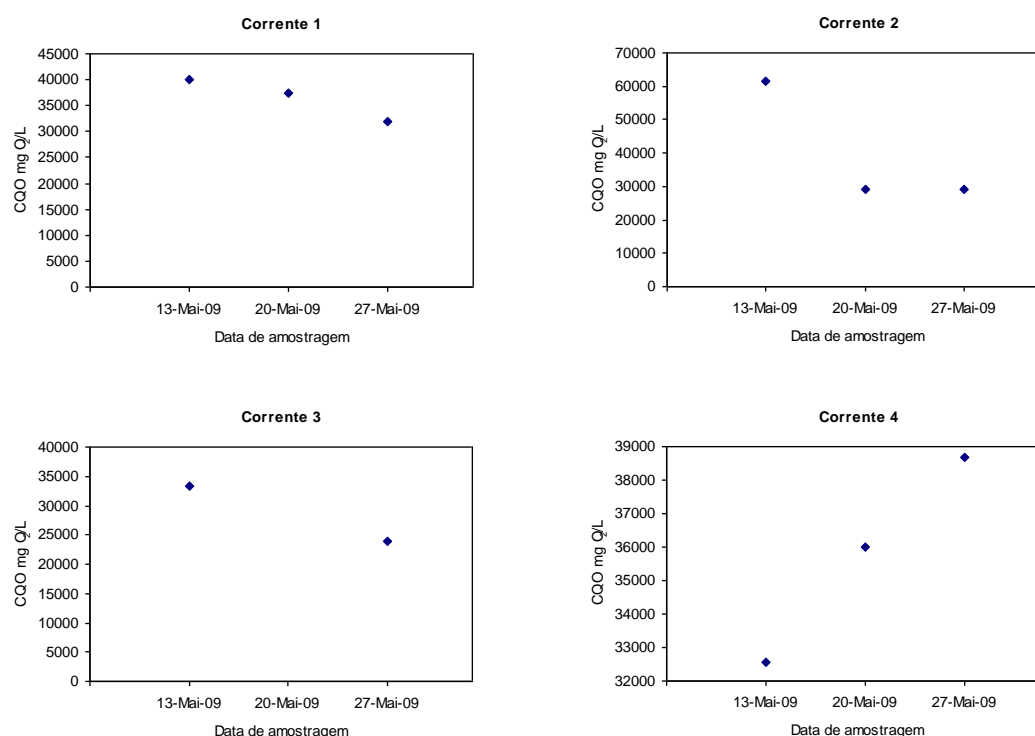
### 5.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)

Na Tabela 9 apresentam-se os valores de CQO para as 4 correntes em estudo. De seguida na Figura 23 estão representadas as evoluções do mesmo parâmetro para as três semanas de análise.

**Tabela 9** – Valores da Carência Química de Oxigénio (CQO) em mg O<sub>2</sub>/L obtidos para as 4 correntes.

Data de amostragem	Corrente 1 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 2 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 3 (mg O <sub>2</sub> /L)	Corrente 4 (mg O <sub>2</sub> /L)
13-Mai-09	40000±7542	61333±7542	33333±1852	32580±4822
20-Mai-09	37333±3771	29333±0	**	36000±1886
27-Mai-09	32000±3771	29333±0	24000±0	38667±5657

**Nota:** \*\* Não foi possível recolher amostra.



**Figura 23** – Carência Química de Oxigénio (CQO) em mg O<sub>2</sub>/L para as 4 correntes durante o período do estudo.

Como se constata da Tabela 9, os valores de CQO são bastante elevados para todas as correntes, e apresentam a mesma ordem de grandeza. Em termos médios a CQO é 60-80 vezes superior que o CBO<sub>5</sub>, no entanto esta condição nem sempre é verificada para o caso em

estudo. A diferença entre valores de CQO para a mesma corrente não se considera significativa (Figura 23).

Ao contrário do sucedido para a corrente 2 na determinação do CBO<sub>5</sub>, neste caso não se verificou qualquer interferência devido ao teor de cloretos, pois as amostras sofreram uma diluição significativa.

A Carência Química de Oxigénio de um efluente doméstico varia entre 250-1000 mg O<sub>2</sub>/L, é muito menor que a CQO das 4 correntes. Um processo de tratamento único não apresenta capacidade de remoção de forma a garantir o VLE, 150 mg O<sub>2</sub>/L.

As lamas activadas e os biodiscos são processos de tratamento que apresentam a mesma eficiência de remoção (80-85%), ligeiramente superior à dos filtros percoladores (60-85%). Deve ainda ter sido em consideração uma remoção de 30-40% que ocorre no tanque de sedimentação primária [22].

Comparando a CBO<sub>5</sub> com a CQO fica-se com uma indicação relativa da quantidade de matéria orgânica biologicamente degradável [22].

Os processos anaeróbios têm sido aplicados ao tratamento deste tipo de efluente, sendo que apresenta elevados valores de remoção de carbono orgânico total, sensivelmente 75 a 80% [28].

## 5.4 Cloretos

Os valores do teor de cloretos obtidos são apresentados na Tabela 10. Na Figura 24 é representada a evolução do mesmo parâmetro ao longo das três semanas em análise.

**Tabela 10** – Teor de cloretos (g/L) para as 4 correntes.

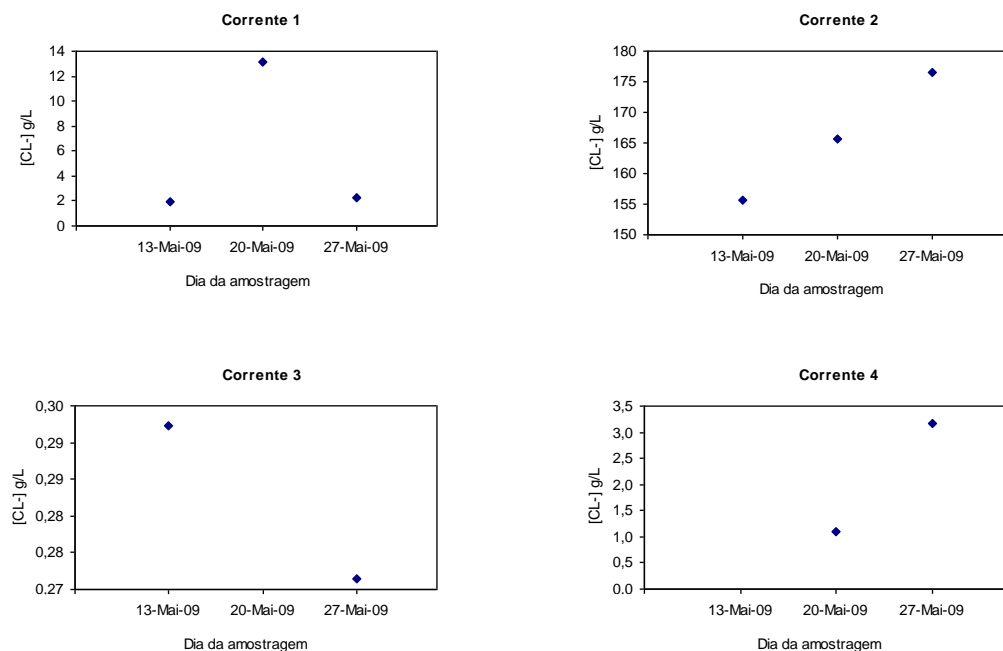
Data de amostragem	Corrente 1 (g Cl <sup>-</sup> /L)	Corrente 2 (g Cl <sup>-</sup> /L)	Corrente 3 (g Cl <sup>-</sup> /L)	Corrente 4 (g Cl <sup>-</sup> /L)
13-Mai-09	1,97±0,0435	155,60±0	0,29±0,0044	*
20-Mai-09	13,14±0,0435	165,69±0,3482	**	1,11±0
27-Mai-09	2,31±0,0435	176,53±0,3482	0,27±0,0009	3,17±0,0435

**Nota:** \* A amostra apresentava-se sob a forma de gordura.

\*\* Não foi possível recolher amostra.

O teor de cloretos (directamente relacionado com a quantidade de sal presente) apresentou duas correntes com concentrações completamente distintas. A corrente 2 registou valores a rondar 170 g Cl<sup>-</sup>/L, enquanto a corrente 3 valores próximos de 0,30 g Cl<sup>-</sup>/L. Um

efluente doméstico, como é expectável, apresenta um teor de cloretos significativamente inferior, 3-100 mg/L [22]. Retira-se contudo que não existe nenhum valor limite de emissão segundo o decreto lei 236/98 para este parâmetro.



**Figura 24** – Teor de cloretos (g Cl<sup>-</sup>/L) para as 4 correntes durante o período de amostragem.

Os métodos convencionais de tratamento de águas residuais não contemplam a eliminação de cloretos em quantidades significativas, contudo, dado que podem inibir as reacções no processo de degradação orgânica a sua remoção, neste tipo de águas, deve ser efectuada. Para além disso, um elevado índice de sal induz também a lise celular causando um aumento da concentração de sólidos no efluente final.

No momento de escolha do tratamento para este tipo de efluentes é necessário ter em conta os valores deste parâmetro, pois pode ser um factor de interferência na remoção eficiente de outros poluentes.

## 5.5 Fósforo Total

Na Tabela 11 estão registadas as concentrações de fósforo total para as 4 correntes em estudo. Na Figura 25 mostra a evolução do mesmo parâmetro ao longo das três semanas em análise.

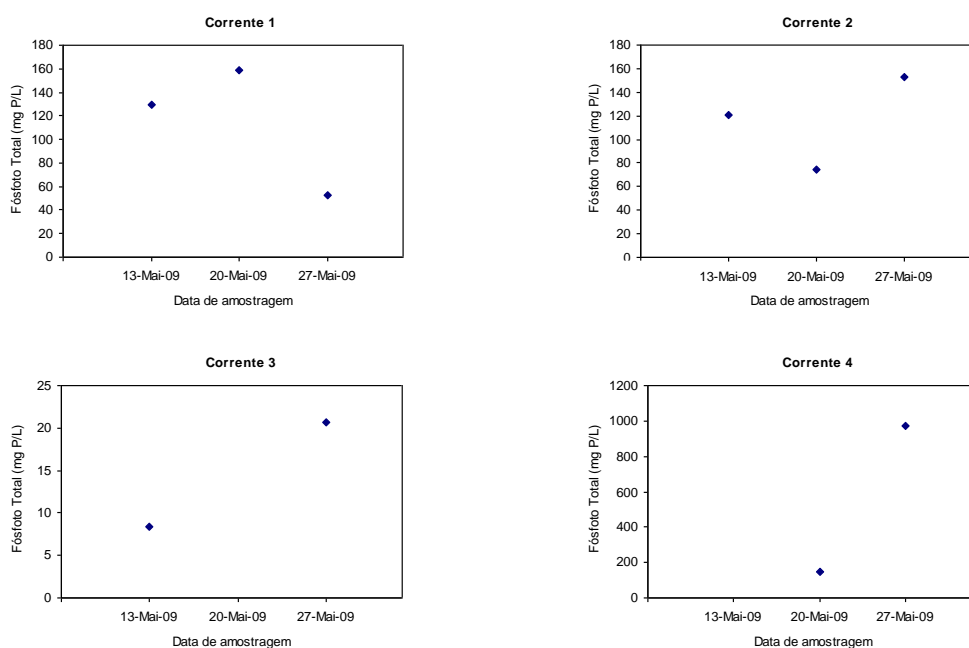
**Tabela 11** – Concentração de fósforo total (P) para as 4 correntes analisadas.

Data de amostragem	Corrente 1 (mg P/L)	Corrente 2 (mg P/L)	Corrente 3 (mg P/L)	Corrente 4 (mg P/L)
13-Mai-09	130±3,27	120±1,74	8,38±0,01	*
20-Mai-09	159±2,07	75±3,02	**	151±3,22
27-Mai-09	52±0,26	153±0,64	21±0,26	972±0,13

**Nota:** \* A amostra apresentava-se sob a forma de gordura.

\*\* Não foi possível recolher amostra.

O fósforo (componente inorgânico) é essencial para o crescimento de algas e outros organismos biológicos. Tem origem na decomposição de matéria viva, e a sua concentração total é soma de ortofosfatos, polifosfatos e compostos orgânicos de fósforo.



**Figura 25** – Concentração de fósforo total para as 4 correntes durante o período de amostragem.

Como se constata da Figura 25, a corrente 3 apresentou os valores mais baixos para o teor de fósforo similares ao de um efluente doméstico (4-15 mg P/L). Foi oposição, as restantes correntes, apresentaram concentrações bastante mais elevadas, destacando-se na terceira semana o valor registado para a corrente 4, sensivelmente 1000 mg P/L.

O controlo deste parâmetro é indispensável, pois valores elevados em águas residuais domésticas ou industriais estão a associados ao fenómeno de eutrofização (crescimento exagerado de algas) dos meios hídricos naturais. O VLE permitido para este parâmetro segundo a legislação em vigor em Portugal é 10 mg P/L.

O método de tratamento físico-químico é o mais adequado para remoção deste tipo de carga poluente é a precipitação química seguido de sedimentação. Quando em combinação

com agentes coagulantes, sais de alumínio e ferro, coagulantes orgânicos, e ainda quitosano (polímero natural) podem remover até 90% do fósforo. Por outro lado, caso a eliminação seja efectuada por um processo unicamente físico, o tratamento mais eficiente é a osmose inversa, ocorrendo uma remoção elevada (90-100%) [22,28].

## 5.6 Azoto amoniacal

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de azoto amoniacal para as 4 correntes em estudo, e na Figura 26 está apresentada a evolução do mesmo parâmetro ao longo das três semanas em que se desenvolveu este estudo.

**Tabela 12** – Concentração de azoto amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) obtido para as 4 correntes.

Data de amostragem	Corrente 1 (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	Corrente 2 (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	Corrente 3 (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	Corrente 4 (mg N-NH <sub>3</sub> /L)
13-Mai-09	780±34,84	72±2,06	24±1,72	*
20-Mai-09	872±58,04	29±6,37	**	337±21,20
27-Mai-09	379±14,22	46±0,09	22±1,35	456±10,80

**Nota:** \* A amostra apresentava-se sob a forma de gordura.

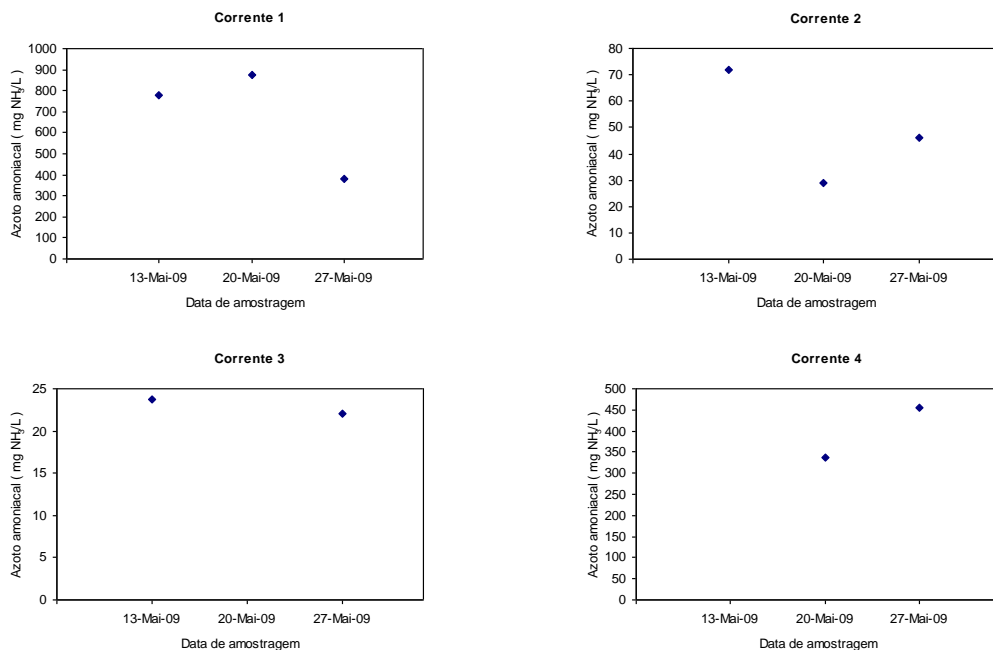
\*\* Não foi possível recolher amostra.

Numa água residual a concentração de azoto total está distribuída sob quatro formas: azoto orgânico, azoto amoniacal, nitritos e nitratos. O azoto amoniacal é um composto biologicamente activo que está presente na maioria das águas como produto final da degradação biológica da matéria orgânica que contem azoto [22].

As 4 correntes em estudo apresentaram valores relativamente distintos umas das outras. O valor limite de emissão (VLE) para este parâmetro é de 10 mg/L.

As correntes 2 e 3 apresentam características semelhantes a um efluente doméstico (12-50 mg/L), o que não se verifica para as restantes correntes, que apresentam teores de azoto amoniacal com ordem de grandeza bastante superior.

O tratamento de efluentes com compostos azotados sofrem transformações do tipo assimilação, nitrificação e desnitrificação, convertendo o azoto amoniacal em produtos que podem ser removidos dos efluentes. O processo de nitrificação envolve a oxidação biológica de azoto amoniacal a nitrato em duas etapas, ambas catalizadas por bactérias autotróficas sob condições aeróbias [22].



**Figura 26** – Concentração de azoto amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) para as 4 correntes durante o período de amostragem.

Para uma remoção eficiente deste nutriente, assim como para a remoção do fósforo, a osmose inversa é o tratamento que mais se destaca pela elevada eficiência de remoção (60-90%). As alternativas de tratamento biológico para este caso apresentam eficiências inferiores, na gama 8-15%, quer para lamas activadas, biodiscos ou filtros percoladores.

### 5.7 Azoto orgânico

Na Tabela 13 encontram-se registados os valores de azoto orgânico para as 4 correntes em estudo. Na Figura 27 está apresentada a respectiva evolução ao longo das três semanas.

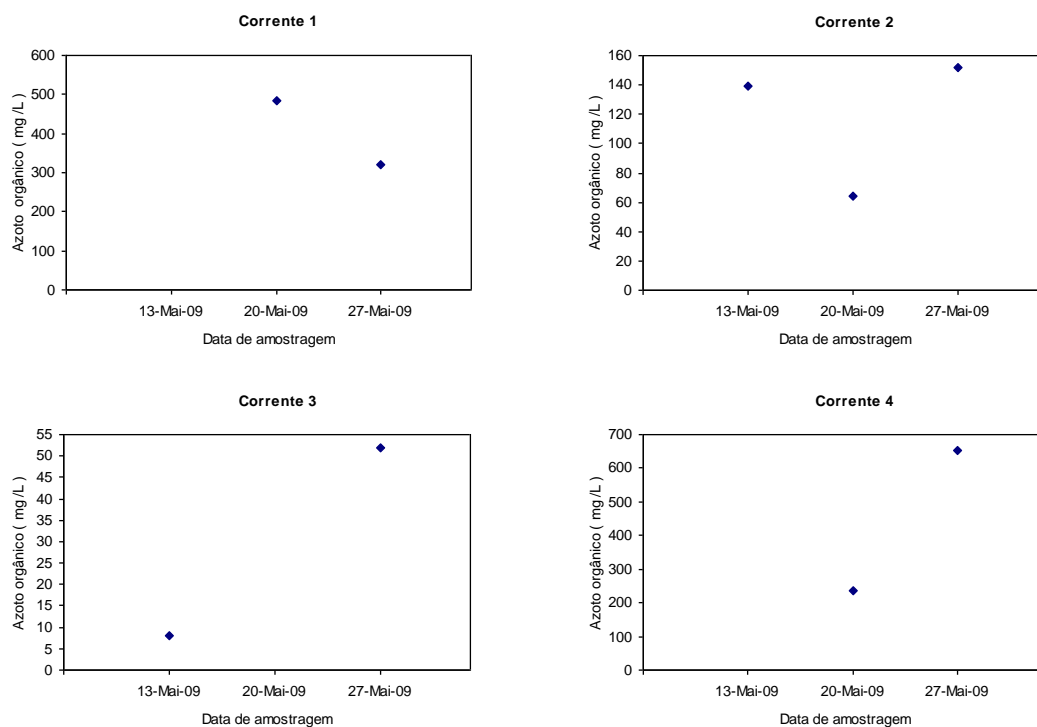
**Tabela 13** – Concentração de azoto orgânico (N<sub>org</sub>) para as 4 correntes.

Data de amostragem	Corrente 1 (mg N <sub>org</sub> /L)	Corrente 2 (mg N <sub>org</sub> /L)	Corrente 3 (mg N <sub>org</sub> /L)	Corrente 4 (mg N <sub>org</sub> /L)
13-Mai-09	***	139±5,28	8±0,26	*
20-Mai-09	484±9,51	64±41,74	**	235
27-Mai-09	322±136,34	152±105,67	52	652,68±21,66

**Nota:** \* A amostra apresentava-se sob a forma de gordura.

\*\* Não foi possível recolher amostra.

\*\*\* O carácter da análise efectuada não proporcionou resultado.



**Figura 27** – Concentração de azoto orgânico ( $N_{org}$ ) para as 4 correntes durante o período de amostragem.

Segundo a Tabela 13, à excepção da corrente 3 que apresentou variação significativa relativamente à concentração de azoto orgânico, as correntes 1, 2 e 4 registaram concentrações bastante próximas durante o período em que decorreu este estudo.

À semelhança do fósforo total, as concentrações elevadas deste poluente em águas residuais são também factor de crescimento de algas, conduzindo a um processo de eutrofização do meio. Assim, a remoção deste componente é de vital importância no processo de tratamento a implementar [23].

De uma forma geral a remoção do azoto total apresenta eficiências diversas:

- Processos biológicos: 70-95%, 50-80%, 2-90% para desnitrificação, cultivo de algas e tanques de estabilização, respectivamente;
- Operações físicas: 40-50% para electrodiálise, 80-90% osmose inversa.

## 5.8 Óleos e Gorduras

Na Tabela 14 estão apresentados os valores do teor de óleos e gorduras para as 4 correntes em estudo. Na Figura 28 é apresentada a evolução do parâmetro ao longo das três semanas em análise.

**Tabela 14** – Concentração de óleos e gorduras para as 4 correntes.

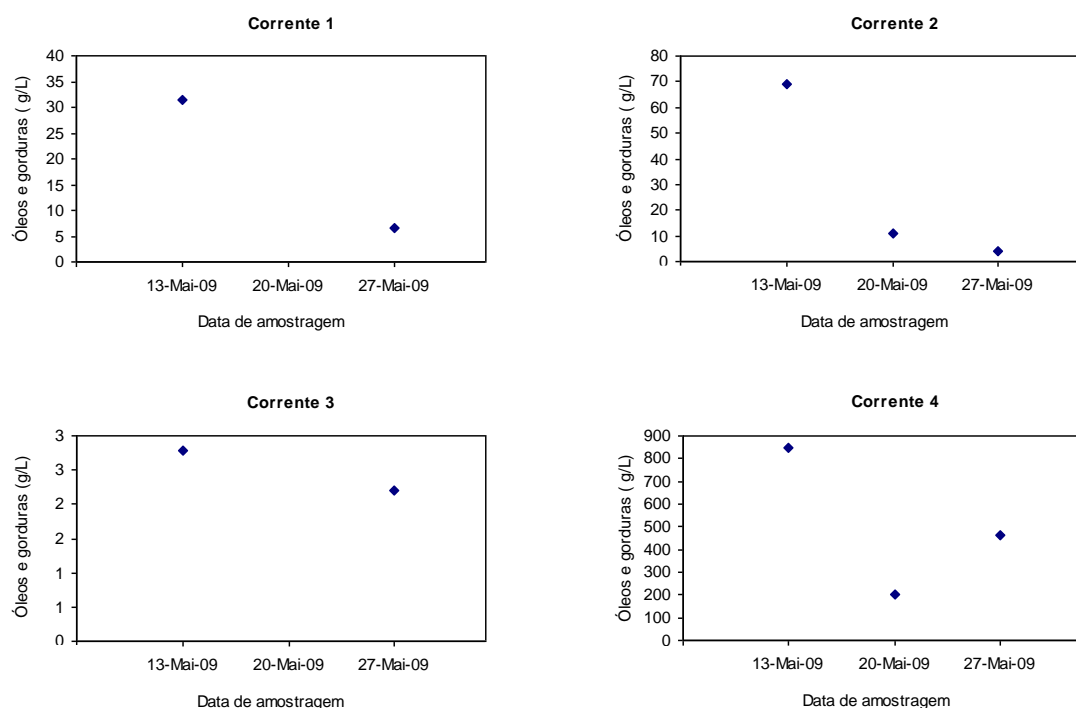
Data de amostragem	Corrente 1 (g/L)	Corrente 2 (g/L)	Corrente 3 (g/L)	Corrente 4 (g/L)
13-Mai-09	31,51	69,07	2,80	842,46
20-Mai-09	***	10,74	**	204,50
27-Mai-09	6,51	4,22	2,20	464,13

**Nota:** \*\* Não foi possível recolher amostra.


\*\*\* O carácter da análise efectuada não proporcionou resultado.

Conforme a Tabela 14, de uma forma geral, a corrente que mais se destaca pelo conteúdo excessivo de óleos e gorduras é a corrente 4, ainda assim (água de cozimento do processo de cozedura), a corrente 1 e 2 também apresentaram um teor relativamente elevado na primeira semana, relativamente às restantes semanas em estudo. Uma variação não significativa ao longo das 3 semanas foi registada para a corrente 3. O valor limite de emissão (apresentado na Tabela 15 em anexo) permitido pelo DL n° 236/98 de 1 de Agosto é de 15 mg/L [27].

Elevadas quantidades de óleos e gorduras podem interferir nos processos biológicos, aeróbios ou anaeróbios, causando ineficiência no tratamento das águas residuais. Podem provocar a formação de filmes sobre a superfície do corpo receptor ou ainda depositar-se nas suas margens ocasionando problemas ambientais.



**Figura 28** – Concentração de óleos e gorduras para as 4 correntes durante o período de amostragem.



A quantidade de óleos e gorduras geradas na indústria de conservas dependem do processo usado e das espécies processadas. O processo de separação por gravidade é típico para a remoção de óleos e gorduras, desde que as partículas de óleo sejam suficientemente grandes para flutuarem em direcção à superfície e não se apresentem sob a forma de emulsão. Para este caso, a emulsão pode ser quebrada pelo ajuste do pH.

Geralmente a remoção deste poluente é feita em unidades de flotação, no entanto, uma má remoção de óleos e gorduras no tratamento preliminar, pode causar implicações em todo o processo a jusante.

Existem referências de remoção de 90% de gordura; 80% de remoção de óleos e gorduras e 74,8% de sólidos suspensos para uma unidade de processamento de atum; outro caso apresentou 64,3% para óleos e gorduras e 48,2% SST para óleos e gorduras. A diferença entre estes dois efluentes reside na quantidade de sólidos presentes (mais baixo no segundo caso).

## 6 Conclusão

De uma forma geral a variação de todos os parâmetros durante o período de amostragem não foi de carácter significativo pois o processo de produção é bastante susceptível de sofrer ligeiras variações/alterações. A indústria em questão não apresentava processamento exclusivo de sardinha, usando por vezes outras espécies de peixe.

Os parâmetros determinados apresentaram valores muito acima do valor limite de emissão imposto pelo DL nº 236/98 de 1 de gosto (Tabela B.2 em anexo).

Para as águas residuais industriais o tratamento biológico tem como principal objectivo a redução de compostos orgânicos e inorgânicos. Muitas vezes é necessário prever um pré-tratamento, devido à potencial toxicidade dos compostos para os microrganismos. A indústria de conservas de sardinha gera um volume de efluente com cargas poluentes elevadas. A elevada carga de cloretos e de óleos e gorduras são factores que reduzem a eficácia do tratamento biológico destes efluentes. São portanto, factores determinantes na escolha do processo de tratamento mais adequado e eficiente.

Os processos electroquímicos e processos de oxidação avançados são tratamentos que apresentam um baixo custo de exploração e um moderado investimento. A rapidez de tratamento e a sua capacidade de ampliação são características competitivas e versáteis, face aos sistemas de tratamento convencionais.

Apesar de serem tecnologias que requerem maiores investimentos, são uma alternativa de remoção eficiente das elevadas cargas poluentes, principalmente se forem associados a processos biológicos. Removem cerca de 80-85% de fósforo e azoto e gera entre 50 a 90% menos lamas relativamente ao tratamento físico-químico tradicional.

## 7 Bibliografia

Filho, P.; Siqueira, S.; Panorama da pesca Marítima no Mundo e no Brasil, Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/rspesca.pdf>, consultado em Novembro 2008.

Amorim, I.; Técnicas de pesca na costa portuguesa: melhorar ou inventar? Um percurso de investigação, Instituto de História Moderna Universidade do Porto Faculdade de Letras, 2003.

<http://www2.desenvolvimento.gov.br/arquivo/publicacoes/sdp/acoSetAumComIndBrasileira/asac0518.pdf>, consultado em Novembro 2008.

IPIMAR Divulgação, A pescaria da sardinha, uma prioridade da investigação, N°16, Março 2001. Disponível em: <http://ipimar-iniap.ipimar.pt/servicos/biblioteca/edicoes/ipimar-divulgacao/Folheto16.pdf>, consultado em Novembro 2008.

[http://www.igeo.pt/atlas/Cap3/Cap3c\\_2.html](http://www.igeo.pt/atlas/Cap3/Cap3c_2.html), consultado em Novembro 2008.

Estatísticas da Pesca 2007, Tema F Agricultura Floresta e Pescas, Direcção-Geral das Pescas e Aquicultura, Instituto Nacional de Estatística, p. 37,83, 84, 2008. Disponível em: [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=19430629&PUBLICACOESmodo=2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=19430629&PUBLICACOESmodo=2).

[http://www.fao.org/fishery/countrysector/FI-CP\\_PT/3/en](http://www.fao.org/fishery/countrysector/FI-CP_PT/3/en), consultado em Novembro 2008.

[http://www.fao.org/fishery/countrysector/FI-CP\\_PT/en](http://www.fao.org/fishery/countrysector/FI-CP_PT/en), consultado em Novembro 2008.

The state of World Fisheries and Aquaculture 2006, FAO Fisheries and Aquaculture Department, Food and Agriculture Organization of the United Nations, p.35,2007.

Long, J.; Bugallo, P.; Rodríguez, M.; Torre, S.; Autorización Ambiental Integrada, Guía de aplicación nas instalacións destinadas á conserva de peixes e mariscos, Departamento de Enxeñaría Química, Universidade de Santiago de Compostela, Xunta de Galicia, 2005.

MARE Programa Operacional Pesca 2000-2006, Quadro Comunitário de Apoio III, União Europeia, 2000.

<http://www.fao.org/fishery/species/2910/en>, consultado em Novembro 2008.

Nunes, M.; Martins, A.; Cardoso, C.; ETIV – EMAS Implementation and Verification, Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas, 2004. Disponível em: [http://www.idec.gr/etiv/pdfs/Modules/mod10/MODULE\\_10\\_\\_IPIMAR\\_vfinal.pdf](http://www.idec.gr/etiv/pdfs/Modules/mod10/MODULE_10__IPIMAR_vfinal.pdf), consultado em Dezembro 2008.

Monraia, C.; Loja, F.; Ribeiro, J.; Garcez, M.; Código de Boas Práticas de Conservas de sardinha e do tipo de Sardinha, Ficha Técnica, ALIF - Associação da Indústria Alimentar pelo Frio. Disponível em [http://www.gppaa.min-agricultura.pt/RegAlimentar/Conserva\\_sardinha\\_ALIF.pdf](http://www.gppaa.min-agricultura.pt/RegAlimentar/Conserva_sardinha_ALIF.pdf), consultado em Novembro 2008.

Sectoral Guidebook, An Evaluation Guide for Environmental Projects in the Fish Canning Industry, Environmental Management Unit of DBP, p. 1-7; 15; 50-59, 1999 Disponível em: <http://one-environment.ph/portal2/Guidebooks/eiscp/FishCanningIndustry.pdf>, consultado em Novembro 2008.

Fábrica de Conservas da Murtosa, Disponível em:<http://www.comur.com/>, consultado em Outubro 2008.

Conserveira do Sul, Disponível em: [http://www.consul.pt/conserveira\\_sul/pt/fases\\_1.asp](http://www.consul.pt/conserveira_sul/pt/fases_1.asp), consultado em Outubro 2008.

Vidal, A.; Canales, C.; Guía de Mejores Técnicas Disponibles del sector de los *Productos del Mar*, 2002. Disponível em: [http://www.eper.es.es/data/docs/Fondo%20documental/Guia\\_Productos\\_del\\_mar\\_\\_57C5-49C5-881A-5F7CEBC36DBB.pdf](http://www.eper.es.es/data/docs/Fondo%20documental/Guia_Productos_del_mar__57C5-49C5-881A-5F7CEBC36DBB.pdf), consultado em Outubro 2008.

Mesquita, D.; Monitorização e Análise de Imagem de um Reactor Descontínuo Sequencial de Lamas Activadas. PhD thesis, 2006, Universidade do Minho.

Pollution Prevention in Food Canning Process, Regional Activity Centre for Cleaner Production. Disponível em: [http://www.eper-es.es/data/docs/Fondo%20documental/Guia\\_Productos\\_del\\_mar\\_\\_57C5-49C5-881A-5F7CEBC36DBB.pdf](http://www.eper-es.es/data/docs/Fondo%20documental/Guia_Productos_del_mar__57C5-49C5-881A-5F7CEBC36DBB.pdf), consultado em Outubro 2008.

Seafood Processing, School of Environment, Resource & Development. Disponível em: <http://www.albuw.ait.ac.th/Groups/Assignment/II/Group-01.pdf>, consultado em Novembro 2008.

Tchobanoglous, G.; Burton, F.; Metcalf & Eddy; Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill, 4ª Edição, 2003.

Martins, R.; Sebenta de Engenharia do Ambiente II, p.5;6, 2008.

Grady, C.; Daigger, G.; Lim, H.; Biological Wastewater Treatment: Principles and Practice, CRC Press, 2ª Edição, p. 4-55; 347-465; 673-984, 1999.

Imhoff, K.; Karl; Manual de Tratamento de Águas Residuárias, Editora Edgard Blücher Ltda., p.22-87,1986.

Clesceri, L.; Greenberg, A.; Eaton A.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20ª Edição, Washington DC. American Public Health Association.

*Decreto-Lei* Nº 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República.

González, F. J.; Wastewater treatment in the fishery industry, FAO fisheries technical paper 355, FAO 1996.

## Anexo A - Equipamentos

Na Tabela A.1 estão apresentados os principais equipamentos utilizados e respectiva marca e modelo.

**Tabela A.1** – Descrição dos principais equipamentos utilizados.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Espectofetómetro UV-VIS	Jasco	V-530
Digestor de CQO	MerK	TR 300
Digestor Kjeldahl	Selecta	Bloc Digest 12
Conjunto OXITOP	WTW	Oxitop IS 6
Mufla	Termolyne	F 6010
Estufa	Scientific	Seres 9000
Balança analítica	Kern	770-15
Balança monoprato	Kern	440
Medidor pH	WTW	Inolab pH level 1

## Anexo B - Soluções e curva de calibração para o fósforo total.

➤ Preparação das soluções usadas para determinação do fósforo total.

- Reagente combinado

Misturar os reagentes nas seguintes proporções para 100 ml de reagente combinado:

- 50 ml de solução de  $H_2SO_4$  (5N);
- 5 ml de solução de tartarato de amónio potássio;
- 15 ml de solução de molibdato de amónio;
- 30 ml de solução de ácido ascórbico.

Misturar sempre a cada nova adição de reagente. Esta solução permanece estável durante 4 horas.

- Ácido ascórbico 0,1M

Dissolver 1,76 g de ácido ascorbico em 100ml de água destilada. Esta solução permanece estável durante 1 semana a 4 °C.

- Solução de tartarato de amónio e potássio

Dissolver 1,3715 g de  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$  em 500 ml de água destilada. Guardar em frasco de vidro.

- Solução de molibdato de amónia

Dissolver 20 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  em 500 ml de água destilada. Guardar em frasco de vidro.

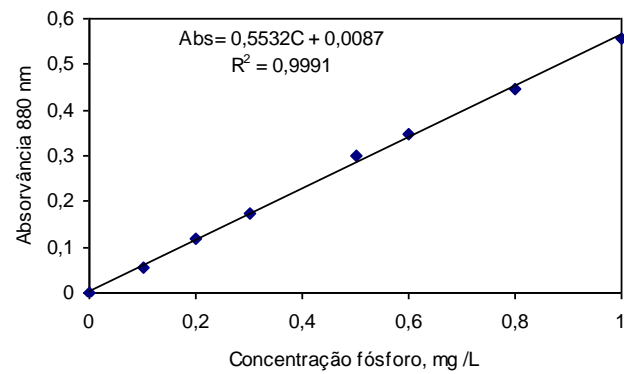
- Solução de  $H_2SO_4$  5N

Dissolver 70 ml de  $H_2SO_4$  concentrado em 500 ml de água destilada.

- Solução de NaOH 1N

Dissolver lentamente 40 g de NaOH em água destilada e diluir até 1000 ml.

➤ Curva de calibração do fósforo total.



**Figura B.1** – Curva de calibração para o fósforo total.

## Anexo C - Soluções e curva de calibração para o azoto amoniacal.

➤ Preparação das soluções usadas para determinação do azoto amoniacal.

- Solução de sulfato de zinco

Dissolver 100 g de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  em água destilada e completar o volume até 1000 ml.

- Solução de EDTA

Dissolver 50 g de EDTA em 60 ml de água destilada contendo 10 g de NaOH. Se necessário aquecer um pouco para facilitar a dissolução. Deixar arrefecer e completar o volume até 100 ml.

- Reagente de Nessler

Este reagente é composto por duas soluções, A e B que se adicionam em igual quantidade no momento anterior ao seu uso, dada a instabilidade da solução.

Reagente A – Adicionar 100 g de  $HgI_2$  e 70 g de KI em 500 ml de água destilada.

Reagente B – Adicionar cuidadosamente 150 g de NaOH em 500 ml de água destilada.

➤ Curva de calibração do azoto amoniacal.

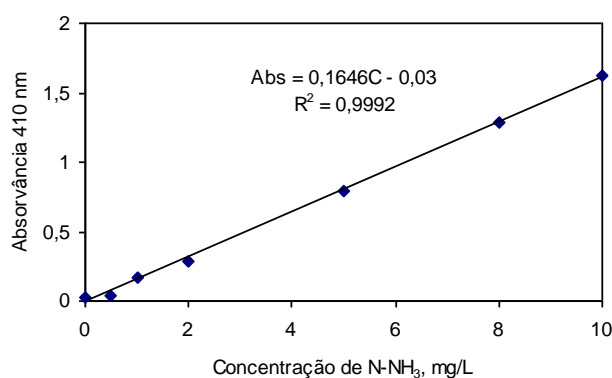


Figura C.1 – Curva de calibração para o azoto amoniacal.

## Anexo D - Soluções usadas para determinação do teor de cloretos.

➤ Preparação das soluções usadas para determinação do teor de cloretos.

- Solução indicadora de cromato de potássio a 5%

Dissolver 50 g de  $K_2CrO_4$  em cerca de 300 ml de água destilada. Adicionar solução de  $AgNO_3$  até se formar um precipitado vermelho, deixar em repouso durante 12 horas. Por fim filtrar e diluir até 1000 ml.

- Solução de padrão de nitrato  $AgNO_3$  0,0141 N
- Dissolver 2,395 g de  $AgNO_3$  em água destilada e diluir até 1000 ml. Colocar a solução ao abrigo da luz.

## Anexo E - Soluções usadas para determinação da CQO

➤ Preparação das soluções usadas para determinação da CQO.

- Solução de digestão de dicromato de potássio 0,01667M

Adicionar a aproximadamente 500 ml de água destilada 4,903 g de  $K_2Cr_2O_7$  previamente seco a 105 °C durante 2 horas, 167 ml de  $H_2SO_4$  concentrado e 33,3 g de  $HgSO_4$ . Dissolver, deixar arrefecer até à temperatura ambiente e diluir até 1000 ml.

- Reagente de  $H_2SO_4$

Adicionar  $Ag_2SO_4$  puro a  $H_2SO_4$  concentrado, na proporção 5,5 g de  $Ag_2SO_4$  para 1 kg de  $H_2SO_4$ . Deixar em repouso durante 1-2 dias para dissolver completamente o sal.

- Solução titulante de sulfato de amónio ferroso (FAS) 0,10 mol/L

Dissolver 39,2 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  em água destilada. Adicionar 20 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, deixar arrefecer e diluir até 1000 ml.

## Anexo F - Soluções usadas para determinação do azoto orgânico.

➤ Preparação das soluções usadas para determinação do azoto orgânico.

- Solução de digestão

Dissolver 134 g de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e 7,3 g de sulfato cúprico ( $CuSO_4$ ) em cerca de 800 ml de água destilada. Adicionar cuidadosamente 134 ml de  $H_2SO_4$  concentrado. Deixar arrefecer até à temperatura ambiente e diluir até 1000 ml com água destilada. Manter esta solução à temperatura de 20 °C para não cristalizar.

- Indicador misto

Dissolver 100 mg de indicador de vermelho de metilo em 50 ml de etanol e adicionar esta solução a outra que contém 50 mg de indicador de azul de metileno dissolvidos em 25 ml de etanol. Esta solução tem a validade de 1 mês.

- Solução hidróxido de sódio – tiosulfato de sódio

Dissolver 500 g de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) e 25 g de tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), em água destilada e diluir até 1000 ml.

- Solução de  $H_3BO_3$

Dissolver 20 g de  $H_3BO_3$  em água destilada e diluir até 1000 ml.

- Solução de  $H_2SO_4$  0,04 N

Diluir 1,0 ml de ácido sulfúrico concentrado para 1000 ml.

## Anexo G - Decreto Lei nº 236/98 de 1 de Agosto

**Tabela G.1** – Valores Limite de Emissão (VLE) na descarga de águas residuais [27].

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Limite de Emissão (VLE)</b>
CBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	40
CQO	mg O <sub>2</sub> /L	150
SST	mg/L	60
Óleos e gorduras	mg/L	15
Fósforo total	mg P/L	10
Azoto amoniacal	mg NH <sub>4</sub> /L	10
Azoto total	mg N/L	15
Cloretos	-	-



[www.editorapublicar.com.br](http://www.editorapublicar.com.br)  
[contato@editorapublicar.com.br](mailto:contato@editorapublicar.com.br)  
@epublicar  
[facebook.com.br/epublicar](https://facebook.com.br/epublicar)

**SÓNIA BASTOS TEIXEIRA  
RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS**

# **CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE SARDINHA**



**2021**



[www.editorapublicar.com.br](http://www.editorapublicar.com.br)  
[contato@editorapublicar.com.br](mailto:contato@editorapublicar.com.br)  
@epublicar  
[facebook.com.br/epublicar](https://facebook.com.br/epublicar)

**SÓNIA BASTOS TEIXEIRA  
RAMIRO JOSÉ ESPINHEIRA MARTINS**

# **CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE SARDINHA**



**2021**

