



Medição óptica da concentração de oxigénio em água

A optimização da transferência de oxigénio é um elemento chave das estratégias de controlo e regulação em estações municipais e industriais de tratamento de águas residuais.

Em 2003, a HACH LANGE tornou-se no primeiro fabricante de equipamentos a lançar o método de medição → **LDO** (**L**uminescent **D**issolved **O**xygen) para determinação de → *oxigénio dissolvido* em água. A tecnologia LDO baseia-se em luz azul pulsada, o que proporciona benefícios tais como alta precisão, longa vida útil e custos de manutenção mínimos. Desde a sua introdução, as vantagens deste método permitiram-lhe substituir os métodos electroquímicos convencionais. Este relatório descreve as bases técnicas e experiência prática de utilizadores satisfeitos em todo o mundo.

Autor: Dr. Michael Häck
Especialista em aplicações para
águas residuais e tecnologia de
medição do processo
HACH LANGE, Düsseldorf



Princípio funcional do sensor LDO

O oxigénio constitui um parâmetro de controlo importante em estações de tratamento de águas residuais.

Os sensores electroquímicos têm de ser calibrados, assistidos e limpos regularmente, de modo a evitar a ocorrência de derivação.

O método óptico de medição LDO não apresenta os inconvenientes dos sensores electroquímicos.

O robusto sensor LDO requer uma manutenção mínima, sendo um dispositivo de confiança.

Análise de oxigénio em estações de tratamento de águas residuais

O controlo e regulação da degradação do carbono e os processos de nitrificação e desnitrificação dependem crucialmente do conhecimento da concentração de oxigénio no tanque de arejamento. Portanto, para os operadores das estações de tratamento de águas residuais, a questão não consiste em saber se a concentração de oxigénio nas lamas activadas pode ser medida de forma contínua, mas sim como isto pode ser efectuado.

Um aspecto característico dos métodos electroquímicos é a degradação inexorável do ânodo e o consumo de electrólito durante o uso. Ambos os processos conduzem inevitavelmente à derivação dos resultados, obtendo-se resultados ligeiramente enviesados. A única forma de manter estes efeitos dentro de limites aceitáveis consiste em calibração e mudança regular do electrólito.

Em 2003, foi desenvolvido e lançado um tipo completamente novo de sensor de oxigénio: o LDO da HACH LANGE. Este sensor baseia-se na luminescência de um polímero, em que a concentra-

ção de oxigénio é obtida através de uma medição de tempo puramente física. Uma vez que as medições de tempo não se encontram sujeitas a derivação, o utilizador não precisa de calibrar o sensor. Assim, as principais desvantagens das células de medição electroquímicas são ultrapassadas. A característica mais importante do método óptico de medição é a possibilidade de obtenção de resultados estáveis e precisos, durante longos períodos de tempo. Além disso, a manutenção necessária para assegurar medições precisas de oxigénio é também drasticamente reduzida.

Método óptico de medição

O método óptico de medição de oxigénio dissolvido elimina as desvantagens associadas aos métodos de medição electroquímicos tradicionais. O princípio do LDO baseia-se no fenómeno físico da luminescência. Esta define-se como a propriedade que alguns materiais possuem de emitir luz quando excitados por um outro estímulo que não o calor. No caso do princípio do LDO, este estímulo é a luz. Se for seleccionada uma combinação adequada de um polímero

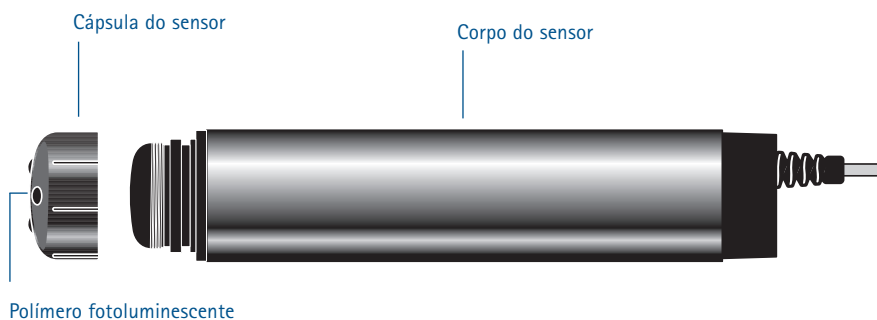


Fig. 1: Sensor LDO com cápsula

fotoluminescente e um comprimento de onda de excitação, a intensidade da luminescência e o tempo que esta leva a desaparecer irão depender da concentração de oxigénio no ambiente que rodeia o material.

O sensor LDO da HACH LANGE consiste em dois componentes (Fig. 1):

A cápsula do sensor com o revestimento de polímero fotoluminescente sobre material transparente, e o corpo da sonda, contendo um LED azul que emite a luz que desencadeia a luminescência, um LED vermelho, que funciona como elemento de referência, um fotodíodo e uma unidade electrónica de avaliação.

Quando em operação, a cápsula do sensor é enroscada no corpo do mesmo e submersa na água. Assim, as moléculas de oxigénio da amostra analisada encontram-se em contacto directo com o polímero fotoluminescente.

Para efectuar uma medição, o LED de excitação transmite luz azul pulsada. A luz azul de alta energia permite a realização de medições de alta precisão. O feixe de luz pulsada (50 ms) passa através do material transparente até ao polímero fotoluminescente, para o qual

transfere parte da sua energia radiante. Isto faz com que alguns dos electrões do polímero fotoluminescente saltem do nível de energia fundamental para um nível mais elevado. Dentro de microssegundos, estes voltam ao nível fundamental, passando por uma série de níveis intermédios e emitindo a energia que perdem sob a forma de luz vermelha (Fig. 2).

Quando as moléculas de oxigénio se encontram em contacto com o polímero fotoluminescente, ocorrem dois efeitos: Em primeiro lugar, as moléculas de oxigénio são capazes de absorver a energia dos electrões do nível mais elevado, permitindo-lhes voltar ao nível energético fundamental sem emissão de luz. Quanto maior a concentração de oxigénio, maior a redução na intensidade da luz vermelha emitida.

O choque das moléculas de oxigénio com o polímero fotoluminescente faz com que os electrões abandonem o nível de energia mais elevado mais rapidamente. Assim, o tempo de vida da luz vermelha emitida é diminuído.

Ambos estes fenómenos se denominam de atenuação. A figura 4 apresenta os efeitos desta: o feixe de luz pulsada

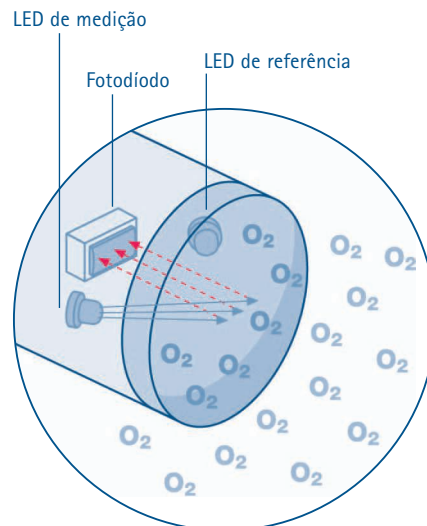


Fig. 2: Princípio funcional do dispositivo LDO da HACH LANGE

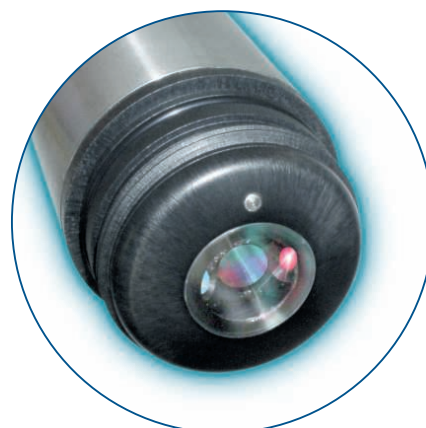


Fig. 3: LEDs azul e vermelho no sensor

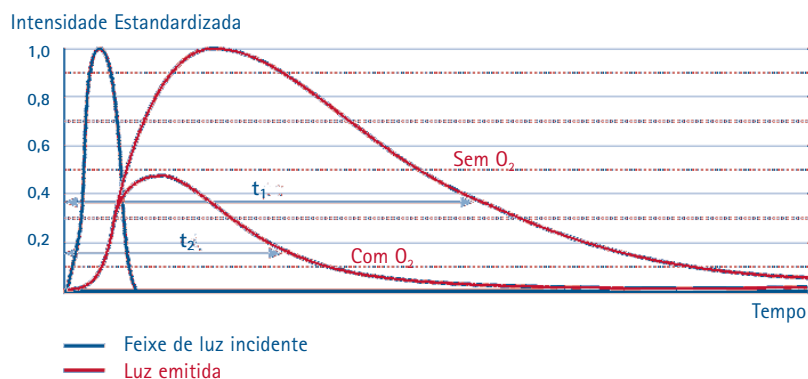


Fig. 4: Intensidades da luz azul de excitação e da luz vermelha emitida, em função do tempo

A luz azul de alta energia fornece resultados de resolução elevada. Assim, a luz azul significa também uma elevada precisão, o que não sucede com luz de baixa energia, por ex. luz verde.

Vantagens do sensor LDO

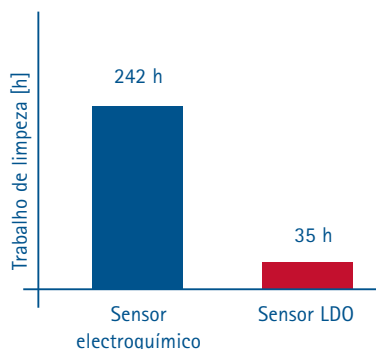


Fig. 5: Trabalho de limpeza anual típico numa estação de tratamento de águas residuais com 12 sondas de oxigênio

O sistema de medição LDO é equilibrado pela luz de referência antes de cada medição.



Fig. 6: A superfície da sonda é fácil de limpar.

transmitido pelo LED azul no instante $t=0$ atinge o polímero fotoluminescente, que responde imediatamente por emissão de luz vermelha. A intensidade máxima (I_{max}) e o tempo de extinção da luz vermelha dependem da concentração de oxigênio no ambiente circundante (o tempo de extinção t é definido como o tempo decorrido entre a excitação e o instante em que a intensidade da luz vermelha volta a $1/e$ da intensidade de máxima).

O tempo de vida t da luz vermelha é avaliado para determinar a concentração de oxigênio. Assim, a medição de oxigênio baseia-se numa medição de tempo puramente física.

A selecção da luz pulsada azul de excitação resulta na emissão de uma luminescência vermelha intensa, rapidamente mensurável, o que assegura uma ampla gama de medição e um limite de detecção baixo.

O sensor é continuamente equilibrado com a ajuda de um LED vermelho de referência existente na sonda. Antes de cada medição, este LED transmite um feixe de luz com características de radiação conhecidas; este é reflectido pelo polímero fotoluminescente e passa através do sistema óptico completo de forma semelhante à luz de luminescência.

Vantagens da tecnologia LDO

Os métodos electroquímicos estabelecidos para a medição de oxigênio dissolvido exigem que o utilizador efectue uma manutenção regular. As actividades de limpeza, calibração, mudança da membrana e do electrólito e polimento do ânodo, assim como a documentação destas, são consideradas necessárias e inevitáveis, uma vez que esta é a única forma de manter a tendência dos sensores para fornecer resultados ligeiramente enviesados dentro de limites

aceitáveis. Dada a ausência de métodos alternativos e a importância do oxigênio em estações biológicas de tratamento de águas residuais, os utilizadores estavam largamente resignados a aceitar estas tarefas adicionais.

O novo método óptico de medição constitui uma alternativa. Em comparação com os métodos electroquímicos, os métodos ópticos fornecem vantagens consideráveis aos utilizadores em termos da qualidade dos resultados e do nível de manutenção necessário (Fig.5).

Isto é de calibração

O método óptico LDO mede a concentração de oxigênio com base em medições de tempo isentas de derivação. Qualquer desgaste ou descoloração do polímero fotoluminescente da cápsula do sensor influencia a intensidade mas não a vida útil da luz vermelha emitida, que depende apenas da concentração de oxigênio na amostra. Todos os componentes ópticos são ajustados antes de cada medição através de um feixe de luz pulsada de referência do LED vermelho, que é transmitido através do caminho exactamente percorrido pela luminescência emitida. Assim, é excluída a hipótese de calibração duvidosa por parte do utilizador.

Isto é de mudanças de membrana ou electrólito

No método LDO, o electrólito, os electrodos e a membrana são substituídos pelo revestimento sensível ao oxigênio da cápsula do sensor. Basta que o utilizador substitua esta cápsula de dois em dois anos.

Elevada precisão nas medições

A luz azul de excitação de alta energia assegura uma precisão elevada constante para o sensor LDO.

Sem necessidade de manter a amostra em movimento

Os métodos de medição electroquímicos determinam a corrente ou a tensão resultantes da redução do oxigénio a iões hidróxido no cátodo. Para compensar este “consumo de oxigénio”, as moléculas de oxigénio têm de se difundir continuamente nos electrólitos. A única forma de evitar uma carência de moléculas de oxigénio na vizinhança do sensor é manter a amostra em movimento em torno deste.

O método LDO não implica qualquer consumo de oxigénio. As moléculas de oxigénio apenas têm de permanecer em contacto com a camada sensível ao oxigénio. A amostra não precisa de ser mantida em movimento em torno do sensor.

Insensível à contaminação

Uma vez que a conversão de oxigénio numa célula de medição electroquímica é restringida pela contaminação da membrana, são obtidos resultados ligeiramente enviesados. O princípio de medição LDO não implica qualquer consumo de oxigénio. Assim, a contaminação por materiais que não consomem oxigénio apenas aumenta o tempo de resposta, sem resultar na obtenção de resultados enviesados.

Isonção de envenenamento do sensor por H₂S

O H₂S gasoso provoca a formação de uma camada praticamente insolúvel de sulfito de prata no ânodo das células de medição electroquímicas. Isto torna as células inúteis. O polímero fotoluminescente do LDO é resistente ao H₂S e a várias outras substâncias químicas. Assim, o sensor pode ser utilizado para aplicações difíceis, sem quaisquer problemas.

Tempos de resposta rápidos

O método óptico requer apenas que as moléculas de oxigénio estejam em contacto com o polímero fotoluminescente. Os tempos de resposta do método óptico de medição são expressos em segundos. O transformador pode ser ajustado para atenuar o sinal, caso se deseje um padrão de sinal mais suave.

Sensibilidade excelente a baixas concentrações de oxigénio

A sensibilidade do efeito de medição (diferença no tempo de vida útil da luminescência/diferença de concentração de oxigénio ($\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$)) aumenta à medida que a concentração de oxigénio diminui. Assim, o princípio de medição proporciona uma resolução particularmente boa a baixas gamas de medição.

Sensor robusto

A cápsula do sensor LDO é particularmente resistente à tensão mecânica, exceptuando rupturas da membrana durante a operação ou enquanto o utilizador executa tarefas de limpeza.

Longa vida útil do sensor

A luz pulsada azul de excitação assegura não só uma luminescência intensa, mas também uma vida útil extremamente longa para a cápsula do sensor. Com base na sua notável e longa experiência, a HACH LANGE fornece uma garantia de 24 meses para a cápsula do sensor!



Fig. 7: O sensor LDO funciona de forma normal, mesmo nas condições mais difíceis. A manutenção necessária é sempre mínima.

**2 ANOS!
GARANTIA**

Para efectuar uma medição, o LED de excitação transmite um feixe de luz azul pulsada. Este pequeno feixe, de elevada energia, exerce tensão mínima sobre o polímero fotoluminescente, assegurando resultados de confiança – durante mais de dois anos!

Comprovado na prática

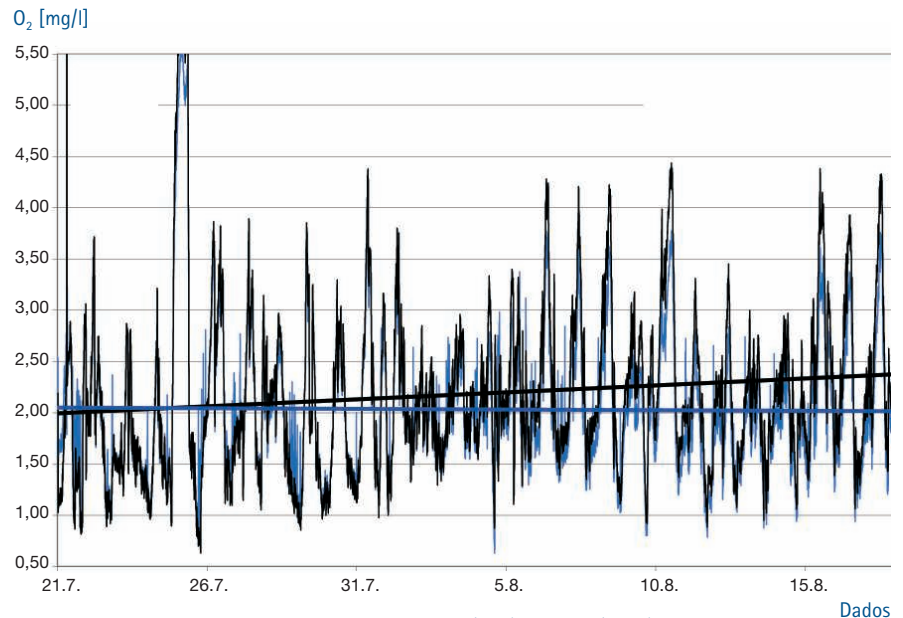


Fig. 8: Comparação entre os sensores electroquímico (azul) e óptico (preto)

O sensor LDO fornece resultados de maior confiança do que os sensores convencionais e economiza energia.

Resultados de medição

A figura 8 apresenta os resultados de medição do sensor óptico de oxigénio, juntamente com os resultados de um sensor electroquímico convencional, durante um período de quatro semanas. O local de medição foi o tanque de arejamento de uma estação municipal de tratamento de águas residuais.

O oxigénio é regulado com base nos valores medidos pelo sensor electroquímico. O controlador regula o arejador de forma a que os valores médios medidos pelo sensor electroquímico de oxigénio correspondam aos valores pretendidos. Se a medição fornecida pelo sensor for inferior à concentração real, isto irá resultar numa concentração de oxigénio no tanque demasiado elevada, que não é imediatamente detectada pelo anel fechado de controlo.

Neste exemplo, o pequeno enviesamento das leituras do sensor resulta num valor médio para a concentração

de oxigénio no tanque de arejamento (representado pela linha recta a preto) que excede a média pretendida de 2 mg/l em 0,4 mg/l, no final do período estabelecido de quatro semanas. Esta diferença resulta em desvantagens técnicas para o processo, como o transporte indesejado de oxigénio para a zona de desnitrificação. A concentração real de oxigénio no tanque de arejamento é mostrada pelo novo sensor óptico.

Deverá ser evitada a existência de concentrações desnecessariamente elevadas de oxigénio no tanque de arejamento, uma vez que estas são prejudiciais à economia do processo. De acordo com a folha de trabalho ATV A 131 [1, 2], a energia necessária para arejar as lamas activas é:

$$N \sim C_s / (C_s - C_x)$$

em que

C_s : é a concentração de saturação de oxigénio assumida e

C_x : é a concentração de oxigénio.

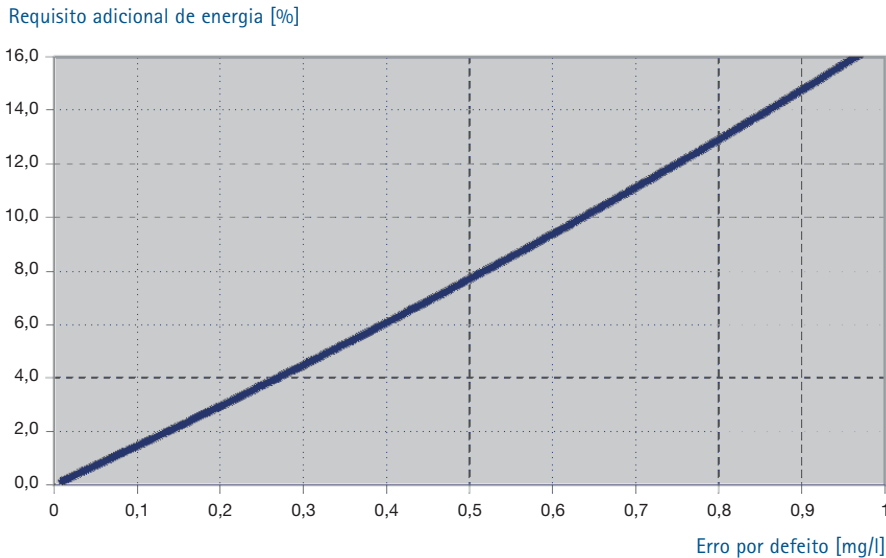


Fig. 9: Requisitos adicionais de energia devidos a erros por defeito nas medições de oxigénio (com base numa concentração de oxigénio de 2 mg/l e uma concentração de saturação de 9,0 mg/l)

Daqui se deduz que os requisitos de energia N_e e, portanto, os custos energéticos de transferência de oxigénio no tanque de arejamento, crescem com o aumento da concentração de oxigénio C_x .

A figura 8 apresenta o consumo adicional de energia atribuível ao ligeiro enviesamento nas medições de oxigénio, assumindo uma concentração de saturação de oxigénio C_s de 9,0 mg/l e uma concentração pretendida de oxigénio de 2,0 mg/l. Neste exemplo, o facto de as medições indicarem uma concentração de oxigénio 0,4 mg/l inferior ao valor real resultou num aumento de 6% no consumo energético.

Uma vez que 60-70% do consumo de energia em estações de tratamento de águas residuais se destina ao arejamento das lamas activadas, torna-se claro que este enviesamento dos resultados deve ser evitado em quaisquer circunstâncias.

Resumo

As características chave do sensor óptico de oxigénio LDO da HACH LANGE são a excitação pulsada por luz azul de alta energia e o equilíbrio contínuo do sistema de medição por um feixe vermelho de referência. Estas características fazem do LDO o sensor de oxigénio ideal, com precisão máxima mesmo a baixas concentrações, garantindo resultados isentos de derivação e requerendo uma manutenção mínima. Basta que o utilizador mude a cápsula do sensor de dois em dois anos e limpe o sensor ocasionalmente.

Conclusão: o sensor LDO supera os pontos fracos dos sensores electroquímicos convencionais, sendo ainda superior a outros sistemas ópticos.



Fig. 10: O sensor LDO também se encontra disponível em formato portátil para uso no campo e no laboratório.

Bibliografia & dados técnicos

Bibliografia

- [1] Merkblatt ATV-DVWK -A 131:
Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Mai 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,
Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag, 4. Aufl. 1995, S. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360

Dados técnicos

Art. N.º	LXV416.99.00001
Descrição	Sonda de oxigénio dissolvido com cápsula do sensor
Método de medição	Luminescência, óptico
Excitação	Feixes de luz azul
Calibração	Desnecessária
Gamas de medição	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200% saturação de O ₂ ; 0,1 – 50 °C
Precisão	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Reprodutibilidade	± 0,5% do limite superior da gama de medição
Tempo de resposta	T90 < 40 seg. (20 °C), T95 < 60 seg. (20 °C)
Gama de temperaturas	0 – 50 °C
Sensor de temperatura	Integrado em NTC, compensação automática de temperatura
Cabo do sensor	Cabo resistente, 10 m com ficha de acoplamento rápido
Fluxo mínimo	Não
Material	NORYL, aço inoxidável 316
Dimensões C x D	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 polegadas)
Garantia	24 meses para a sonda e cápsula do sensor
Kits de montagem	No tanque, em instalação fixa ou em cadeia; montado em calha; em linha, mediante pedido; em derivação

Sujeito a alterações.

Serviços HACH LANGE



Para encomendas, pedidos de cotação e informações contacte-nos para o nosso serviço de apoio ao cliente.



Assistência técnica no local pela nossa equipa no terreno. Reparações e contratos de manutenção.



Redução de custos na optimização do processo com o trailer HACH LANGE.



www.hach-lange.com
Atualizado e seguro, com possibilidade de downloads, informações e aquisições.



Operação confiante de todos os equipamentos, graças à flexibilidade dos nossos serviços e contratos de manutenção.



Informação ao cliente regular por correio e email.

HACH LANGE LDA
Av. do Forte nº8
Fracção M
P-2790-072 Carnaxide
Tel. +351 214 253 420
Fax +351 214 253 429
info@hach-lange.pt
www.hach-lange.pt



Tel. 214 253 420



LANGE 