

**Mestrado em Engenharia Química**

**Tecnologias de Protecção Ambiental**

**Dissertação**

**Caracterização da Matéria Orgânica Natural  
em Águas para Consumo Humano**

Raquel Filipa Moutinho Vieira

(Nº 1040490)

**Orientador:** Sónia Figueiredo (ISEP)

**Co-Orientadores:** Valentina Domingues (ISEP)

Margarida Alves da Silva (Empresa Águas do Douro e Paiva S.A.)

**Ano Lectivo 2009/2010**





## Agradecimentos

Após concluir esta dissertação percebi que a muitas pessoas devia agradecer, no entanto para que por lapso não falhe ninguém, agradeço a todos que directa ou indirectamente contribuíram para finalizar esta tarefa.

Tenho no entanto que destacar a minha família pela paciência nos momentos de maior pressão e dificuldade e pelo seu apoio que foi imprescindível para o sucesso desta tarefa.

Agradeço às minhas orientadoras Doutora Sónia Figueiredo e Doutora Valentina Domingues pela constante disponibilidade e orientação e à Eng.<sup>a</sup> Margarida Silva pelo apoio prestado e confiança nas minhas capacidades. Deixo meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, salientando o Grupo de Reacção e Análises Químicas (GRAQ), o Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e a empresa Águas do Douro e Paiva pelo apoio incondicional que me facultaram.

Gostaria também de agradecer o apoio financeiro a este trabalho por parte das Águas do Douro e Paiva.





## Resumo

O tratamento de água para consumo humano tem por objectivos não só a sua qualidade em termos de parâmetros químicos e físicos, como também microbiológicos. Considerando que a MON pode afectar os sistemas de tratamento, a sua redução minimiza a formação de subprodutos de desinfecção, como por exemplo os trihalometanos e diminui o crescimento de microrganismos ao longo do sistema de distribuição. Nesse sentido tem havido recentemente uma grande evolução na investigação relativamente à remoção de matéria orgânica natural.

O principal objectivo deste trabalho foi o de caracterizar a matéria orgânica presente na água bruta e ao longo do processo de tratamento, assim como a sua evolução sazonal. Os dados obtidos a partir desta caracterização poderão contribuir para uma futura optimização no processo de tratamento de águas de consumo.

O processo utilizado baseou-se na sorção da matéria orgânica dissolvida em diferentes tipos de resinas de permuta iónica, DAX-8, DAX-4 e IRA-958, permitindo a sua separação em várias fracções: ácidos muito hidrofóbicos (VHA), ácidos ligeiramente hidrofóbicos (SHA), compostos hidrofílicos carregados (CHA) e hidrofílicos neutros (NEU).

De acordo com os resultados obtidos apenas a fracção NEU demonstrou ter uma tendência sazonal, apresentando valores máximos no Verão, nos pontos de amostragem referentes à água bruta superficial (PA802) e água bruta superficial após pré-tratamento por filtração (PA800).

Os valores de COD não mostraram uma variação sazonal para as amostras de água bruta superficial que rondaram os 2 mg C/L ao longo do período de amostragem (Julho a Outubro), durante o qual se verificou uma baixa pluviosidade e temperaturas médias muito semelhantes.

Os compostos NEU predominam em todos os pontos de amostragem não apresentando uma tendência definida ao longo do tratamento. Observou-se uma diminuição das fracções SHA e CHA ao longo do tratamento. Não se pode indicar uma tendência definida relativamente à fracção VHA. Verifica-se globalmente uma diminuição do teor de MON ao longo do tratamento.

Este trabalho demonstrou que na água bruta superficial existe uma predominância dos compostos NEU, seguidos dos SHA, dos VHA e finalmente dos compostos CHA. Na água bruta captada no sub-leito do rio, verifica-se apenas a existência dos compostos NEU, sendo as restantes fracções praticamente nulas.



Os valores mais elevados de  $TSUVA_{254nm}$  foram obtidos para as amostras que não sofreram qualquer tratamento, água bruta do sub-leito (PA903) e superficial (PA802), e água bruta após pré-filtração (PA800). Nos restantes pontos de amostragem, apesar de se verificarem valores inferiores, não se observa uma diminuição deste parâmetro ao longo do tratamento, nem uma variação sazonal.

Os valores de  $TSUVA_{254nm}$  obtidos são geralmente inferiores a  $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , correspondendo a materiais não húmicos, que são considerados biodegradáveis.

Para as amostras de água tratada os valores oscilam entre os 1,23 e  $1,58 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , valores inferiores a  $2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , o que é considerado um valor de referência ao nível do tratamento, segundo a USEPA.

Palavras-chave: ácidos ligeiramente hidrofóbicos (SHA), ácidos muito hidrofóbicos (VHA), carbono orgânico dissolvido (COD), compostos hidrofílicos carregados (CHA), hidrofílicos neutros (NEU) e matéria orgânica natural (MON)



## Abstract

The treatment of drinking water aims at promoting their quality in terms of chemical and physical parameters, as well as microbiological parameters. Whereas the MON may affect treatment systems, its reduction minimizes the formation of disinfection byproducts, such as trihalomethanes, and reduces the growth of microorganism along the distribution system. In this way there has been recently a great evolution in the research of removal of natural organic matter.

The main objective of this study was to characterize the organic matter present in raw water and along the treatment process, as well as their seasonal variation. The results from this characterization may contribute to a further optimization in the process of treating drinking water.

The process used was based on the sorption of dissolved organic matter in different types of ion exchange resins, DAX-8, DAX-4 and IRA-958, allowing its separation into several fractions: very hydrophobic acids (VHA), slightly hydrophobic acids (SHA), charged hydrophilic (CHA) and hydrophilic neutral (NEU).

According to the results only NEU fraction has demonstrated a seasonal variation, with maximum values in summer for the sampling points related to superficial raw water (PA802) and superficial raw water after pre-filtration (PA800).

The DOC results showed no seasonal variation for the samples of raw water surface, which was around 2 mg C/L throughout the sampling period (July to October). During this time there was a low rainfall and a very similar average temperatures.

NEU compounds predominate in all sampling points and did not show a defined variation throughout the treatment. There was a decrease in the CHA and SHA fractions throughout the water treatment. It is not possible to define a variation for the VHA fraction. It was shown an overall decrease in the content of MON throughout treatment.

This study demonstrates that superficial raw water is mostly composed by NEU, followed by the SHA, VHA and finally by the CHA compounds. In raw surface water captured under the bed of the river, only do NEU compounds exist, with the remaining fractions nearly null.

Higher values of  $TSUVA_{254nm}$  were obtained for samples that did not suffer any treatment, raw surface water capture under the bed of the river (PA903), raw surface water (PA802) and raw water after pre-filtration (PA800). In the remaining sample points, although the values are lower, it is not clear a decrease in this parameter during the treatment or a seasonal variation.



The  $TSUVA_{254nm}$  values obtained are generally below  $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , which correspond to the presence of non-humic substances that are considered biodegradable.

Samples values of treated water, vary between  $1.23$  and  $1.58 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , below  $2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , which is considered a reference in terms of treatment, according to the USEPA.

Keywords: slightly hydrophobic acids (SHA), very hydrophobic acids (VHA), dissolved organic carbon (DOC), charged hydrophilic (CHA), hydrophilic neutral (NEU) and natural organic matter (NOM).



## Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e objectivos do trabalho .....	1
1.2. Qualidade das águas para consumo humano – Enquadramento legal.....	2
2. Águas para consumo humano.....	5
2.1. Técnicas de tratamento de águas para consumo humano.....	5
2.2. Descrição do processo de tratamento de águas na ETA de Lever.....	7
3. Estado da arte do fraccionamento de matéria orgânica natural .....	10
4. Descrição Experimental.....	14
4.1. Reagentes e Material.....	14
4.2. Instalação experimental e equipamentos .....	14
4.2.1. Instalação experimental.....	14
4.2.2. Equipamentos .....	15
4.3. Procedimento experimental .....	17
4.4. Amostragem .....	20
5. Resultados e Discussão.....	23
5.1. Campanha de 28/06/2010.....	24
5.2. Campanha de 12/07/2010.....	25
5.3. Campanha de 20/07/2010.....	26
5.4. Campanha de 16/08/2010.....	27
5.5. Campanha de 13/09/2010.....	28
5.6. Campanha de 27/09/2010.....	29
5.7. Campanha de 18/10/2010.....	30
5.8. Fraccionamento da MON .....	30
5.8.1. Evolução das fracções VHA, SHA, CHA e NEU .....	31
5.8.2. Análise dos valores médios das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU ....	36
5.9. Determinação de TSUVA <sub>254nm</sub> .....	37
6. Conclusões.....	41
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	43
Bibliografia .....	44
Anexos .....	46
Anexo I – Limpeza da instalação e do equipamento utilizado .....	46
Anexo II – Condicionamento das resinas DAX-8, DAX-4 e IRA-958 .....	49



---

Anexo III – Estudos de cinética .....	50
Anexo IV – Resultados experimentais .....	51



## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Natureza das impurezas das águas .....	5
Figura 2.2 – Equipamentos para desinfecção de águas: a) cloro gasoso, b) geradores de ozono, c) radiação UV .....	7
Figura 2.3 – Etapas do processo de tratamento de águas de consumo – a) Captação superficial, b) obra de entrada, c) bombagem para pré-filtração, d) pré-oxidação (geradores do ozono), e) coagulação/floculação e adição de carvão activado em pó, f) silo de carvão activado em pó, g) CoCoDAFF, h) doseamento de cloro e i) sa elevação para os reservatórios. ....	8
Figura 4.1 – Imagem da instalação experimental.....	15
Figura 4.2 – Filtros usados na filtração das amostras de cada um dos pontos de amostragem.....	17
Figura 4.3 – Esquema ilustrativo do trabalho experimental.....	19
Figura 4.4 – Amostras retiradas durante o processamento do ponto de amostragem PA862 do ensaio de 16/08/2010.....	20
Figura 4.5 – Sequência das amostras retiradas ao longo do tratamento.....	21
Figura 4.6 – Esquema do processo de tratamento da ETA de Lever .....	22
Figura 5.1 – Resultados obtidos de valores de COD para a campanha de 28/06/2010, relativas às amostras inicial, saídas das colunas e respectivas águas de lavagem das resinas.....	24
Figura 5.2 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 12/07/2010.....	25
Figura 5.3 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 20/07/2010.....	26
Figura 5.4 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 16/08/2010.....	27
Figura 5.5 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 13/09/2010.....	28
Figura 5.6 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 27/09/2010.....	29
Figura 5.7 - Resultados obtidos de COD para a campanha de 18/10/2010.....	30
Figura 5.8 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA903 .....	31
Figura 5.9 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA868 .....	32
Figura 5.10 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA862 .....	33
Figura 5.11 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA852 .....	33
Figura 5.12 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA806 .....	34
Figura 5.13 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA800 .....	35
Figura 5.14 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA802 .....	35
Figura 5.15 – Valores médios de cada fracção por ponto de amostragem e respectivos desvios médios .....	36



Figura 5.16 – TSUVA<sub>254nm</sub> para cada um dos pontos de amostragem para as amostras de 13 e 27 de Setembro ..... 38

Figura 5.17 – TSUVA<sub>254nm</sub> médio para as amostras de água após cloração (PA 868) e água bruta superficial (PA802)..... 39

Figura A.1 – Variação da capacidade de sorção ao longo do tempo..... 50



## Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Parâmetros de controlo de rotina 1 e 2 de acordo com o DL 306/2007 ....	3
Tabela 3.1 – Compostos constituintes de cada fracção de VHA, SHA, CHA e NEU ...	13
Tabela 4.1 – Marcas, modelos e imagens dos equipamentos utilizados .....	15
Tabela 4.2 – Pontos de amostragem ao longo do processo de tratamento de águas de consumo seleccionados para este trabalho .....	21
Tabela 5.1 – Valores de COD para lavagem das resinas com 50 mL de água desionizada sem condicionamento prévio.....	27
Tabela 5.2 – Valores de COD para lavagem das resinas com 3000 mL de água desionizada .....	28
Tabela A.1 – Resultados de COD das amostras das águas de lavagem da instalação .....	47
Tabela A.2 – Resultados dos testes aos filtros de nitrato de celulose .....	48
Tabela A.3 – Resultados obtidos nos estudos de cinética para cada uma das resinas utilizadas.....	50
Tabela A.4 – Valor de COD (mg C/L) obtido para cada amostra recolhida e os resultados calculados de VHA, SHA, CHA e NEU .....	52
Tabela A.5 – Valores médios e respectivos desvios padrões para cada uma das fracções para cada amostra.....	55



## Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 5 dias (mg/L)
CHA	Compostos hidrofílicos carregados
CoCoDAFF	<i>Counter Current Dissolved Air Flotation and Filtration</i>
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg C/L)
COT	Carbono Orgânico Total (mg C/L)
ETA	Estação de Tratamento de Águas
IV	Infravermelho
MON	Matéria Orgânica Natural
NEU	Compostos hidrofílicos neutros
PA	Ponto de amostragem
SHA	Ácidos ligeiramente hidrofóbicos
SUVA	Absorvância específica no UV ( <i>Specific UV absorbance</i> )
THM	Trihalometanos
RMN	Ressonância magnética nuclear
VHA	Ácidos muito hidrofóbicos
UV	Ultravioleta
VIS	Visível



## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento e objectivos do trabalho

A água é um bem natural indispensável a todas as formas de vida. Como tal, é um recurso inestimável que deve ser preservado. No que se refere à água doce superficial, esta dificilmente apresenta os requisitos de potabilidade necessários ao consumo humano e por outro lado a água captada no sub-leito do rio, apesar de geralmente apresentar uma melhor qualidade, não garante o fornecimento dos grandes volumes que os sistemas urbanos exigem. Por essa razão desenvolveram-se os sistemas de captação de água em grande escala, articulados com um sistema de tratamento e distribuição de forma a fornecer água com qualidade para consumo humano [1].

Toda a água que chega ao consumidor humano através de um sistema de distribuição, tem que sofrer um processo de tratamento, mesmo que apenas uma pequena parte seja para consumo directo. Seria arriscado para a saúde pública e economicamente inviável ter um sistema de tratamento e distribuição duplo para água para consumo humano e para água para outros fins. Existem assim três critérios básicos que determinam se uma água deve ou não sofrer um processo de tratamento antes de ser distribuída à população: a quantidade de água disponível na fonte, seja ela subterrânea, à superfície ou em corrente; a sua qualidade e o custo do seu tratamento [2].

No processo de tratamento de águas, são aplicados diversos métodos que têm o objectivo de purificar a água de modo a eliminar principalmente microrganismos, matéria orgânica, microalgas e eventuais poluentes que esta possa conter [1].

A matéria orgânica presente na água além de alterar as características organolépticas (cor, sabor e odor) pode também provocar a produção de subprodutos após a desinfecção, bem como funcionar como fonte de carbono servindo de alimento a microrganismos [3].

A matéria orgânica natural, proveniente de biomassa animal e vegetal, representa pelo menos 80-90% da carga orgânica de uma água. A parte remanescente é constituída pelos micropoluentes orgânicos artificiais gerados pela actividade humana e pode incluir: pesticidas e fertilizantes resultantes da actividade agrícola; hidrocarbonetos, solventes, fenóis e derivados, resultantes da actividade industrial. Estes compostos, embora presentes em concentrações muito baixas ( $\mu\text{g/L}$ ) podem constituir um risco para a saúde pública.



Desta forma, nas análises de rotina de uma água devem incluir-se parâmetros globais, como a oxidabilidade, o carbono orgânico total, e a absorvância específica no ultravioleta (a 254 nm), quantificação de grupos funcionais e micropoluentes, dando prioridade àqueles cuja presença no local é provável<sup>[2]</sup>.

Mesmo ao nível do tratamento, a introdução de uma qualquer substância na água acarreta dois tipos de poluição: a induzida pela própria substância e a provocada pelos produtos de reacção dessa substância com a matéria orgânica existente<sup>[2]</sup>.

Neste âmbito, o estudo que se segue tem como principal objectivo a caracterização da matéria orgânica (mistura complexa de estruturas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos que têm grupos funcionais anexados), presente nas águas ao longo do processo de tratamento implementado na Estação de Tratamento de Águas (ETA) de Lever, da empresa Águas do Douro e Paiva, S.A..

## 1.2. Qualidade das águas para consumo humano – Enquadramento legal

O regime da qualidade da água destinada ao consumo humano é actualmente estabelecido pelo Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto, onde são descritas normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade “de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição”<sup>[4]</sup>.

“Tendo em conta que a água para consumo humano pode ser fornecida através de sistemas públicos ou particulares de abastecimento, torna-se necessário proceder ao tratamento das especificidades destes últimos”. Ou seja, estas entidades devem assegurar que a água que produzem seja saudável, limpa, que não contenha nenhum “microrganismo, parasita ou substância em quantidade ou concentração que possa constituir um perigo para a saúde humana”<sup>[4]</sup>.

Deste modo as entidades gestoras têm a obrigação de proceder ao controlo de diversos parâmetros tais como parâmetros microbiológicos (*Escherichia coli*, *Enterococos spp*, *Pseudomonas aeruginosa*, número de colónias a 22°C e a 37°C), parâmetros químicos e indicadores<sup>[4]</sup>.

De acordo a legislação referida, estes parâmetros estão agrupados em controlo de rotina (1 e 2), e controlo de inspecção. Os controlos de rotina têm como objectivos fornecer regularmente informação sobre a qualidade organoléptica e microbiológica da água destinada ao consumo humano. Estes controlos de rotina visam também monitorizar a eficácia do tratamento, especialmente a desinfecção, assim como a



verificação do cumprimento dos valores paramétricos. O controlo de inspecção visa essencialmente este último objectivo. Na Tabela 1.1, podem consultar-se os valores dos parâmetros de controlo de rotina 1 e 2 relativos à água destinada ao consumo humano, fornecida por redes de distribuição<sup>[4]</sup>.

Tabela 1.1 – Parâmetros de controlo de rotina 1 e 2 de acordo com o DL 306/2007.

Parâmetros de controlo		Valores paramétricos
Parâmetros de controlo de rotina 1	Bactérias coliformes	0 UFC/100 mL
	<i>Escherichia coli</i> (E.coli)	0 UFC/100 mL
	Desinfectante residual	- *
Parâmetros de controlo de rotina 2	Alumínio	200 µg/L Al
	Amónio	0,50 mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	Cheiro	factor de diluição 3
	Cor	20 mg/L PtCo
	Condutividade	2500 µS/cm a 20°C
	<i>Clostridium perfringens</i> , incluindo esporos	0/100 mL
	pH	≥ 6,5 e ≤ 9
	Ferro	200 µg/L Fe
	Manganês	50 µg/L Mn
	Nitratos	50 mg/L NO <sub>3</sub>
	Nitritos	0,5 mg/L NO <sub>2</sub>
	Número de colónias a 22°C	100/mL
	Número de colónias a 37°C	20/mL
	Oxidabilidade	5 mg/L O <sub>2</sub>
	Sabor	factor de diluição 3
Turvação	4 UNT**	

\* Recomenda-se que as concentrações se situem na gama de 0,2 a 0,6 mg/L de cloro residual livre

\*\*UNT – Unidades nefelométricas de turvação

A quantificação da matéria orgânica neste diploma é feita quer através da oxidabilidade (parâmetro de controlo de rotina 2), quer do carbono orgânico total (COT), parâmetro do controlo de inspecção. Para a oxidabilidade existe um valor paramétrico definido, 5 mg/L; em relação ao COT, a sua análise é obrigatória para



todos as zonas de abastecimento com volumes médios superiores a 100 000 m<sup>3</sup>, no entanto, de acordo com o DL 306/2007 apenas se define que este parâmetro não deve apresentar alteração anormal<sub>[4]</sub>. No trabalho que irá ser efectuado, recorreu-se à análise do carbono orgânico dissolvido (COD), visto que é a medida mais abrangente usada para quantificar a presença de matéria orgânica em sistemas aquáticos, sendo muitas vezes sinónimo de matéria orgânica natural (MON) já que esta é a parte predominante<sub>[5]</sub>.



## 2. Águas para consumo humano

### 2.1. Técnicas de tratamento de águas para consumo humano

Independentemente da fonte de captação das águas naturais, estas possuem um grande número de compostos orgânicos não especificados, muitos deles resultantes da decomposição de vegetais e animais (Figura 2.1). Deste modo há a necessidade de submeter as águas a um determinado tipo de tratamento para que estejam aptas ao consumo humano<sup>[5]</sup>.

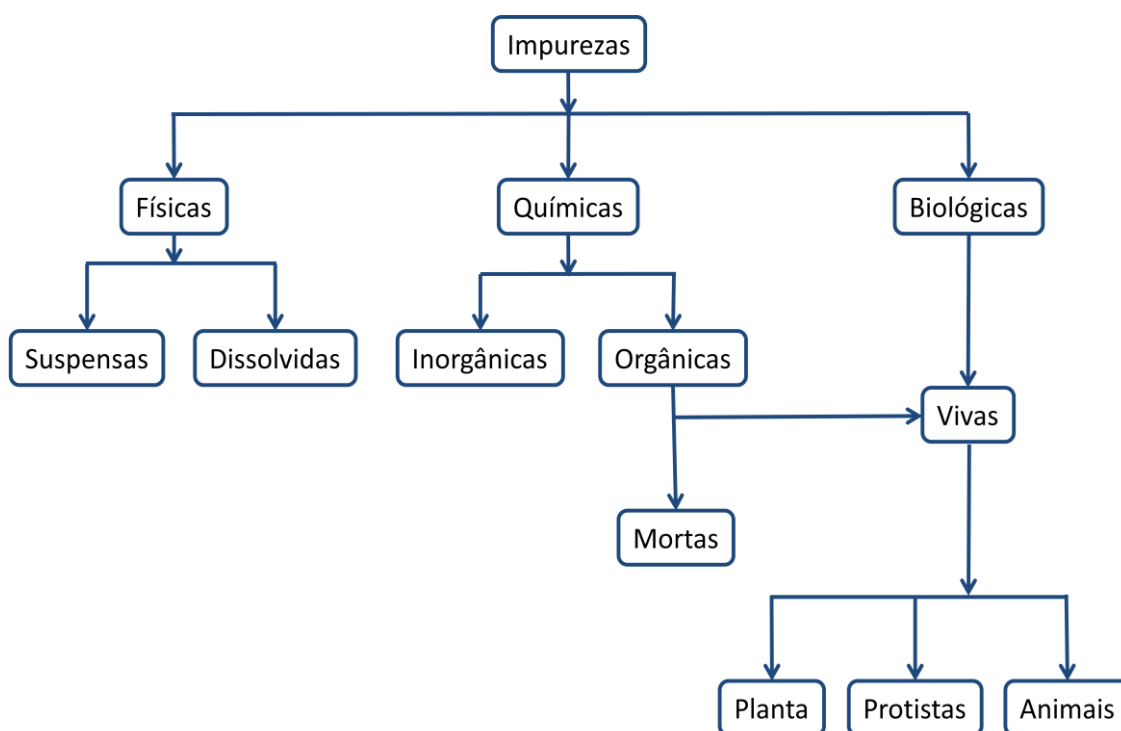


Figura 2.1 – Natureza das impurezas das águas.

O tratamento de águas de consumo pode ser dividido em três etapas fundamentais:

#### 1 Pré - Tratamento/Tratamento Primário<sup>[6]</sup>

Esta primeira fase tem como objectivo a remoção de sólidos suspensos, materiais flutuantes (óleos e gorduras), parte da matéria orgânica em suspensão e a obtenção de características que possibilitem a passagem da água para a etapa seguinte de tratamento sem riscos para o equipamento.

Consiste em 2 operações básicas:

- Sedimentação: é utilizada na remoção de sólidos suspensos, podendo ser definida como a separação de partículas sólidas em suspensão por acção



da gravidade. No tratamento de águas utiliza-se o termo “clarificação” pois o objectivo é obter água clarificada.

- Flutuação: consiste numa operação unitária usada para separar sólidos pouco densos de uma fase líquida. Esta separação consegue-se recorrendo à introdução de bolhas gasosas no líquido, que promovem a flutuação dos materiais a separar. Estes materiais são depois recolhidos por raspadores de superfície. Pode também ser um processo usado na separação de óleos e gorduras e outros líquidos de baixa densidade.

## 2 Tratamento Secundário<sup>[6]</sup>

A etapa seguinte, consiste na remoção da matéria orgânica, que em águas de consumo pode ser conseguida recorrendo a processos como a coagulação/floculação. Estes dois processos complementam-se entre si, pois enquanto o primeiro consiste na formação de pequenos agregados, o segundo consiste na junção desses agregados. Estas partículas de maior dimensão são mais facilmente removidas da água a tratar seja por flutuação ou por sedimentação, podendo seguir-se ainda uma filtração, por exemplo em filtros de areia e antracite.

A remoção de matéria orgânica pode ser maximizada quando se aplicam processos de oxidação química, usando como agentes oxidantes ozono, dióxido de cloro, etc.

## 3 Tratamento Terciário<sup>[3]</sup>

Num último processo pretende-se a remoção de poluentes específicos e/ou poluentes que não foram removidos no tratamento anterior (p.e. nutrientes ou organismos patogénicos). Para que este sistema final de desinfecção seja eficaz, tem que ser capaz de reduzir o número de unidades formadoras de colónias de *E.Coli* em cerca de 99,9% em 30 s de aplicação e também ser capaz de destruir ou inactivar um largo espectro de bactérias, cistos, vírus e algas. Assim sendo, existem vários tipos de desinfectantes sendo os principais o cloro e seus derivados, o ozono e a radiação ultravioleta (UV).

- Cloro e seus derivados: no seu estado gasoso é altamente tóxico, mas é o mais indicado para aplicação a grandes caudais de água. A sua forma líquida (hipoclorito de sódio ou de cálcio) usa-se para pequenos caudais. Este composto possui as vantagens de ser bastante económico, quando comparado com os restantes, de ter a capacidade de deixar quantidades residuais, o que permite uma desinfecção contínua ao longo do tempo e de ser de fácil aplicação. Contudo resíduos destes compostos podem dar origem a compostos organoclorados que são substâncias cancerígenas. A



reação de cloro livre com os chamados precursores (substâncias húmicas e fúlvicas) presentes na água podem dar origem a compostos como os trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos ou haloacetonitrilos.

- Ozono: apesar de ser um composto com excelentes propriedades como desinfectante visto que oxida completamente um grande número de contaminantes orgânicos, pode produzir subprodutos prejudiciais à saúde do ser humano (p.e. aldeídos), é um composto que apresenta um custo mais elevado que o anterior e devido à sua instabilidade não garante uma desinfecção contínua ao longo do tempo.
- Radiação UV: ao contrário do que acontece com os desinfectantes químicos, a radiação UV provoca a alteração do ADN dos microrganismos, ficando estes impossibilitados de desenvolver mecanismos de resistência. Assim sendo, o uso de radiação UV é extremamente eficaz na desinfecção de águas, bem como reduz odores, sabores e a formação de cloroaminas (Figura 2.2). Tem a desvantagem de ser um processo menos económico e não previne o crescimento microbológico após a sua aplicação.



Figura 2.2 – Equipamentos para desinfecção de águas: a) cloro gasoso<sup>[1]</sup>, b) geradores de ozono<sup>[1]</sup>, c) radiação UV<sup>[7]</sup>.

## 2.2. Descrição do processo de tratamento de águas na ETA de Lever

Do Complexo de Lever da empresa Águas do Douro e Paiva parte uma rede de condutas adutoras que se divide em dois sectores: Lever-Norte, que abastece os Municípios do Porto, Matosinhos, Maia, Valongo, Gondomar e parte de Paredes; e Lever-Sul, que abastece Vila Nova de Gaia, Espinho, Santa Maria da Feira, Oliveira de Azeméis, São João da Madeira, Ovar, Arouca e Vale de Cambra.

O processo de tratamento (Figura 2.3) inicia-se actualmente com a **captação** da água superficial e no sub-leito do rio, respectivamente com caudais de 200 000 e 100 000 m<sup>3</sup>/dia. A água superficial é encaminhada para um reservatório de água bruta, seguindo-se a passagem por um sistema de filtração sob pressão, deste processo resulta uma forte diminuição da turvação. A água subterrânea captada no sub-leito do



rio é filtrada naturalmente e por esse motivo apresenta uma elevada qualidade. O seu tratamento consiste essencialmente na desinfecção.

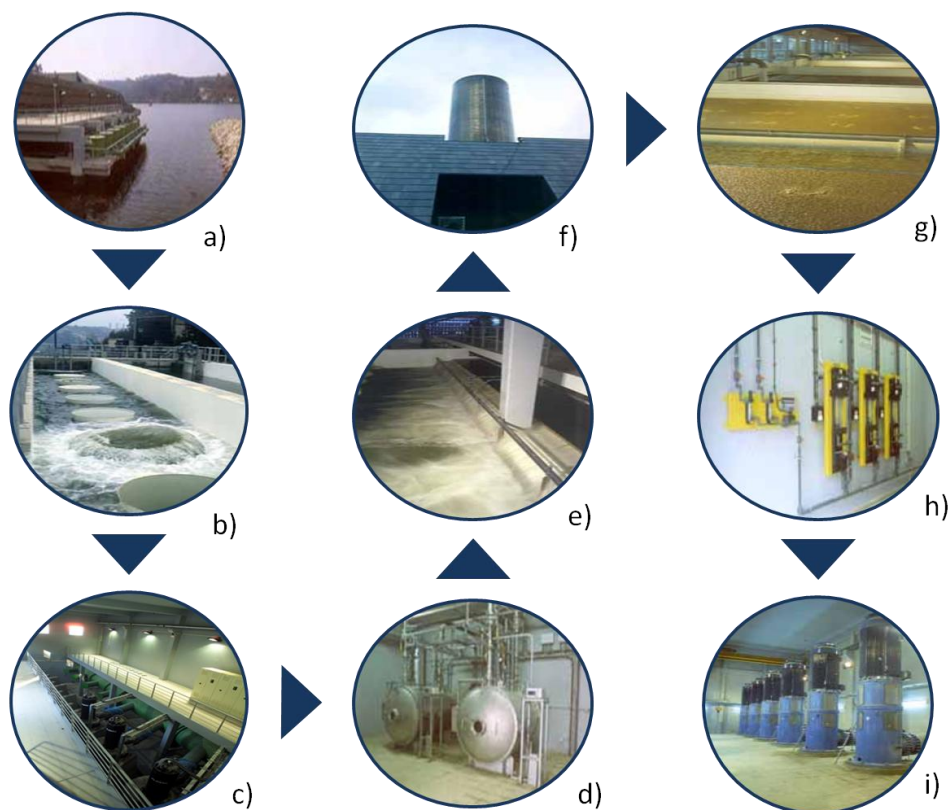


Figura 2.3 – Etapas do processo de tratamento de águas de consumo – a) Captação superficial, b) obra de entrada, c) bombagem para pré-filtração, d) pré-oxidação (geradores do ozono), e) coagulação/floculação e adição de carvão activado em pó, f) silo de carvão activado em pó, g) CoCoDAFF, h) doseamento de cloro e i) elevação para os reservatórios<sub>[1]</sub>.

A água captada superficialmente sofre uma pré-filtração e **pré-oxidação** com ozono levando à eliminação da matéria orgânica, de microrganismos e das algas existentes. Segue-se uma etapa de **coagulação/floculação** em que se faz a adição de um coagulante o sulfato de alumínio, e de um floculante (polielectrólito), o que permite a agregação das partículas em suspensão facilitando a separação destas nas etapas seguintes do processo<sub>[1]</sub>.

Se necessário, é também adicionado carvão activado em pó para a remoção de micropoluentes e para melhoria das características organolépticas da água.

As etapas seguintes, **flutuação** e **filtração**, são conjugadas numa única unidade graças ao processo *Counter Current Dissolved Air Flotation and Filtration* (CoCoDAFF). Para promover o arrastamento dos flocos formados na



coagulação/floculação, são introduzidas microbolhas de ar na unidade, de seguida a água clarificada é encaminhada directamente para um filtro, constituído por areia e antracite, onde as partículas sólidas mais pequenas são capturadas<sup>[1]</sup>.

Segue-se uma **desinfecção** final com cloro gasoso. Recorre-se a este desinfectante pela sua capacidade de deixar uma concentração residual garantindo-se assim a qualidade bacteriológica da água produzida, quer à saída da ETA, quer ao longo de toda a rede de distribuição<sup>[1]</sup>.

Após o tratamento a água é armazenada num reservatório, sendo depois elevada para os Reservatórios de Jovim, de Lagoa e de Seixo Alvo<sup>[1]</sup>.

As lamas resultantes do processo de tratamento são espessadas com adição de um floculante (polielectrólito) e desidratadas por centrifugação. As lamas tratadas contêm cerca de 15% de sólidos e são incorporadas como matéria-prima na indústria de cerâmica – fabrico de tijolos.



### 3. Estado da arte do fraccionamento de matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural é inofensiva para a saúde, mas apresenta o inconveniente de interferir com o processo de tratamento de água para consumo humano. Os elevados níveis de MON e o seu potencial para formar subprodutos (trihalometanos, cloraminas, etc) durante o tratamento de desinfecção, tem levantado grandes desafios a nível mundial devido às suas propriedades carcinogénicas e mutagénicas. Como este potencial de reactividade, varia consoante o tipo da MON, vários têm sido os processos de fraccionamento físico e químico, aplicados para a identificação destes componentes.

Neste sentido, foram já estudadas técnicas de fraccionamento como a sorção em resina DAX, a ultrafiltração e a cromatografia de exclusão de tamanho. Com os resultados obtidos através da pesquisa efectuada em várias fontes de água por todo o mundo, chegou-se à conclusão que as fracções hidrofóbicas e as com peso molecular aparente de 1-10 kDa são as que possuem maior potencial para formar subprodutos. Contudo é essencial o avanço em diferentes técnicas de fraccionamento em conjunto com técnicas espectroscópicas mais sensíveis, para caracterizar efectivamente a MON e otimizar os processos de tratamento de água<sub>[8]</sub>.

- Sorção em resinas DAX-8/DAX-4: esta técnica baseia-se principalmente nas características químicas da MON. Apesar dos avanços nos métodos analíticos, muitos deles não podem ser usados directamente em amostras de água visto a concentração de matéria orgânica ser muito baixa. Assim, nenhuma técnica é eficaz no isolamento da MON sendo que os métodos de isolamento são também métodos de fraccionamento. Estes permitem a análise da amostra original sem a necessidade de uma pré-concentração sendo maior a reprodutibilidade e a comparabilidade entre as amostras. Contudo as fracções isoladas podem não representar as propriedades químicas reais da mistura de MON, visto que no seu isolamento há a utilização de ácidos e bases fortes que alteram as suas características químicas. Além da distribuição de cada fracção, os métodos de armazenamento e mesmo o tipo de filtro, são factores que podem contribuir para variações no fraccionamento da MON<sub>[8]</sub>.
- Ultrafiltração/Cromatografia de exclusão de tamanho: tradicionalmente são usados filtros de diferentes porosidades para isolar a MON, contudo, independentemente do tamanho dos poros do filtro e das condições de



operação, a matéria orgânica particulada ( $>0,45 \mu\text{m}$ ), como o zooplâncton, algas e detritos de matéria orgânica, é geralmente uma pequena fracção da MON total em fontes de água potável ( $<17\%$ )<sup>[9]</sup>. A MON particulada é facilmente removida pelos processos de tratamento de águas convencionais, o que faz com que exista um baixo potencial para a formação de subprodutos de desinfecção. Porém estas partículas de matéria orgânica dos solos e células de algas, podem servir como uma reserva importante de precursores destes subprodutos, havendo assim a necessidade da sua pesquisa por parte das entidades de tratamento e abastecimento de água.

A utilização de métodos como a ultrafiltração ou a cromatografia de exclusão por tamanho, que são técnicas que têm como base o tamanho físico da MON, não utiliza ácidos nem bases, ao contrário do fraccionamento usando resinas DAX-8/DAX-4<sup>[9]</sup>.

Um outro parâmetro que tem também sido muito usado no controlo do tratamento de água é a absorção ultravioleta/visível (UV/VIS). Através desta técnica é também possível estimar as concentrações de carbono orgânico dissolvido e precursores de trihalometanos (THM). Selecciona-se 254 nm como comprimento de onda visto que a absorção da MON a 254 nm é normalmente suficiente para ser medida com fiabilidade. Em estudos de precursores de THM e caracterização da MON recorreram-se também a outros comprimentos de onda, como 260, 272 e 280 nm, visto que os espectros de UV/VIS possuem uma correlação positiva com as concentrações de carbono orgânico dissolvido. Nestes estudos, mostrou-se que a formação de THM está relacionada com o conteúdo fenólico, sendo que a ruptura do anel fenólico seria a principal etapa para a formação de THM. Contudo, nem todos os carbonos aromáticos têm o mesmo índice de reactividade para a formação de THM. Assim torna-se de particular interesse a determinação da absorvância específica no UV, vulgarmente designada por  $SUVA_{254\text{nm}}$  e que é definida como a absorvância a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido. Esta determinação deve ser realizada a pH entre 4 e 10 e deve-se proceder a uma diluição se a absorção for superior a  $0,900 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[9]</sup>.

Os avanços técnicos deste tipo de processos para a determinação e caracterização da MON principalmente em água doce, têm sido já alvo de várias discussões. O desafio está na caracterização da matéria orgânica a nível molecular. A presença de uma dada espécie química poderá dar informações específicas sobre os precursores da biodegradação da MON e das suas estruturas reactivas. Apesar dos custos



associados a estas técnicas serem demasiado elevados, os avanços contínuos em métodos alternativos apresentam já um grande potencial para uma caracterização a baixo custo.

Perceber a estrutura química dos componentes da MON e em especial a estrutura do azoto orgânico dissolvido, pode ser útil na concepção de novos processos de tratamento de águas potáveis, aperfeiçoando-os na remoção destes componentes, tendo em vista a sua capacidade de reagir com os agentes de desinfecção dando origem a produtos indesejáveis<sup>[3]</sup>.

Devido à sua estrutura complexa e variável, a MON tem sido estudada por técnicas espectroscópicas (absorção no IV, no UV e RMN do carbono 13). A utilização da técnica da pirólise associada à cromatografia gasosa com espectrometria de massa permitiu verificar que todos os fragmentos de decomposição térmica das amostras provêm dos biopolímeros constituintes da biomassa animal e vegetal: polissacarídeos (celulose, amido, ...), açúcares aminados (presentes nas paredes das bactérias e fungos), proteínas e substâncias polifenólicas (provenientes da decomposição de taninos e lenhinas)<sup>[2]</sup>.

O trabalho realizado ao longo deste projecto foi baseado no conceito de que a redução da MON antes da desinfecção, minimiza a formação de subprodutos, bem como reduz a quantidade residual de MON eliminando a possibilidade de voltar a haver o crescimento de microrganismos e a sua conseqüente proliferação pelo sistema de distribuição, já que a MON serve de substrato para o desenvolvimento de microrganismos.

O método seleccionado tem como vantagem a sua simplicidade relativamente às técnicas usadas e estudadas até agora. Assim determinou-se a concentração de quatro fracções de MON: ácidos muito hidrofóbicos (VHA), ácidos ligeiramente hidrofóbicos (SHA), hidrofílicos carregados (CHA) e hidrofílicos neutros (NEU). O processo baseou-se na sorção selectiva de cada um destes compostos por diferentes resinas de permuta iónica: DAX-8 (sorve o VHA), DAX-4 (sorve o SHA) e IRA-958 (sorve o CHA). Os compostos NEU não são sorvidos por nenhuma das resinas<sup>[9]</sup>. Na Tabela 3.1 pode consultar a que tipo de composto corresponde cada uma das fracções.

Tabela 3.1 – Compostos constituintes de cada fracção de VHA, SHA, CHA e NEU<sub>[10]</sub>.

Fracções	Classes de compostos orgânicos
<b>Fracções hidrofóbicas</b>	
Hidrofóbicos ácidos	Ácidos fúlvicos do solo, ácidos carboxílicos alifáticos (C5-C9), 1 a 2 anéis aromáticos de ácidos carboxílicos, 1 a 2 anéis fenólicos.
Hidrofóbicos neutros	Substâncias húmicas retidas pela resina DAX-8 em pH=7, que podem ser eluídas com HCl, 1 a 2 anéis aromáticos, excepto piridina e substâncias proteicas.
Hidrofóbicos básicos	Mistura de hidrocarbonetos, álcoois alifáticos (>C5), amidas, ésteres, cetonas, aldeídos, cadeias longas (>C9) de ácidos carboxílicos alifáticos e aminas, anéis aromáticos (>3) de ácidos carboxílicos e aminas.
<b>Fracções hidrofílicas</b>	
Hidrofílicos ácidos	Ácidos carboxílicos alifáticos (>C5), ácidos carboxílicos polifuncionais e misturas de vários hidroxíácidos.
Hidrofílicos neutros	Peptídeos, proteínas e substâncias proteicas anfotéricas que contêm aminoácidos alifáticos, açúcares aminados, aminas alifáticas (<C9) e piridina.
Hidrofílicos básicos	Aminas alifáticas de cadeia curta, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, aminas alifáticas (<C5), álcoois polifuncionais, açúcares, amidas cíclicas, polissacarídeos.

A resina DAX-8 tem sido amplamente utilizada na caracterização e isolamento de MON em águas, havendo por isso vários trabalhos de investigação que se centram nas vantagens e limitações do uso desta resina para este propósito.

Com o objectivo de estudar a qualidade das fracções resultantes e de avaliar a estabilidade da MON nessas mesmas fracções, Gadmar *et al.*<sub>[11]</sub>, executaram o fraccionamento de diferentes amostras de MON, sendo o principal alvo de estudo a influência da concentração de MON na eficiência de sorção pela resina; tendo concluído que a capacidade de sorção da resina é dependente da concentração de MON não sendo constante durante o processo, o que influencia o fraccionamento da matéria (hidrofóbica e hidrofílica). Há ainda a possibilidade da alteração da estrutura da resina o que naturalmente irá influenciar a interpretação dos resultados<sub>[11]</sub>.



## 4. Descrição Experimental

### 4.1. Reagentes e Material

Os reagentes utilizados foram:

- Hidrogenoftalato de Potássio – Riedel-deHaën p.a. (pureza analítica);
- Metanol – Sigma-Aldrich, p.a.;
- Acetonitrilo – Lichrosolv,  $\geq 99,9\%$ ;
- Ácido Clorídrico – Carlo Erba Reagents, 37%;
- Hidróxido de Sódio – Pronolab;
- Resina DAX-8 – Supelco Analytical;
- Resina DAX-4 – Supelco Analytical;
- Resina IRA-958 – Fluka Analytical.

O material utilizado foi:

- Material corrente de laboratório: gobelés, provetas, frascos de armazenamento, espátulas, pipetas de Pasteur, etc...;
- Tubos de vidro (viais) de 40 mL adequados ao amostrador automático de COT;
- Tubos Tygon 2,79 I.D., utilizados na bomba peristáltica;
- Filtros de nylon (PALL – Pall Corporation, 0,45  $\mu\text{m}$ , 47 mm), utilizados na filtração das amostras iniciais;
- Cuvetes de quartzo para leitura no espectrofotômetro.

### 4.2. Instalação experimental e equipamentos

#### 4.2.1. Instalação experimental

Na Figura 4.1 é possível ver uma imagem da instalação experimental. Identificada com o número 1, encontra-se a primeira coluna com a resina DAX-8 (sorção de VHA), de seguida com o número 2 a coluna com a resina DAX-4 (sorção de SHA) e finalmente com o número 3, a última coluna com a resina IRA-958 (sorção de CHA). Os compostos NEU, não sofrem sorção por nenhuma destas resinas. A amostra é aspirada a partir do gobelé identificado com o número 4 sendo posteriormente recolhida no gobelé identificado com o número 5. Cada uma das colunas de vidro de borosilicato (Omnifit) tem um comprimento de 15 cm e um diâmetro de 2,5 cm.

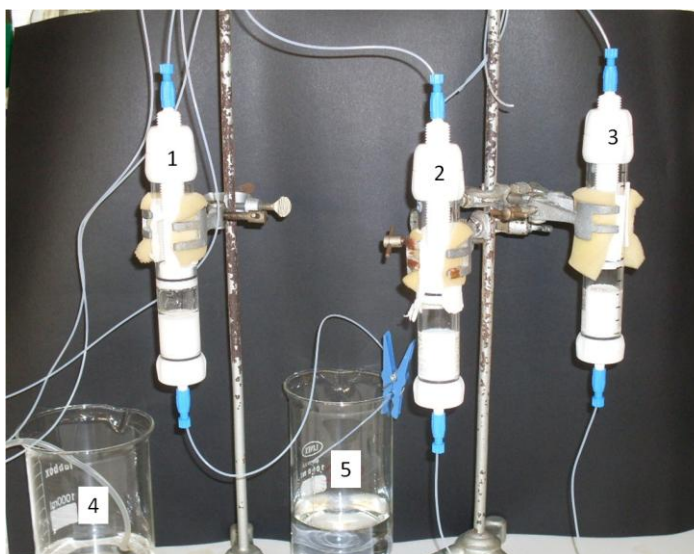







Figura 4.1 – Imagem da instalação experimental.

#### 4.2.2. Equipamentos

Na Tabela 4.1, apresentam-se os equipamentos utilizados no trabalho experimental desenvolvido.

Tabela 4.1 – Marcas, modelos e imagens dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca/Modelo	Imagem
Agitador automático	Magnetic Stirrer-SBS	
Bomba de vácuo	KNFlab - laboport	
Medidor de pH	Multi parameter analyser – Consort C852	
Bomba peristáltica	Gilson minipuls 3	
Espectrofotômetro UV-260	Shimadzu UV-VIS Reccording	



Analizador de COT	Shimadzu TOC-V CPH	
Amostrador automático	Shimadzu ASI-V	

Como todas as amostras iniciais foram filtradas antes da sua passagem na coluna estamos perante a análise de carbono orgânico dissolvido (COD). Esta análise, foi efectuada pela empresa Águas do Douro e Paiva (AdDP) que baseia os seus procedimentos para a determinação deste parâmetro, na norma EN 1484:1997 e no SMEWW 5310 B – 21ª Edição<sub>[12]</sub>. O analisador de COT tem acoplado um amostrador automático que permite a análise em automático das amostras (sem intervenção do técnico), após a programação do mesmo, de acordo com os seguintes parâmetros:

#### Parâmetros do COT:

- Temperatura da câmara de combustão = 680°C;
- Auto regeneração da solução de carbono inorgânico;

#### Parâmetros do amostrador automático (ASI):

- Tamanho do vial – 40 mL;
- Nº de lavagens da agulha (água): 2;
- Nº de lavagens da linha de fluxo (água): 2;

#### Parâmetros do método:

- Unidades – mg/L;
- Nº de injeções – 3/5;
- Nº de lavagens – 2;
- Desvio padrão máximo – 0,1000;
- Coeficiente de variação máximo – 2,00%;
- Adição de ácido – 1,5%;
- Tempo de borbulhamento – 01:30 minutos;
- Auto diluição – 1;
- Volume de injeção - 50µL;
- Gama de concentração esperada – 10,00.

#### Parâmetros da leitura do pico:

- Accionar os parâmetros pré-definidos;
- Tempo de espera permitido para início – 00:00 minutos;
- Tempo total de integração – 04:50 minutos.



### 4.3. Procedimento experimental

Os baixos teores de matéria orgânica nas águas analisadas neste trabalho, obrigaram a um grande rigor na limpeza de todo o material e a uma grande exigência na qualidade de água desionizada usada ao longo do trabalho. Assim, antes de se começar o trabalho experimental, começou-se por averiguar qual seria a melhor forma de se proceder à limpeza da instalação e do equipamento a ser utilizado (Anexo I). Após determinação do melhor método, passou-se então para o trabalho experimental, que pode ser dividido em 4 etapas fundamentais: a limpeza da instalação e de todo o material, o condicionamento das resinas, a operação das colunas e o armazenamento das amostras para a sua posterior análise de COD.

#### 1ª Etapa – Limpeza da instalação e material

1. Procedeu-se à limpeza de toda a instalação e equipamento a ser utilizado no trabalho experimental. Na limpeza da instalação, foram utilizados 500 mL de HCl 10% (v/v) e posteriormente o mesmo volume de água desionizada. Verificou-se o pH no final, se ainda estivesse ácido deixava-se passar mais quantidade de água desionizada até o pH estabilizar num valor próximo do da água desionizada.
2. Filtrou-se água desionizada (500 mL) para a limpeza do filtro com o auxílio de uma bomba de vácuo.
3. Procedeu-se à filtração de 500 mL de cada amostra, (Figura 4.2), e de seguida acidificou-se a mesma até  $\text{pH} < 2$ .
4. Obteve-se uma amostra filtrada (referida como 0).

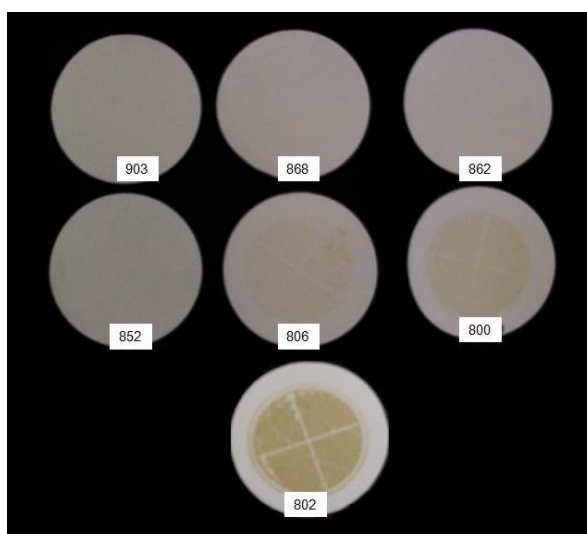


Figura 4.2 – Filtros usados na filtração das amostras de cada um dos pontos de amostragem.



## 2ª Etapa – Condicionamento das resinas

De acordo com as instruções do fabricante, para as resinas DAX-8 e DAX-4 seguiu-se o procedimento abaixo descrito para o seu condicionamento (Anexo II).

1. Adicionou-se metanol suficiente de modo a cobrir a massa de resina com uma altura de 2,5 cm.
2. Agitou-se a resina aproximadamente 1 min para assegurar uma mistura completa e deixou-se repousar 15 min.
3. Com cuidado, decantou-se a maioria do metanol e substituiu-se por água desionizada. Agitou-se a mistura e deixou-se repousar por 5-10 min.
4. Executaram-se novas lavagens da resina, cada uma com 500 mL de água desionizada, até se atingir os 1500 mL.
5. Deixou-se em repouso de um dia para o outro e lavou-se no dia de utilização com mais 1500 mL, perfazendo-se um total de 3000 mL de água desionizada utilizada na lavagem de cada resina.
6. Foram retiradas amostras da última água de lavagem da resina para análise de COD.

O condicionamento da resina IRA-958 foi feito do mesmo modo que para as resinas DAX-8 e DAX-4, com exceção da etapa 3, em que o condicionamento com metanol foi seguido de um condicionamento posterior com o mesmo volume de acetonitrilo, de acordo com o sugerido por Chow *et al.*<sup>[9]</sup>.

## 3ª Etapa – Operação das colunas

1. Procedeu-se ao enchimento da primeira coluna com aproximadamente 15 mL de resina.
2. Passou-se cada amostra de 500 mL, acidificada a pH 2 com HCl 10% (v/v), pela coluna a um caudal de 3 mL/min;
3. Descartaram-se os primeiros 30 mL e procedeu-se à recolha do restante volume para um gobelé.
4. Retiraram-se amostras (em duplicado) do volume que percolou na coluna (referidas como 1 e 2) e procedeu-se à sua acidificação até um pH<2 com HCl concentrado. Estas amostras foram colocadas nos vials adaptados ao amostrador automático, enchendo-as por completo, de forma a que ficassem isentas de ar.
5. Repetiu-se este processo para as restantes duas colunas, contendo respectivamente as resinas DAX-4 e IRA-958. Antes das amostras percolarem esta última coluna o



pH era ajustado a 8, usando NaOH. Foram retiradas igualmente amostras em duplicado (respectivamente referidas como 3, 4 e 5, 6). O volume de amostra que passa em cada coluna é sempre inferior ao da coluna anterior.

Na Figura 4.3. apresenta-se um diagrama do procedimento experimental.

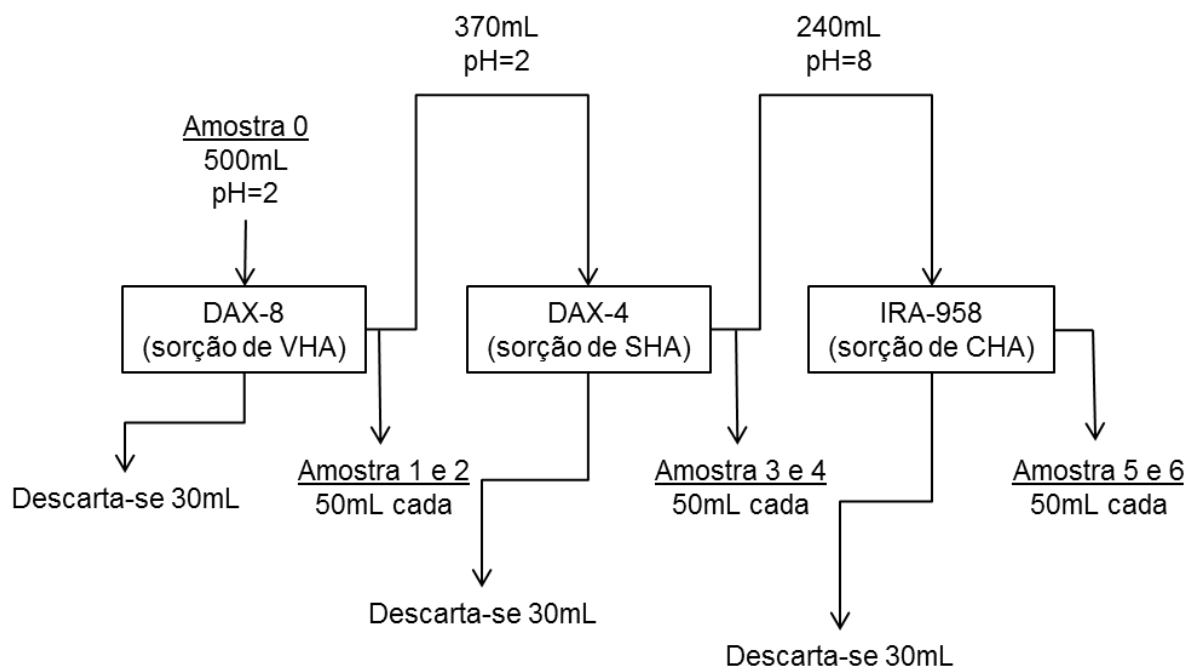


Figura 4.3 – Esquema ilustrativo do trabalho experimental.

Os duplicados das amostras permitiriam a sua leitura em duas curvas de calibração diferentes, uma na gama de 0,5-10 e outra na gama de 0,1-1 mg C/L, ou em alternativa repetir a análise se houvesse necessidade. Sendo que em todas as situações foi utilizada apenas a primeira. Nestas condições de operação do equipamento o limite de detecção era de 0,15 mg C/L e o de quantificação de 0,50 mg C/L.

No final toda a instalação e equipamento foram limpos, tal como descrito no ponto 1 da 1ª etapa, e guardaram-se as resinas em água desionizada para permitir posterior regeneração.

#### 4ª Etapa – Armazenamento das amostras

1. Logo que recolhidas, as amostras eram acidificadas com HCl concentrado de forma a preservar a MON existente. Refrigeraram-se todas as amostras obtidas a 4°C (Figura 4.4) até se obter um conjunto de amostras suficientes para encher o amostrador automático do equipamento medidor de COT.
2. As amostras eram enviadas para análise do COD.



Figura 4.4 – Amostras retiradas durante o processamento do ponto de amostragem PA862 do ensaio de 16/08/2010.

#### 4.4. Amostragem

Ao longo de todo o tratamento existem diversos pontos de amostragem bem como leituras automáticas de diversos parâmetros que permitem que a monitorização do processo de tratamento da ETA de Lever e o controlo de qualidade da água sejam realizados. Destes foram recolhidas amostras em sete pontos seleccionados, como se mostra na Tabela 4.2. A amostragem foi feita de acordo com a recomendação ERSAR nº 03/2010 (que substituiu a recomendação IRAR nº 08/2005) relativa ao procedimento para colheita de amostras de água para consumo humano em sistemas de abastecimento<sup>[13]</sup>.

As amostras foram recolhidas em frascos de plástico e transportadas com refrigeração (em malas térmicas com acumuladores), sendo congeladas no prazo de 2 a 3 h à temperatura de -20°C.

Na Figura 4.5. apresenta-se um esquema da sequência das amostras retiradas ao longo do tratamento. Esta informação é complementada com o esquema de tratamento da ETA de Lever com a indicação dos pontos de recolha de cada uma das amostras, que se apresenta na Figura 4.6<sup>[1]</sup>.



Tabela 4.2 – Pontos de amostragem ao longo do processo de tratamento de águas de consumo seleccionados para este trabalho.

Amostras	Descrição
903	Amostra de água bruta - captação no sub-leito do Rio Douro (Poço Lever Montante)
868	Amostra de água 862 após cloragem
862	Mistura da água de saída de todos os filtros com a água do PA903
852	Amostra de água de saída de um filtro após processo CoCoDAFF (coagulação + flutuação + filtração)
806	Amostra de água após ozonização
800	Amostra de água pré-filtrada, após remoção de sólidos em suspensão
802	Amostra de água bruta - captação superficial

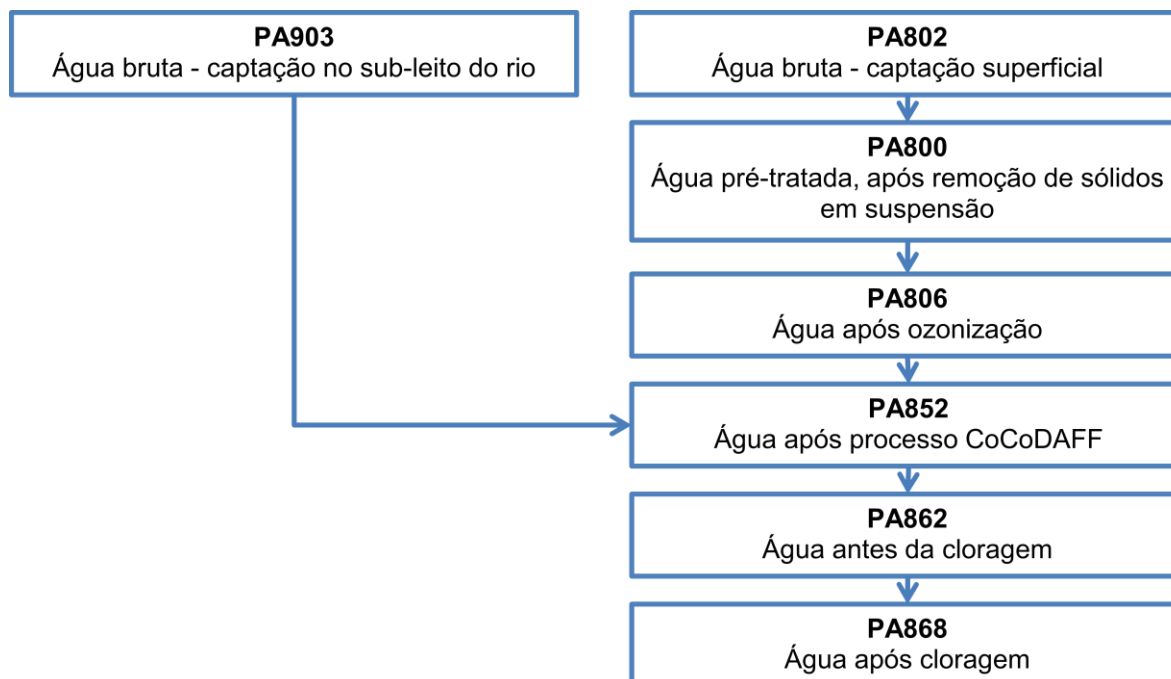


Figura 4.5 – Sequência das amostras retiradas ao longo do tratamento.

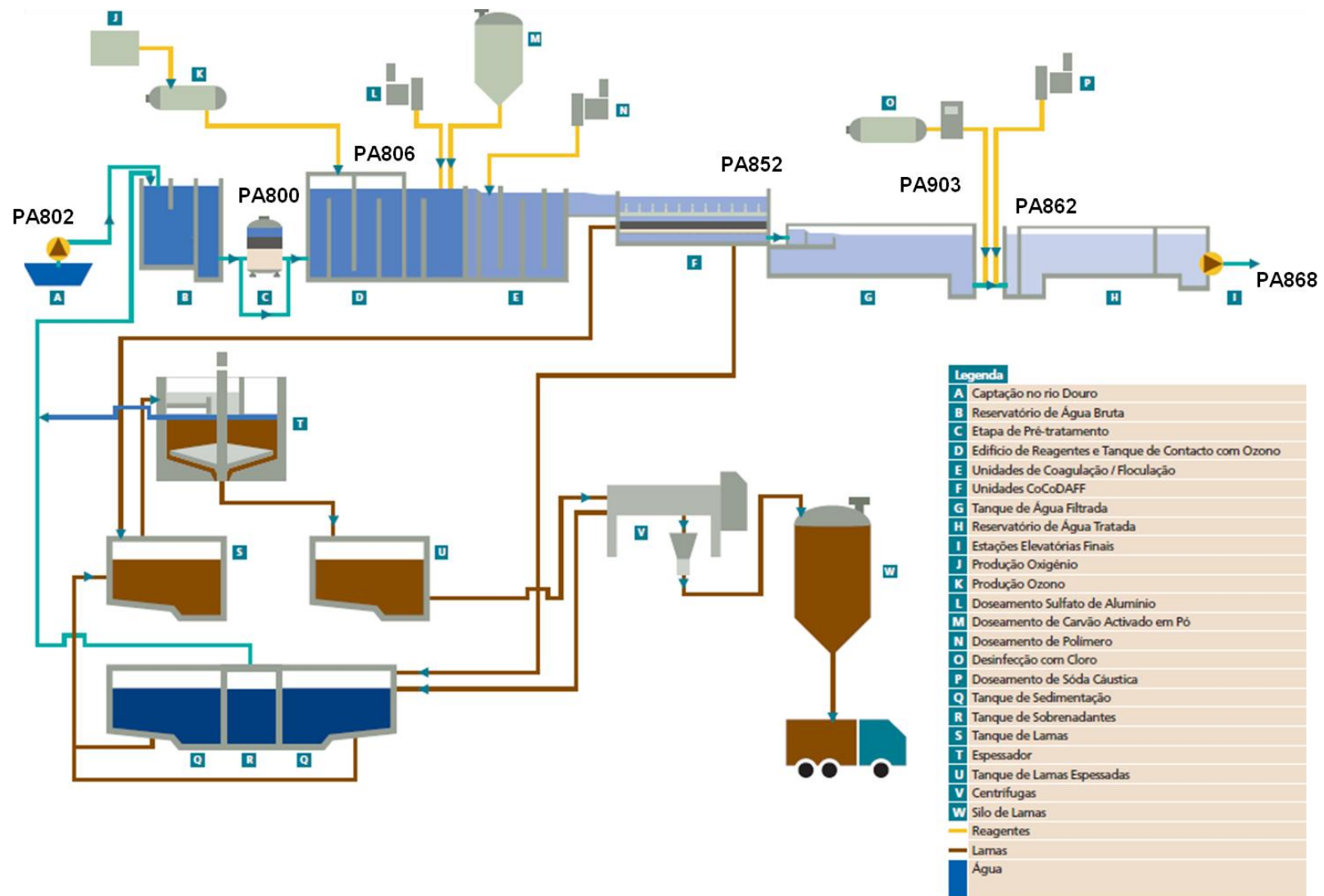
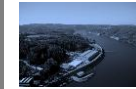


Figura 4.6 – Esquema do processo de tratamento da ETA de Lever.



## 5. Resultados e Discussão

O facto de se tratar de amostras de águas faz com que os valores de COD previstos neste trabalho sejam baixos e portanto a mínima contaminação seja um factor limitativo. Assim, a instalação foi sujeita a testes de lavagem de forma a eliminar qualquer contaminação e concluiu-se que, era necessário recorrer a lavagens com HCl 10% (v/v) e água desionizada antes de proceder a um ensaio, para que não ocorresse contaminação da amostra nem por parte da instalação nem por parte do restante equipamento utilizado, seja ele: gobelés, provetas, pipetas etc. Os resultados comparativos dos diferentes tipos de lavagem podem ser consultados no Anexo I.

Simultaneamente foram testados filtros com diferentes composições químicas para serem utilizados na filtração das amostras sem introduzir nem retirar contaminação orgânica nomeadamente, fibra de vidro, nitrato de celulose e nylon. Também foram testadas diferentes formas de lavagem. A selecção dos filtros assim como do processo de lavagem demorou alguns meses até se chegar à conclusão que os filtros de nylon seriam os mais adequados, como é possível verificar no Anexo I.

Foram realizados ainda alguns estudos de cinética de sorção das resinas, mas que foram um pouco inconclusivos como se pode observar no Anexo III.

O processo de fraccionamento da matéria orgânica seleccionado teve por base o trabalho realizado por *Chow et al.*<sup>[9]</sup>. Este iniciava-se com a filtração da amostra e a sua acidificação a  $\text{pH} < 2$ . Posteriormente, a amostra passava pela coluna empacotada com a resina DAX-8, onde era sorvida a fracção VHA. O efluente desta, passava então numa segunda coluna empacotada com a resina DAX-4, onde era sorvida a fracção SHA. Finalmente, ao efluente desta, era ajustado o  $\text{pH} > 8$  para então passar numa última coluna empacotada com a resina IRA-958 onde ficava sorvida a fracção CHA. A fracção NEU não fica retida em nenhuma das resinas sendo que o seu valor corresponde ao do efluente final da última coluna<sup>[9]</sup>.

As concentrações das primeiras três fracções foram determinadas a partir da subtracção do valor do carbono orgânico dissolvido do efluente ao valor do carbono orgânico dissolvido do afluente de cada uma das colunas. Enquanto a última fracção corresponde ao valor directo de carbono orgânico dissolvido do efluente da última coluna. O processo de fraccionamento da MON escolhido, apesar de ser considerado um dos mais rápidos, demora pelo menos 1 dia por amostra e demonstrou ter algumas limitações que serão discutidas ao longo deste capítulo.

Os resultados obtidos serão apresentados cronologicamente e serão discutidos à medida que são mostrados para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido.



Depois, será feita uma análise do fraccionamento da matéria orgânica por ponto de amostragem e da média das diferentes fracções obtidas. Finalmente apresenta-se uma análise dos valores dos  $TSUVA_{254nm}$  e respectiva comparação com os valores históricos.

Todos os resultados são apresentados por ordem decrescente de “pureza” das amostras, correspondente a uma quantidade crescente de matéria orgânica, isto é, apresentam-se em primeiro lugar os resultados referentes às amostras de água captadas no sub-leito do rio (PA903), seguem-se os da amostra de água no fim do tratamento (PA868), amostras de água antes da etapa de cloragem (PA862), amostras de água superficial após processo CoCoDAFF (PA852), amostras após ozonização (PA806) e só no final a amostra de água captada superficialmente no rio (PA802).

### 5.1. Campanha de 28/06/2010

Os resultados experimentais da campanha de amostragem realizada em 28 de Junho de 2010 apresentam-se na Tabela A.4 do Anexo IV e graficamente na Figura 5.1. Quando se analisaram as primeiras 5 amostras obtidas, referentes aos pontos de amostragem 903, 868, 862, 852 e 806, verificou-se que a concentração de COD sofreu um aumento, após passagem pelas colunas, em relação ao valor da amostra 0, sendo que os valores esperados seriam sempre abaixo deste.

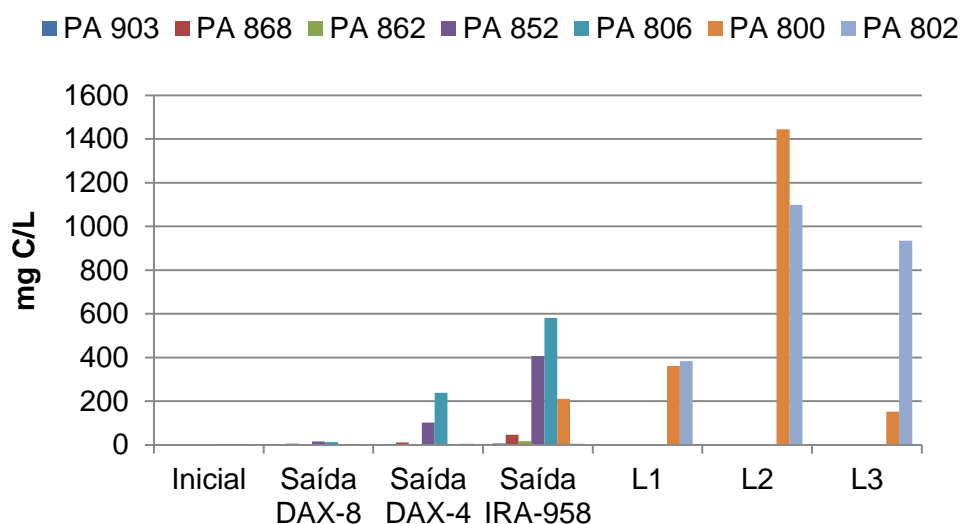


Figura 5.1 – Resultados obtidos de valores de COD para a campanha de 28/06/2010, relativas às amostras inicial, saídas das colunas e respectivas águas de lavagem das resinas.



Como o aumento de COD foi verificado após contacto com as resinas, optou-se por retirar também amostras das suas águas de lavagem de forma a poder identificar a proveniência desta contaminação. Nesta campanha, este procedimento apenas foi aplicado aos pontos de amostragem 800 e 802. Correspondendo assim L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> e L<sub>3</sub> às águas de lavagem da resina DAX-8, DAX-4 e IRA-958, respectivamente.

É assim visível através da mesma figura, que as resinas são em grande parte responsáveis pelo aumento da concentração de COD nas amostras, visto que o seu condicionamento é efectuado com metanol e acetonitrilo e inicialmente utilizava-se apenas um volume de 50 mL de água desionizada na lavagem final.

Deste modo recorreu-se a um segundo método para o condicionamento das resinas, utilizando um volume de água de lavagem muito superior (1,5 L), e que é possível consultar no Anexo II.

De referir que a elevada contaminação identificada nas águas de lavagem não corresponde a valores elevados de contaminação no processamento das amostras. De qualquer forma esta campanha não foi considerada na análise posterior de resultados.

### 5.2. Campanha de 12/07/2010

Na campanha de amostragem de 12 de Julho de 2010, admitiu-se ainda que a água desionizada poderia ser também uma fonte de contaminação e procedeu-se igualmente à sua análise. O que não se confirmou, como se mostra na Figura 5.2, e na Tabela A.4 do Anexo IV, já que os valores são bastante baixos quando comparados com os restantes.

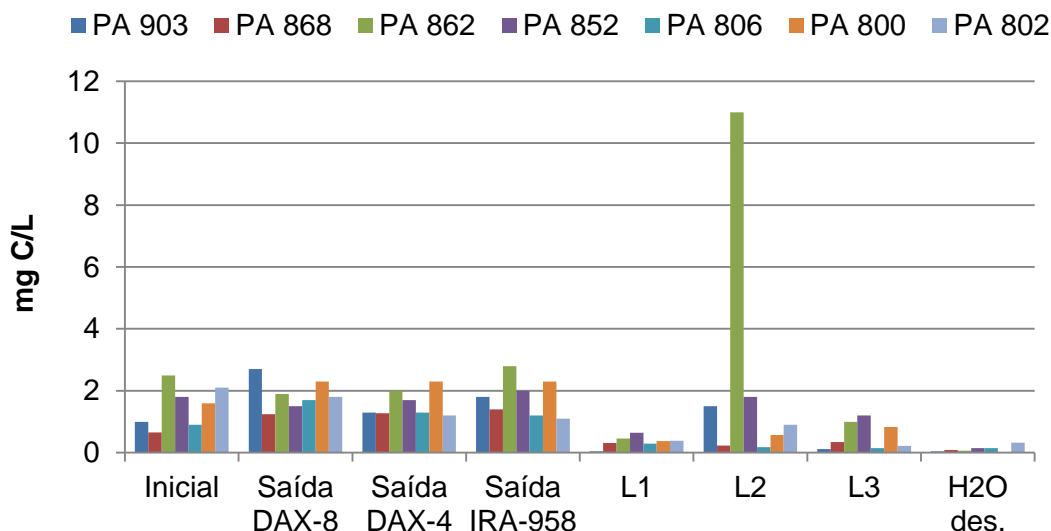


Figura 5.2 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 12/07/2010.



Como se verifica pelos resultados experimentais dessa campanha (Figura 5.2), apesar de se continuar a obter contaminações por parte das resinas como se pode verificar no teor de COD na água de lavagem L2, correspondente à amostra PA 862, verifica-se que as concentrações obtidas são bastante mais baixas quando comparadas com a anterior campanha. De facto a concentração de COD à saída de DAX-4, não parece ter sido influenciada pela possível contaminação.

Procedeu-se então a um terceiro método para o condicionamento das resinas, que é possível consultar no Anexo II. Neste novo processo, alterou-se o factor tempo, ou seja, colocou-se a hipótese de ser necessário as resinas ficarem em água desionizada mais tempo do que o que tinha sido estipulado nas lavagens anteriores.

### 5.3. Campanha de 20/07/2010

Após pôr em prática o novo método de condicionamento das resinas realizou-se a campanha de 20 de Julho de 2010 e obtiveram-se os resultados da Figura 5.3.

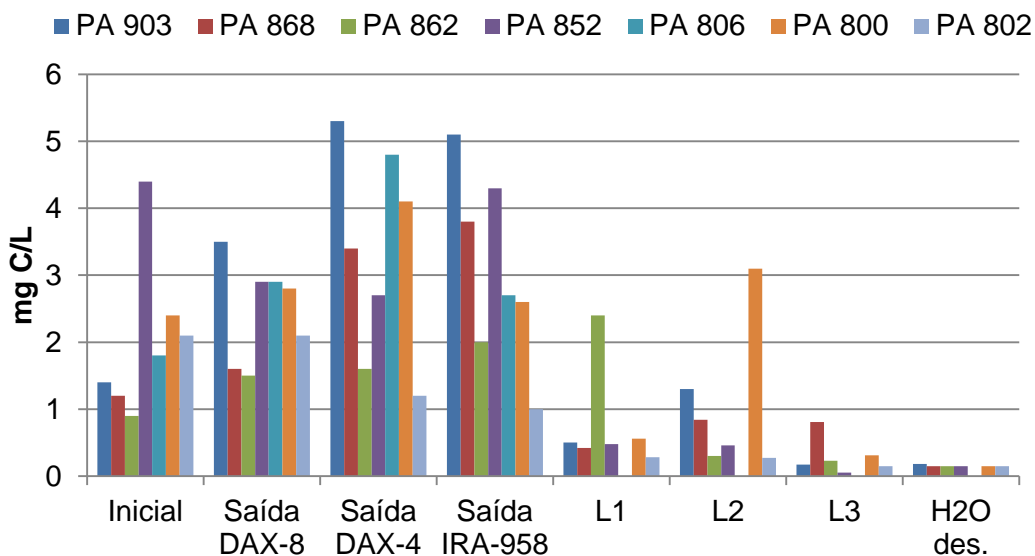


Figura 5.3 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 20/07/2010.

Observa-se que houve um decréscimo do valor de COD ao nível das águas de lavagem, contudo ao nível das amostras recolhidas, verifica-se que em termos gerais houve um aumento desse valor.

Verifica-se de facto que os valores de COD relativos à concentração à saída das colunas são muitas vezes superiores às correspondentes concentrações iniciais, pois ocorreu contaminação por parte das resinas.



Como ainda se verificavam alguns valores que não eram os esperados, isto é, valores elevados de COD de águas de lavagem das resinas especialmente nas resinas DAX-4 e DAX-8 antes de passar as amostras de PA 862 e de PA 800, resolveu-se então colocar as resinas em contacto apenas com água para apurar se não seriam as próprias resinas que já viriam impregnadas com matéria orgânica. Lavaram-se então as resinas com água desionizada, sem qualquer condicionamento, e os resultados dessas análises, podem ser consultadas na Tabela 5.1, e revelam que, como se suspeitou, além da contribuição das soluções de condicionamento também as próprias resinas contaminam as amostras.

Tabela 5.1 – Valores de COD para lavagem das resinas com 50 mL de água desionizada sem condicionamento prévio.

Águas de lavagem	COD (mg C/L)
L1	3,457
L2	2,380
L3	0,4750

#### 5.4. Campanha de 16/08/2010

Após o aperfeiçoamento do último método de condicionamento realizou-se a campanha de amostragem de 16 de Agosto, cujos resultados se apresentam na Figura 5.4. Em termos gerais os valores obtidos, começam a aproximar-se dos valores espectáveis. Sendo de referir que neste ensaio, apenas os pontos de amostragem 862 e 806 saem dos valores aceitáveis, apresentando ainda concentrações de COD elevadas.

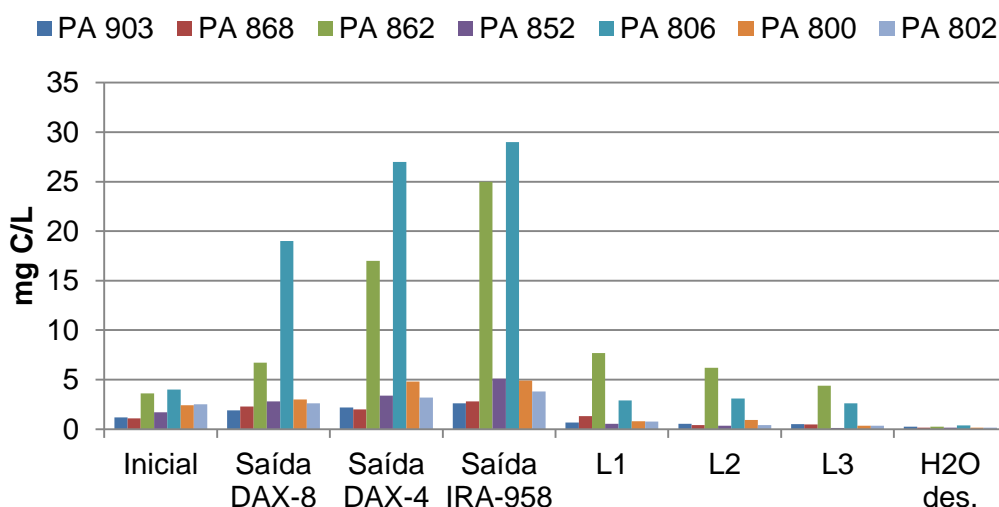


Figura 5.4 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 16/08/2010.



### 5.5. Campanha de 13/09/2010

Nesta nova campanha, apesar de se manter a forma de condicionamento da anterior campanha, testou-se novamente a lavagem das resinas apenas com água desionizada, contudo desta vez utilizou-se um volume total de 3000 mL, obtendo-se os resultados da Tabela 5.2.

Como se verifica, mesmo depois das lavagens das resinas, residem ainda quantidades de COD consideráveis, para os valores que eram esperados.

Tabela 5.2 – Valores de COD para lavagem das resinas com 3000 mL de água desionizada.

Águas de lavagem	COD (mg C/L)
L1	0,24
L2	0,83
L3	0,44

Simultaneamente procedeu-se à análise de mais uma campanha, cujos resultados se apresentam na Figura 5.5

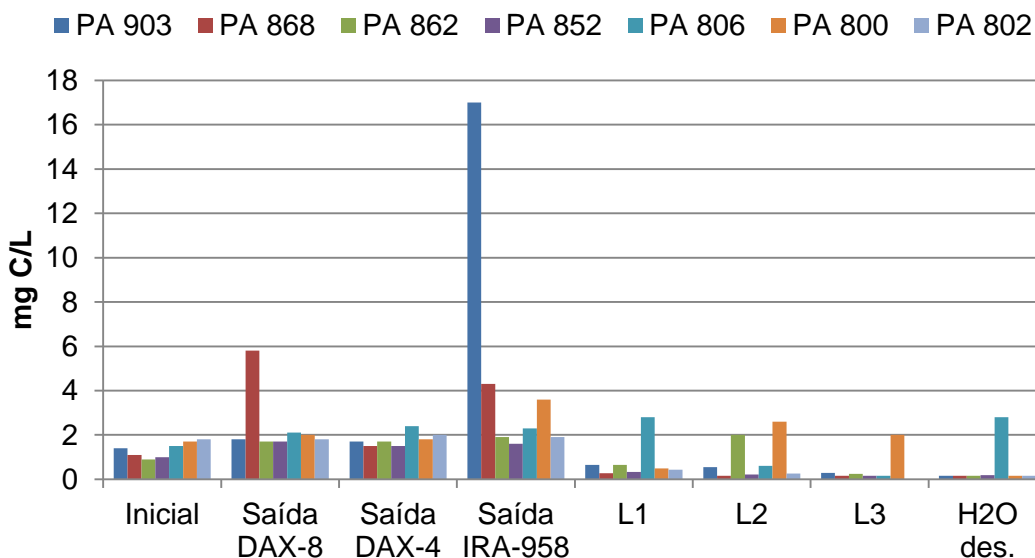


Figura 5.5 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 13/09/2010.

Comparando com a campanha anterior, verifica-se que os teores de COD dos pontos de amostragem 862 e 806 (que correspondem respectivamente à amostra de água após filtração e após ozonização) sofreram um significativo decréscimo em todos os componentes de COD, havendo apenas dois valores, relativos aos pontos de



amostragem 903 e 868 (respectivamente amostras de água bruta captada no sub-leito do rio e após cloração), que saem dos valores aceitáveis.

As possíveis contaminações das amostras 800, 806 e 862, não parecem ser significativas apesar da concentração ainda elevada de COD verificada nas águas de lavagem das resinas e na água desionizada.

### 5.6. Campanha de 27/09/2010

Como o objectivo deste trabalho era também fazer uma avaliação sazonal das fracções de MON, procedeu-se então a mais uma campanha, cujos resultados se encontram na Figura 5.6.

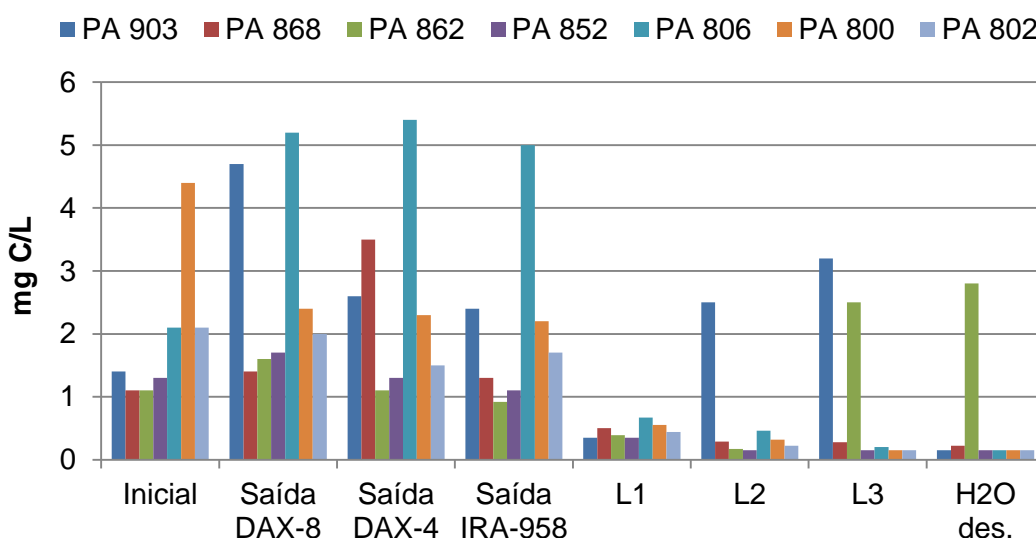


Figura 5.6 – Resultados obtidos de COD para a campanha de 27/09/2010.

Nesta campanha verifica-se que a própria água desionizada utilizada nas lavagens das resinas, especialmente correspondente à amostra do ponto 862 (água após filtração), teria um valor elevado de COD, no entanto esta contaminação não parece significativa.

O mesmo ocorreu nas águas de lavagem das resinas DAX-4 e IRA-958 referentes à amostra do ponto 903 (água bruta captada no sub-leito do rio), o que se reflectiu numa contaminação significativa desta amostra. Foram identificados valores anormalmente elevados de COD nos pontos de amostragem 800, 806 e 868, o que indica contaminação, mas que não parece ser proveniente das resinas.



### 5.7. Campanha de 18/10/2010

A última campanha deste trabalho realizou-se em pleno Outono com uma precipitação total mensal de 150 mm, na região do grande Porto. Nos meses anteriores ocorreu pouca precipitação, 4, 2 e 10 mm respectivamente nos meses de Julho, Agosto e Setembro<sup>[14]</sup>.

Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 5.7 e expõem mais uma vez alguns valores elevados de COD nas águas de lavagem das resinas correspondentes ao processamento das amostras 862 e 802 com a resina DAX-8, 800 com a resina DAX-4 e 903 com a IRA-958, que evidenciam contaminação significativa. A possível contaminação da água desionizada utilizada no processamento do ponto de amostragem 852 parece ser pontual (recipiente da amostra ou manuseamento), já que não se reflecte nos valores de COD desta amostra.

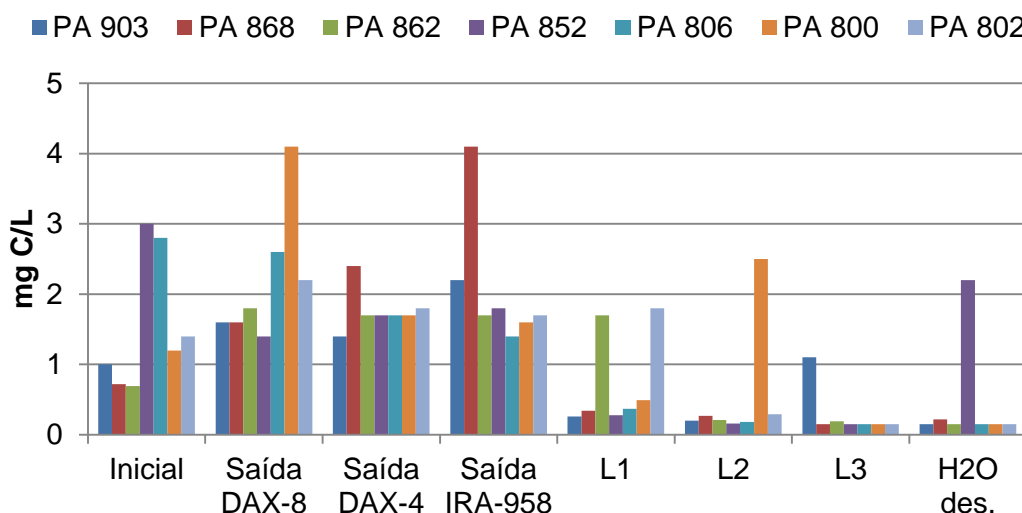


Figura 5.7 - Resultados obtidos de COD para a campanha de 18/10/2010.

### 5.8. Fraccionamento da MON

Com os resultados obtidos experimentalmente, passou-se então ao cálculo de cada uma das fracções de MON. Neste sentido pode-se consultar o Anexo IV, onde é especificado o método de cálculo usado para a determinação de cada uma das fracções sorvidas em cada uma das resinas, bem como da fracção NEU que não foi sorvida por nenhuma delas.

Nas figuras representadas no ponto seguinte deste subcapítulo, a campanha de 28 de Junho, foi propositadamente rejeitada, visto apresentar valores inaceitáveis.



### 5.8.1. Evolução das fracções VHA, SHA, CHA e NEU

Para uma melhor percepção dos resultados obtidos, que podem ser consultados na Tabela A.4 do Anexo IV, colocou-se os mesmos sob a forma de gráficos, que serão apresentados de seguida. Da Figura 5.8 à Figura 5.14, pode-se visualizar a distribuição de cada uma das fracções, por campanha para cada ponto de amostragem.

As figuras estão organizadas por ordem decrescente de “pureza” das amostras iniciais recolhidas (amostras com a referência 0), ou seja, da que possui menor quantidade de matéria orgânica (Figura 5.8 - ponto de amostragem 903 – água captada no sub-leito do rio) para a que possui maior quantidade de matéria orgânica (Figura 5.14 - ponto de amostragem 802 – água captada superficialmente no rio). Ao analisar todas as figuras, verifica-se que a ocorrência de valores negativos ou de COD acima dos valores esperados, situações que vão sendo menos frequentes desde as figuras referentes aos pontos de amostragem 903 e 868 até ao 802. Esta observação sugere-nos que possivelmente as resinas contêm uma quantidade vestigial de matéria orgânica. Logo, em presença de concentrações baixas de matéria orgânica as resinas libertam a que têm sorvida para a amostra, enquanto na situação inversa, as resinas sorvem a matéria orgânica, daí o facto de se obterem resultados mais credíveis nos pontos de amostragem que possuem maiores concentrações.

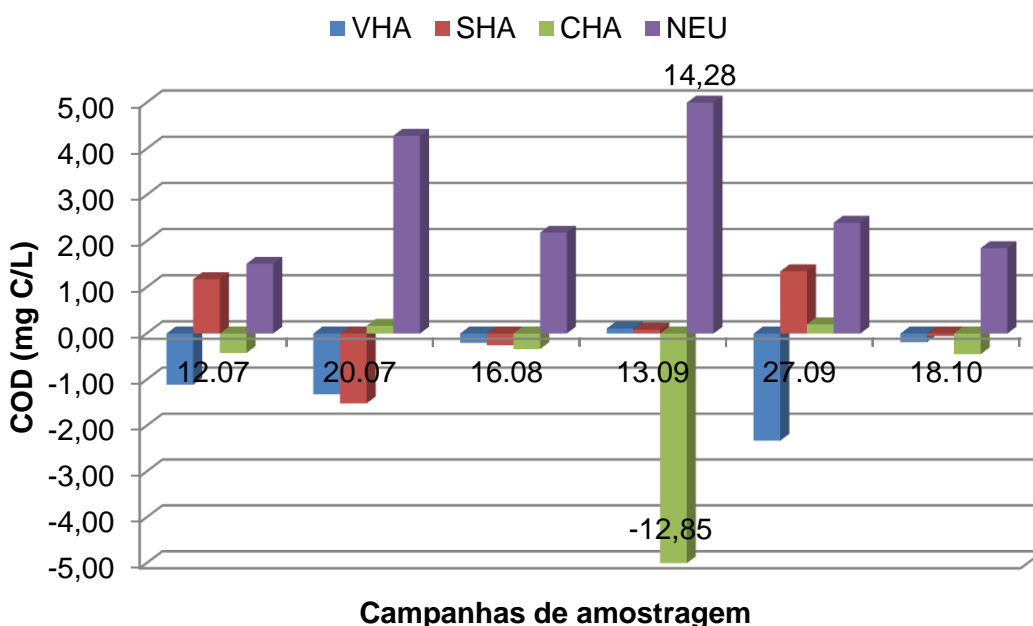


Figura 5.8 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA903.



Como os valores dos vários componentes do COD são obtidos por subtração dos valores anteriores quando há adição de matéria orgânica por parte das resinas, da água ou dos solventes de condicionamento obtêm-se valores negativos destes componentes. Na Figura 5.8 verifica-se essa situação para todas das fracções de VHA para todas as campanhas, excepto para a campanha de 13.09, para as fracções de SHA, para as campanhas de 20.07 e 16.08 e para as fracções de CHA nas campanhas de 12.07, 16.08, 13.09 e 18.10. De facto na secção anterior tinha sido constatada a existência de contaminação desta amostra nas campanhas de 20.07, 27.09 e 18.10, portanto para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foi apenas considerada a campanha de 16.08.

Nesta amostra verifica-se uma predominância dos compostos NEU ao longo de todas as campanhas, contudo não é possível identificar uma variação sazonal.

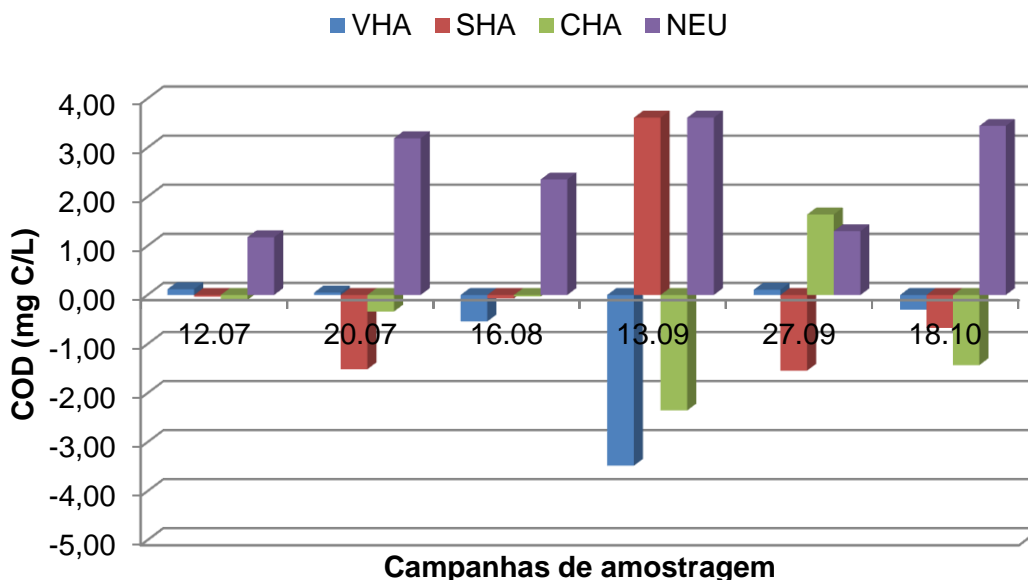


Figura 5.9 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA868.

Apesar de não se ter verificado contaminação significativa desta amostra nas várias campanhas, na Figura 5.9 observam-se valores negativos para os VHA nas campanhas de 16.08, 13.09 e 18.10, para os SHA nas campanhas de 20.07, 27.09 e 18.10 e para os CHA nas campanhas de 12.07, 20.07, 13.09 e 18.10., sugerindo possíveis contaminações. Para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foram consideradas as campanhas de 12.07 e 16.08. Igualmente como no ponto de amostragem anterior, a fracção NEU é predominante não sendo possível identificar uma variação sazonal.

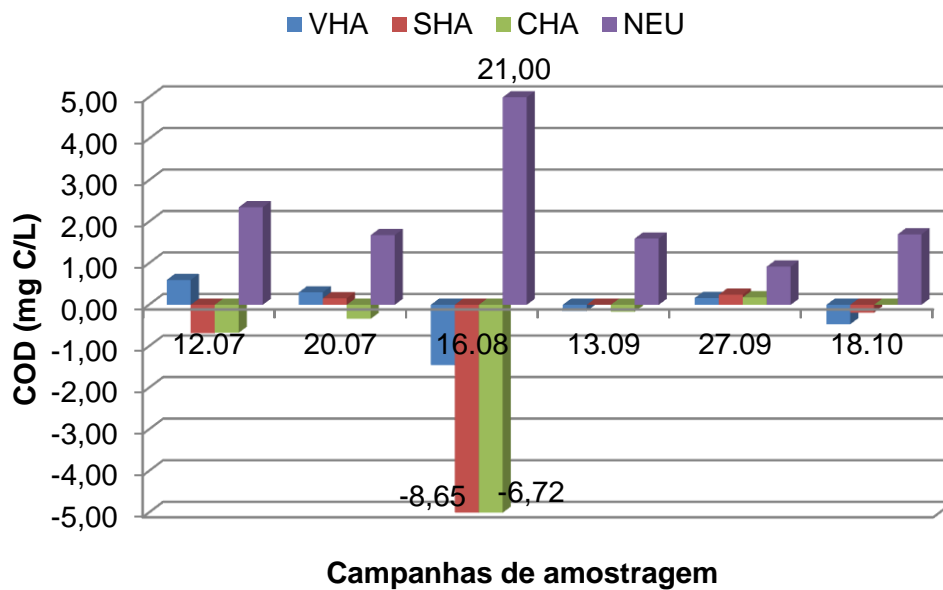


Figura 5.10 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA862.

Tal como para o ponto de amostragem anterior, PA868, também para o PA862 se verifica uma predominância dos compostos NEU, não sendo clara nenhuma variação ao longo do tempo (Figura 5.10). Pode-se observar igualmente a existência de valores negativos para a fracção de VHA nas campanhas de 16.08, 13.09 e 18.10, para a fracção SHA nas campanhas 12.07, 16.08 e 18.10 e para a fracção CHA em todas as campanhas excepto a de 27.09. De facto na secção anterior tinha sido constatada a existência de contaminação significativa desta amostra nas campanhas de 16.08 e 18.10, assim para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foram consideradas as campanhas de 13.09 e 27.09.

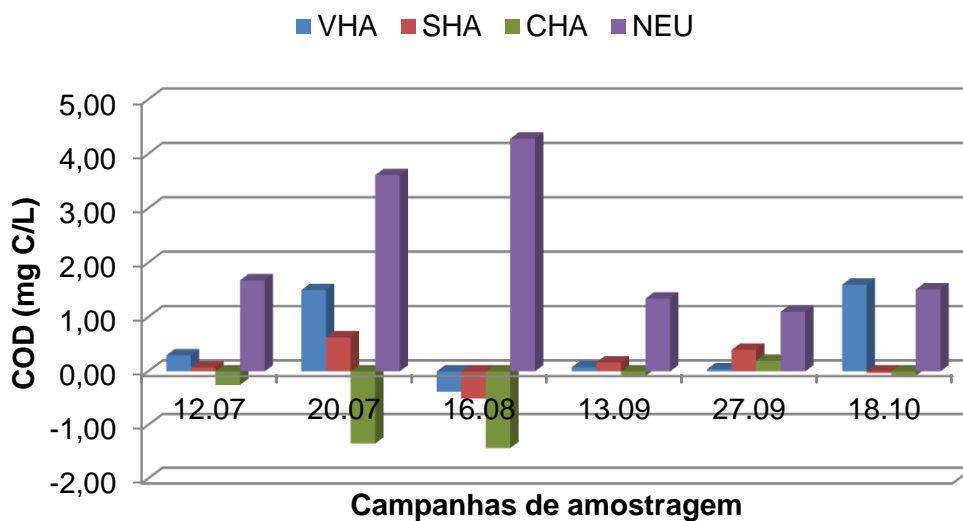


Figura 5.11 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA852.



Na Figura 5.11 apenas se verificam valores negativos para a fracção VHA na campanha de 16.08 e para a fracção de CHA nas campanhas de 12.07, 20.07, 16.08, 13.09 e 18.10 que sugerem uma possível contaminação, portanto para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foram consideradas as campanhas de 13.09, 27.09 e 18.10.

Verifica-se igualmente a predominância da fracção NEU em todas as campanhas e um aumento significativo da fracção VHA na campanha de Outono.

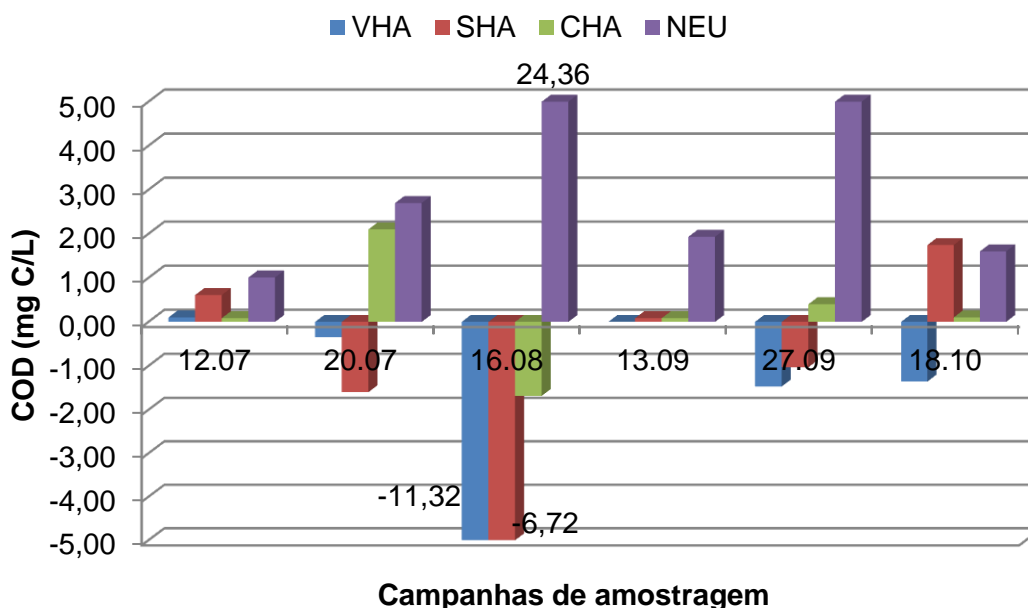


Figura 5.12 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA806.

Na Figura 5.12 observam-se valores negativos na campanha de 20.07 para a fracção SHA, na de 16.08 para as fracções VHA, SHA e CHA, na de 27.09 para as fracções de VHA e SHA e na campanha de 18.10 para a fracção VHA. De facto na secção anterior tinha-se verificado a existência de contaminação desta amostra nas campanhas de 16.08 e 27.09, portanto para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foram consideradas as campanhas de 12.07 e 13.09.

Verifica-se, tal como nas anteriores campanhas, que a fracção NEU é dominante não sendo visível uma variação sazonal.

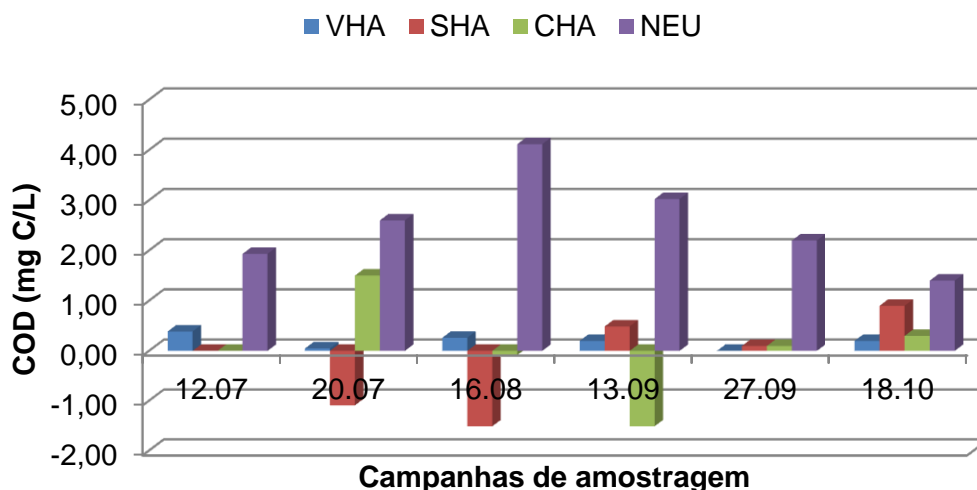


Figura 5.13 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA800.

Na Figura 5.13 observam-se valores negativos para a fracção SHA nas campanhas de 20.07 e 16.08 e para a fracção CHA na campanha de 13.09. Portanto para efeito de cálculo dos valores médios de cada fracção foram consideradas as campanhas de 12.07, 27.07 e 18.10, apesar de haver indícios da existência de contaminação nas campanhas 27.09 e 18.10 de acordo com os resultados da secção anterior.

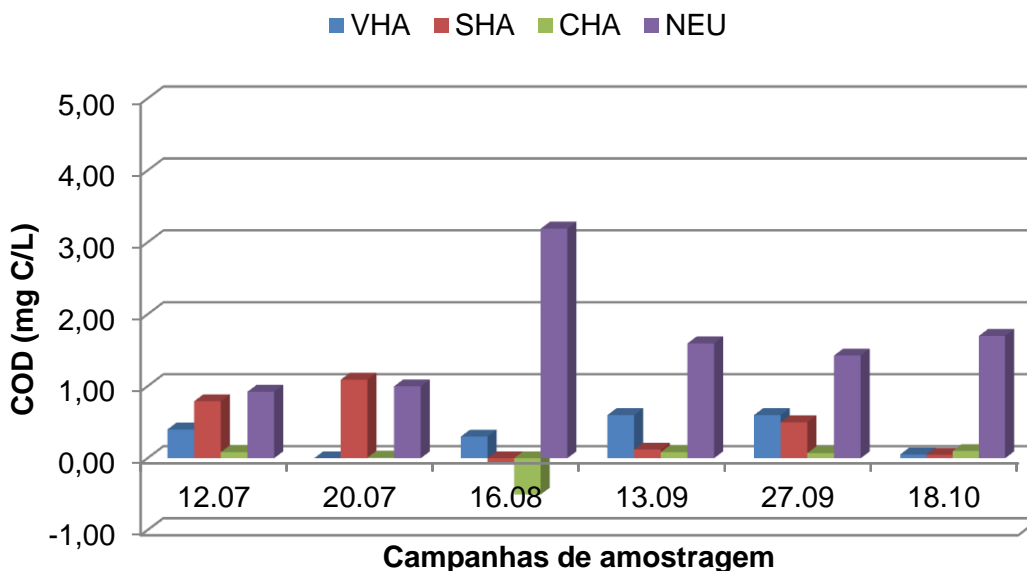


Figura 5.14 – Evolução das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU para PA802.

Na Figura 5.14 verifica-se que apenas se obtém valores negativos na campanha de 16.08, para as fracções de SHA e CHA. Como na secção anterior também foi



identificada uma possível contaminação na campanha de 18.10, estas duas campanhas foram excluídas do cálculo dos valores médios das fracções.

A fracção NEU continua a mostrar-se como dominante. Neste ponto de amostragem e no PA800 parece existir uma variação sazonal desta fracção que apresentou valores máximos no Verão.

### 5.8.2. Análise dos valores médios das fracções de VHA, SHA, CHA e NEU

Para uma melhor análise dos resultados, passou-se à determinação dos valores médios de cada uma das fracções, para cada ponto de amostragem. Para este efeito utilizaram-se apenas as campanhas cujos resultados foram considerados válidos, de acordo com as figuras do subcapítulo 5.7.1.

De acordo com os resultados obtidos (Anexo IV) verifica-se que há um decréscimo do valor de COD ao longo do processo de tratamento.

Na Figura 5.15, apesar de os desvios médios apresentarem valores elevados nalguns casos, podem-se tirar algumas ilações: os resultados sugerem uma diminuição do teor de MON ao longo do tratamento; existe uma maior quantidade de compostos NEU em todos os pontos de amostragem, não apresentando esta componente um valor constante; observa-se uma diminuição da fracção SHA ao longo do tratamento e o mesmo também parece ocorrer com a fracção CHA; relativamente à fracção VHA não se pode indicar uma tendência definida.

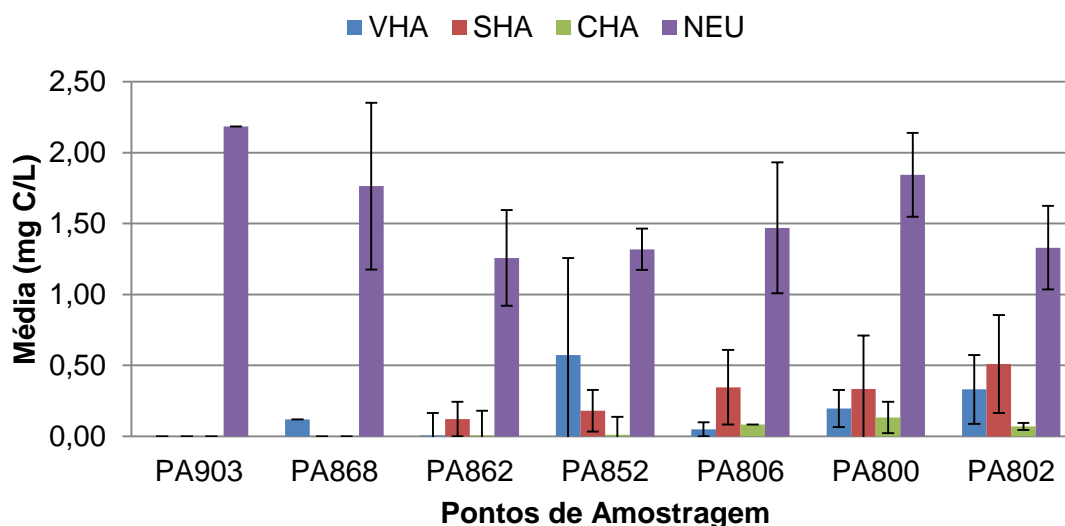


Figura 5.15 – Valores médios de cada fracção por ponto de amostragem e respectivos desvios médios.



Em contraste com o trabalho de Chow *et al.*<sup>[9]</sup> relativo ao Reservatório de Myponga, a fracção de SHA não se apresenta como dominante no Rio Douro, sendo a fracção NEU mais abundante. Contudo um estudo efectuado no Rio Nilo, revela que este apresenta maiores quantidades da fracção dominante NEU e que esta se apresenta constante entre Julho e Novembro. O estudo do Rio Nilo foi efectuado apenas para água bruta superficial, assim sendo, comparando os seus resultados com os obtidos para o nosso ponto de amostragem correspondente, PA802, verifica-se que no caso do Rio Douro, em média, a fracção NEU tem um valor de COD de 1,90 mg C/L enquanto no caso do Rio Nilo, esse valor ronda os 3,80 mg C/L. Esta variação pode ser relacionada quer com as diferentes características geológicas dos solos, que os dois rios atravessam, quer com a diferença de climas, pois enquanto o Verão no Egipto ronda temperaturas entre os 27 e 40°C, no Porto a temperatura média é de 26°C<sup>[11], [15]</sup>.

Como descrito por Nikolaou *et al.*<sup>[16]</sup> a variação da temperatura é um importante factor que influencia a formação de substâncias precursoras de THM, visto o aumento deste parâmetro provocar um aumento nas cinéticas de reacção

Na Figura 5.15, pode-se também verificar que para o ponto de amostragem de água bruta superficial (PA802) os resultados obtidos para cada uma das fracções VHA, SHA, CHA e NEU, foram respectivamente, 0,33, 0,59, 0,18 e 1,87 mg C/L. No artigo tomado como base de Chow *et al.*<sup>[9]</sup> apesar de a fracção dominante ser a dos VHA e não as dos NEU, os valores obtidos são bastante superiores, 5,1, 1,8, 1,6 e 0,8 mg C/L respectivamente. Neste estudo a água bruta é proveniente do reservatório de Myponga no Sul da Austrália.

### 5.9. Determinação de TSUVA<sub>254nm</sub>

Como referido anteriormente, este parâmetro permite avaliar a concentração de precursores de THM. O SUVA<sub>254nm</sub> é definido como a divisão da absorvância no UV a 254 nm pela concentração do COD (mg C/L). Neste caso como estamos a fazer a leitura da absorvância das amostras iniciais antes destas sofrerem filtração, foi feita a determinação da concentração de COT, o parâmetro determinado passa a ter a designação de TSUVA<sub>254nm</sub>.

Assim, na Figura 5.16 é possível observar os resultados obtidos para cada um dos pontos de amostragem para os ensaios de 13 e 27 de Setembro e 18 de Outubro.

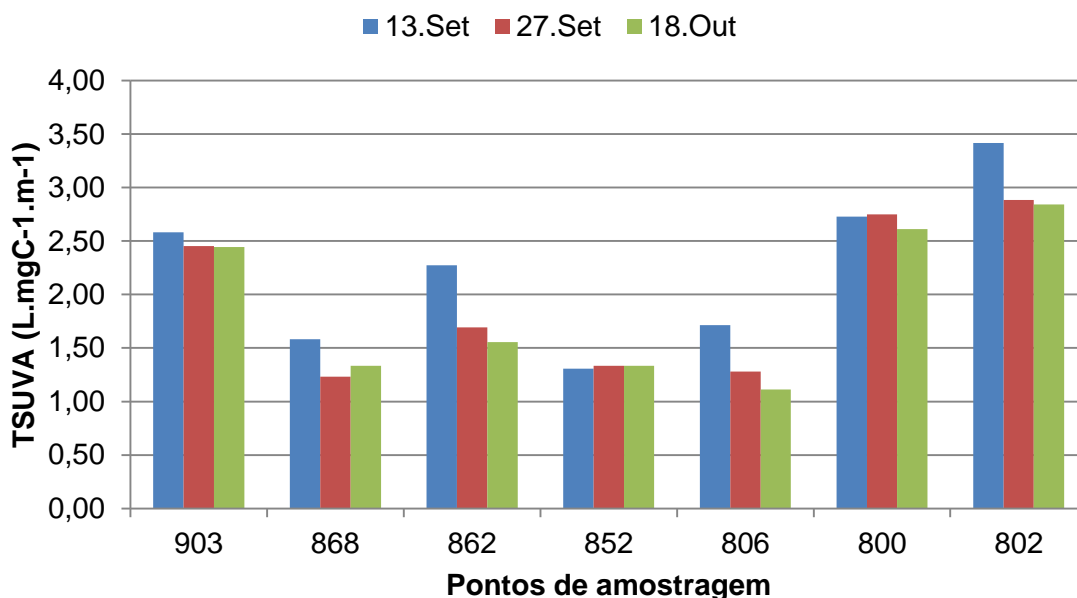


Figura 5.16 –  $TSUVA_{254nm}$  para cada um dos pontos de amostragem para as amostras de 13 e 27 de Setembro.

Os valores de  $TSUVA$  obtidos variam entre  $1,11 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  e  $2,88 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , correspondendo maioritariamente a materiais não húmicos de acordo com a classificação de Edzwald e Benschoten<sub>[17]</sub>, que são considerados matéria biodegradável<sub>[18]</sub>. Para a campanha de 13 de Setembro, identificou-se na água bruta superficial um valor de  $3,42 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  que poderá incluir materiais húmicos e não húmicos, já que entre 4 e  $5 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  se prevê que predominem os materiais húmicos<sub>[17]</sub>.

Verifica-se que para as amostras que não sofreram qualquer tratamento: água bruta do sub-leito (PA903) e superficial (PA802) obtêm-se valores mais elevados de  $TSUVA_{254nm}$ , bem como para o ponto de amostragem 800, que corresponde apenas à água bruta após pré-filtração (remoção dos sólidos). É observável para os restantes pontos de amostragem que apesar de se verificar um decréscimo comparativamente aos pontos de água não tratada, à medida que se evolui no tratamento, não se obtém uma diminuição do parâmetro, nem ao longo do tempo.

No ponto de amostragem correspondente à ultima etapa de tratamento (PA868 – água após cloragem) nota-se que os valores para as 3 datas estudadas oscilam entre os 1,23 e  $1,58 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ .

Os valores cedidos pela empresa AdDP, permitem comparar os valores relativos aos PA802 e 868, que correspondem respectivamente à água bruta captada superficialmente e à água tratada após a cloragem. Na Figura 5.17 é possível verificar



essa comparação, para as campanhas de 13 e 27 de Setembro e os valores obtidos na mesma altura do ano, no ano de 2009. Verifica-se que os valores não oscilam muito, apesar de se denotar uma pequena subida, relativamente aos valores do ano passado. Observa-se também que o valor de  $TSUVA_{254nm}$  é maior para as amostras de água bruta superficial (PA 802), tal como era esperado, já que esta água não tem qualquer tratamento.

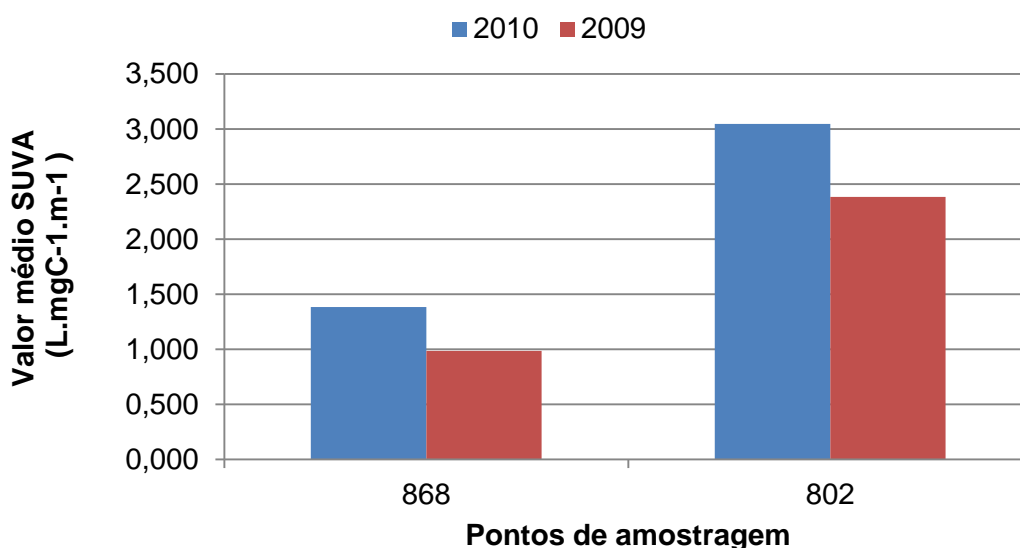


Figura 5.17 –  $TSUVA_{254nm}$  médio para as amostras de água após cloração (PA 868) e água bruta superficial (PA802).

É importante as empresas de tratamento de água para consumo humano englobarem a análise do  $TSUVA_{254nm}$  nos seus métodos, pois pesquisas anteriores dizem-nos que para valores inferiores a  $2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  para as águas bruta ou tratada, os processos como os de coagulação ou amaciamento não são eficazes na redução de COD<sub>[19],[20]</sub>.

A determinação do  $SUVA_{254nm}$  é um bom indicador da fracção húmica do COD. O processo de coagulação é geralmente eficaz na remoção da fracção húmica. Esta determinação assumiu um novo significado para a indústria de produção de água potável e para a Agência de Protecção Ambiental Americana (USEPA) estando previsto que venha a fazer parte dos seus regulamentos<sub>[20]</sub>.

$SUVA_{254nm}$  pode fornecer uma medida da aromaticidade de várias fracções do DOC, incluindo substâncias húmicas aquáticas, que correspondem à fracção de VHA retida na resina DAX-8. De facto, os valores baixos de  $TSUVA_{254nm}$  apresentados na Figura



5.16 correspondem a valores baixos da fracção de VHA observados na Figura 5.15, o que pode ser relacionado com a existência de uma etapa de ozonização (oxidação química) na estação de tratamento de águas de Lever.

A utilidade da SUVA como um indicador da reactividade da MON com desinfectantes é complexo, em parte devido à heterogeneidade do COD<sub>[19]</sub>.

No entanto alguns autores chamam atenção para o facto de alguns compostos não absorverem no UV<sub>254nm</sub> ou terem uma absorvidade reduzida e não contribuírem significativamente para SUVA<sub>254nm</sub>. Assim, alguns dos compostos que contribuem para a absorção de UV total podem ser inertes relativamente à formação de THM, enquanto algumas substâncias precursoras de THM podem não contribuir para a absorção de UV global<sub>[19]</sub>.



## 6. Conclusões

As empresas de tratamento de água para consumo humano têm vindo a tomar consciência do impacto que a MON pode ter nos seus sistemas de tratamento. Nesta perspectiva estes estudos de caracterização e remoção deste parâmetro são fundamentais para se obter águas de maior qualidade. Assim, o trabalho desenvolvido centra-se na técnica de fraccionamento da MON ao longo do tratamento de águas para consumo humano.

O facto de este trabalho envolver a determinação de concentrações baixas de COD torna-o muito susceptível a contaminações e por isso foram desenvolvidos procedimentos no sentido de minimizar a sua ocorrência, nomeadamente testes de lavagem da instalação, dos filtros, das resinas e do material utilizado. Apesar desses cuidados adicionais foram detectadas potenciais contaminações ao longo do trabalho que podem ser atribuídas a contaminações pontuais (manuseamento/material) ou à libertação de matéria orgânica por parte das resinas. Estas situações ocorreram com muito maior frequência para as amostras de água com menor teor de MON, o que sugere que o contacto com uma concentração de entrada inferior à concentração de matéria orgânica nas resinas provoca a dessorção de matéria orgânica por parte das resinas. De facto esta é uma das limitações apontadas a este método de fraccionamento da MON, uma vez que a capacidade de sorção da resina é dependente da concentração de MON não sendo constante durante o processo e sendo maior para as concentrações mais elevadas, o que influencia o fraccionamento da matéria (hidrofóbica e hidrofílica).

A implementação de técnicas e procedimentos novos, a montagem da instalação e a necessidade de fazer testes aos materiais utilizados (por exemplo o condicionamento das resinas, calibrações e ajustes) foram responsáveis por ocupar uma grande parte do tempo estipulado para este estudo, o que obrigou a uma redução do tempo dedicado aos ensaios experimentais.

Apenas a última campanha deste trabalho foi realizada em pleno Outono com uma precipitação total mensal de 150 mm, na região do grande Porto. Nas campanhas relativas aos meses de Julho, Agosto e Setembro ocorreu pouca precipitação, 4, 2 e 10 mm respectivamente. Desta forma não foi possível avaliar uma clara influência sazonal. Apenas a fracção NEU demonstrou uma tendência sazonal, tendo apresentado valores máximos no Verão, nos pontos de amostragem referentes à água bruta superficial (PA802) e água bruta superficial após pré-tratamento por filtração (PA800).



Os valores de COD para as amostras de água bruta superficial rondaram os 2 mg C/L ao longo do período de amostragem (Julho a Outubro), não mostrando uma variação sazonal. De facto como se referiu, esse período correspondeu a uma baixa pluviosidade e com temperaturas médias muito semelhantes. Se o trabalho prosseguir nos próximos meses, seria de esperar que as chuvas de inverno proporcionassem uma maior turvação da água, bem como uma maior quantidade de lixiviados das encostas, que muito provavelmente aumentariam a quantidade de MON nas águas.

Os resultados obtidos sugerem uma diminuição do teor de MON ao longo do tratamento, predominando os compostos NEU em todos os pontos de amostragem. Esta fracção não apresentou uma tendência definida ao longo do tratamento. Observou-se uma diminuição das fracções SHA e CHA ao longo deste. Relativamente à fracção VHA não se pode indicar uma tendência definida.

Conclui-se com este trabalho que na água bruta superficial existe uma predominância dos compostos NEU, seguidos dos SHA, dos VHA e finalmente dos compostos CHA. Para a água bruta captada no sub-leito do rio, verifica-se apenas a predominância dos compostos NEU, sendo praticamente nula a presença das restantes fracções.

Relativamente à determinação do  $TSUVA_{254nm}$  verifica-se que os valores mais elevados foram obtidos para as amostras que não sofreram qualquer tratamento: água bruta do sub-leito (PA903) e superficial (PA802), bem como para o ponto de amostragem 800, que corresponde apenas à água bruta após pré-filtração (remoção dos sólidos). Nos restantes pontos de amostragem, apesar de se verificar um decréscimo, não se obtém uma diminuição deste parâmetro à medida que se evolui no tratamento, nem ao longo do tempo.

Os valores de  $TSUVA_{254nm}$  obtidos são geralmente inferiores a  $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , correspondendo a materiais não húmicos, considerados matéria biodegradável.

No ponto de amostragem correspondente à última etapa de tratamento (PA868 – água após cloragem) nota-se que os valores para as 3 datas estudadas oscilam entre os 1,23 e  $1,58 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , valores inferiores a  $2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$  considerado um valor de referência ao nível do tratamento, segundo a USEPA.



## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Seria de todo o interesse a continuação deste trabalho, de modo a ser possível obter um conjunto de campanhas que abranjam todas as estações do ano. Seria também interessante complementar o estudo com a quantificação de subprodutos formados após a desinfecção, nomeadamente os THM's, recorrendo-se para isso à cromatografia gasosa.

O condicionamento com metanol e acetonitrilo foi aconselhado tanto pelos fabricantes das resinas (Supelco Analytical e Fluka Analytical) como pelos fornecedores de metanol e acetonitrilo (Sigma-Aldrich)<sup>[21]</sup>. Contudo, considerando a limitação relativamente à contaminação com matéria orgânica, seria também de ponderar, um novo método de condicionamento das resinas que excluíssem solventes como metanol e acetonitrilo, visto se suspeitar que são responsáveis em grande parte pelas contaminações verificadas. Edward *et al.*, sugeriram um método alternativo de condicionamento das resinas, recorrendo à utilização de água desionizada seguida de NaOH (0,1N). O processo deve ser repetido duas vezes e a terceira etapa envolveria o contacto com água desionizada seguida de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,1N). As resinas poderiam ser novamente reutilizadas usando este mesmo processo de condicionamento<sup>[15]</sup>.

Este trabalho poderia eventualmente ser complementado com estudos mais aprofundados de cinética e equilíbrio com as resinas DAX-8, DAX-4 e IRA-958.

Numa fase posterior poder-se-ia alargar este estudo a outras origens de captação de água superficial.



## Bibliografia

1. Águas do Douro e Paiva - Grupo Água de Portugal. <http://www.addp.pt/intro.htm> (Acesso em 28 Janeiro 2010)
2. Chaussade, J. L.; Mestrallet, G.; 2005. "Memento Technique de L'Eau". Degrémont, volume 1, 35-44 pp
3. Beleza, V.; Santos, R.; Pinto, M.; 2007. "Piscinas - Tratamento de águas e utilização de energia"; Politema
4. Decreto-Lei nº306/2007 de 27 de Agosto, Diário da República. I Série, A, 164:5747-5765.
5. Leenher, Jerry A.; Croué, Jean P.; 2003. "Aquatic Organic Matter". Environmental Science & Technology, 19-26 pp
6. Metcalf & Eddy; 2003; "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse". McGraw-Hill International Edition
7. Di Acqua Engenharia. <http://www.diacqua.com.br/detalheprodutos.php?id=6> (Acesso em: 22 Abril 2010)
8. Chow, A.; Gao, S.; Dahlgren, R.; 2005. "A. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review". Journal of Water Supply: Research and Technology, 54.8, 475-507 pp.
9. Chow, C.; Fabris R.; Drikas M.; 2004. "A rapid technique to characterize natural organic matter for the optimisation of water treatment process". 85-92 pp.
10. W. Buchanan, *et al.*; 2005. "Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water". Environmental Science & Technology, volume 39, 4647-4654 pp
11. Gadmar, Tone C.; Vogt, Rolf D.; Evje, Lars; "Artefacts in XAD-8 NOM fractionation", International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 85:6, 365-376
12. APHA, AWWA, WEF, 2005. "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21st edition, Washington DC.
13. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Recomendação ERSAR nº 03/2010 - Procedimento para colheita de amostras de água para consumo humano em sistemas de abastecimento, 2010.
14. Instituto de Meteorologia, IP Portugal. <http://www.meteo.pt/pt/index.html> (Acesso em: 15 out. 2010)



15. Smith, E.; Alqabany, A.; 2009. "Fractionation of natural organic matter in the Nile River: implications for treated water quality". *Water Science & Technology - WST*, 59-10, 1989-1997pp
16. Nikolau A. *et al.*; 2003. "Determination, interpretation and modeling of chlorination by products concentrations in surface waters". 8th Conference on Environmental Science and Technology, Lemnos, Greece: Global Nest.157-164 pp
17. Edzwald, J.K., Van Benschoten J.B.; 1990. "Aluminium coagulation of natural organic matter". *Chemical Water and Wastewater Treatment*. H.H. Hahn and R. Klute, 341-359 pp.
18. T. Juhna, E. Melin; 2006. "Ozonation and Biofiltration in Water Treatment - Operational Status and Optimization Issues". *Techneu*
19. Weishaar, JamesL. *et al.*; 2003. "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon" *Environmental Science & Technology*, volume 37, no 20, 4702-4707 pp
20. Environmental Protection Agency - EPA. <http://www.amcoclear.com/techinfo/EPA-Water-Analysis-Rule.php> (Acesso em: 10 Novembro 2010)
21. Sigma Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spe/ionexchange-methodology.html> (Acesso em: 9 Novembro 2010)



## Anexos

### Anexo I – Limpeza da instalação e do equipamento utilizado

1. Fez-se passar 400 mL de água desionizada na coluna recorrendo a uma bomba peristáltica com uma velocidade de 35rpm e recolheu-se uma amostra antes (A1.1) e depois (A2.1) da passagem;
2. Recolheu-se uma réplica (A1.2 e A2.2);
3. Passou-se 500 mL de HCl 10% (v/v) na coluna a 35rpm;
4. Procedeu-se à passagem de 400 mL de água desionizada na coluna a 35rpm e recolheu-se uma amostra antes (B1.1) e depois (B2.1) da passagem;
5. Efectuou-se uma réplica (B1.2 e B2.2);
6. Procedeu-se à passagem de 400 mL de água desionizada na coluna a 35 rpm e recolher uma amostra antes (C1.1) e depois (C2.1) da passagem. Adicionou-se 2 gotas de HCl 37% a cada uma das amostras;
7. Obteve-se uma réplica (C1.2 e C2.2);
8. Armazenaram-se as amostras em refrigeração para posterior análise de COD.



Tabela A.1 – Resultados de COD das amostras das águas de lavagem da instalação.

Amostras	Descrição	COD (mg C/L)
A1.1	Água desionizada a montante da coluna	0,00
A2.1	Água desionizada a jusante da coluna	0,11
A1.2	Água desionizada a montante da coluna	0,06
A2.2	Água desionizada a jusante da coluna	0,00
B1.1	Água desionizada a montante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,07
B2.1	Água desionizada a jusante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,03
B1.2	Água desionizada a montante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,08
B2.2	Água desionizada a jusante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,01
C1.1	Água desionizada a montante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,03
C2.1	Água desionizada a jusante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,00
C1.2	Água desionizada a montante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,04
C2.2	Água desionizada a jusante da coluna depois da limpeza do equipamento com HCl 10% (v/v)	0,01

Apesar dos valores estarem abaixo do limite de quantificação (0,5 mg C/L), estes resultados apenas foram considerados para fazer a comparação entre alternativas.

De acordo com os resultados obtidos para os diferentes procedimentos (Tabela A.1), verificou-se que seria melhor recorrer a lavagens com HCl 10% (v/v) e água desionizada sempre que se for proceder a um ensaio, para que não haja contaminação da amostra nem por parte da instalação nem por parte do restante equipamento utilizado seja ele: gobelés, provetas, pipetas etc...



Chow *et al.* (2004) especificavam que os filtros a usar para a filtração da amostra inicial seriam filtros de nitrato de celulose. Deste modo procedeu-se a testes para verificar se realmente este filtros não contaminariam as amostras com MON, usando-se para o efeito amostras de água bruta: 802, 986, 550, 552 e 971, e amostras de água tratada: 600, 868, 565 e 616. Na Tabela A.2 é possível verificar que os resultados são inconclusivos, visto que na maioria das amostras se verificou um aumento do valor de carbono orgânico<sub>[9]</sub>.

Tabela A.2 – Resultados dos testes aos filtros de nitrato de celulose.

	Pontos de amostragem	Carbono orgânico (mg C/L)
Água bruta	802	2,24
	802f	2,33
	986	0,65
	986f	0,76
	550	0,91
	550f	0,97
	552	0,93
	552f	1,07
	971	1,13
	971f	1,70
Água tratada	600	0,34
	600f	0,66
	868	1,23
	868f	1,27
	565	0,78
	565f	0,25
	616	0,64
	616f	0,59

\*f – Amostras filtradas

Apesar de alguns valores estarem abaixo do limite de quantificação (0,5 mg C/L), estes resultados apenas foram considerados para fazer a comparação entre alternativas.



## Anexo II – Condicionamento das resinas DAX-8, DAX-4 e IRA-958

A maioria destes materiais são fornecidos na forma húmida. No entanto a exposição prolongada ao ar durante o transporte/armazenamento pode provocar a secagem do material. Assim este deve ser molhado antes de usar a menos que seja para trabalhos com amostras de ar.

### - Primeiro método de acondicionamento das resinas

Segundo instruções do fabricante, para as resinas DAX-8 e DAX-4 seguiu-se o procedimento abaixo descrito para o seu condicionamento:

1. Adicionou-se metanol suficiente de modo a cobrir 2,5 cm acima da massa de resina;
2. Agitou-se a resina durante aproximadamente 1 min para assegurar uma mistura completa e deixou-se repousar por 15 min;
3. Com cuidado, decantou-se a maioria do metanol e substituiu-se por água desionizada. Agitou-se a mistura e deixou-se repousar por 5/10 min;
4. Procedeu-se a novas lavagens da resina com 500 mL de água desionizada cada, até se atingir os 1500 mL.

O condicionamento da resina IRA-958 foi feito do mesmo modo que para as resinas DAX-8 e DAX-4 , com excepção da etapa 3, em que o condicionamento com metanol foi seguido de um condicionamento posterior com acetoneitrilo.

### - Segundo método de condicionamento das resinas

Este segundo método é em tudo igual ao primeiro, com a excepção do volume de água desionizada utilizada na limpeza das resinas, que passou a ser de 3000 mL.

### - Terceiro método de condicionamento das resinas

Neste terceiro método recorreu-se ao factor tempo. Após lavar as resinas com 1500 mL de H<sub>2</sub>O desionizada deixou-se as mesmas em repouso de um dia para o outro. Sendo posteriormente lavadas no dia de utilização com os restantes 1500 mL perfazendo-se o total dos 3000 mL de água desionizada de lavagem.



### Anexo III – Estudos de cinética

Nos ensaios de cinética apresentados na Tabela A.3 e graficamente na Figura A.1, pretendeu-se estudar a variação da capacidade de sorção de cada uma das resinas, com o tempo. Para esse efeito, utilizou-se uma solução de Hidrogenoftalato de Potássio 10 mg/L, como fonte de matéria orgânica, que se colocou em contacto com a resina durante um período de 6 h, tempo ao longo do qual, foram retiradas várias amostras. Da análise da figura verifica-se que este composto apenas foi sorvido na resina IRA-958, o que sugere que seja um composto ácido hidrofílico carregado. Assim deverão ser seleccionados compostos específicos para sorção nas resinas DAX-4 e DAX-8.

Tabela A.3 – Resultados obtidos nos estudos de cinética para cada uma das resinas utilizadas.

Tempo (min)	DAX-8 $m_{\text{resina}}=1,012\text{g}$ (mg C/L)	DAX4 $m_{\text{resina}}=1,080\text{g}$ (mg C/L)	IRA958 $m_{\text{resina}}=1,032\text{g}$ (mg C/L)
0	5,3	4,7	4,8
	7,9(f)	4,7(f)	
5	6,2	5,1	4,8
10	6,2	5,1	4,4
20	*	5,2	4,2
30	6,1	5,0	3,8
60	8,0	5,1	2,9
120	7,7	5,2	1,5
180	5,7	5,3	*
240	8,0	5,6	0,2
300	5,8	5,8	0,3
360	5,6	5,9	0,2

f - Amostras filtradas

\*- Frasco da amostra partiu-se

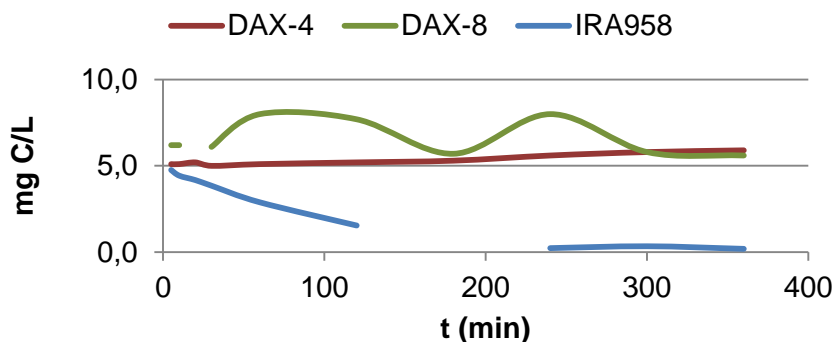


Figura A.1 – Variação da capacidade de sorção ao longo do tempo.



## Anexo IV – Resultados experimentais

O processo analítico foi baseado na medida do COD de cada um dos efluentes das colunas. Sendo que a fracção de cada composto foi calculada através da subtracção do valor deste parâmetro antes e depois do contacto com a resina. Ou seja:

$$\mathbf{VHA} = \text{COD}_{\text{amostra inicial}} - \text{COD}_{\text{efluente DAX-8}}$$

$$\mathbf{SHA} = \text{COD}_{\text{efluente DAX-8}} - \text{COD}_{\text{efluente DAX-4}}$$

$$\mathbf{CHA} = \text{COD}_{\text{efluente DAX-4}} - \text{COD}_{\text{efluente IRA-958}}$$

$$\mathbf{NEU} = \text{COD}_{\text{efluente IRA-958}}$$

A estimativa da incerteza associada à determinação do carbono orgânico total é de 16%, tendo sido calculada com base no desvio padrão de resultados de participantes em ensaios interlaboratoriais multi-métodos. Este foi o critério de erro tido em conta para considerar alguns valores de fracções nulos, nas situações em que esses valores eram negativos, o que seria impossível.

Na Tabela A.4 são apresentados os valores de COD em mg C/L de todas as amostras recolhidas, bem como da água desionizada utilizada durante o processo e das águas de limpeza das resinas, para que assim se pudesse ter um controlo dos possíveis pontos de contaminação.



Tabela A.4 – Valor de COD (mg C/L) obtido para cada amostra recolhida e os resultados calculados de VHA, SHA, CHA e NEU.

Data	Amostra	Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958	VHA	SHA	CHA	NEU
28.06	PA868					1,00	1,60	6,00	11,00	47,00	-4,40	-5,00	-36,00	47,00
	PA852					1,00	1,00	16,00	103,00	407,00	-15,00	-87,00	-304,00	407,00
	PA862					1,00	1,90	2,50	3,80	17,00	-0,60	-1,30	-13,20	17,00
	PA903					0,90	1,50	2,80	3,40	7,00	-1,30	-0,60	-3,60	7,00
	PA802					2,20	2,30	3,70	5,00	6,00	-1,40	-1,30	-1,00	6,00
	PA806					1,90	4,80	13,00	239,00	581,00	-8,20	-226,00	-342,00	581,00
	PA800					2,10	2,30	4,60	4,00	210,00	-2,30	0,60	-206,00	210,00
		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
12.07	PA868	<0,15	0,31	0,23	0,34	1,00	0,65	1,24	1,28	1,40	0,12	-0,03	-0,10	1,18
	PA852	<0,15	0,64	1,80	1,20	1,00	1,80	1,50	1,70	2,00	0,30	0,07	-0,25	1,68
	PA862	<0,15	0,46	11,00	1,00	0,90	2,50	1,90	2,00	2,80	0,60	-0,68	-0,67	2,35
	PA903	<0,15	<0,15	1,50	<0,15	1,00	1,00	2,70	1,30	1,80	-1,11	1,18	-0,42	1,51
	PA802	0,32	0,39	0,90	0,22	2,20	2,10	1,80	1,20	1,10	0,40	0,79	0,08	0,92
	PA806	<0,15	0,29	0,18	<0,15	1,80	0,90	1,70	1,30	1,20	0,10	0,61	0,08	1,01
	PA800	<0,15	0,38	0,57	0,83	2,00	1,60	2,30	2,30	2,30	0,39	0,00	0,00	1,93



		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
20.07	PA868	<0,15	0,42	0,84	0,81	1,10	1,20	1,60	3,40	3,80	0,05	-1,51	-0,34	3,19
	PA852	<0,15	0,48	0,46	0,05	1,10	4,40	2,90	2,70	4,30	1,50	0,63	-1,34	3,61
	PA862	<0,15	2,40	0,30	0,23	1,80	0,90	1,50	1,60	2,00	0,30	0,16	-0,34	1,68
	PA903	0,18	0,50	1,30	0,17	0,90	1,40	3,50	5,30	5,10	-1,32	-1,51	0,17	4,28
	PA802	<0,15	0,28	0,27	<0,15	2,20	2,10	2,10	1,20	1,00	0,00	1,09	0,01	1,00
	PA806					1,80		2,90	4,80	2,70	-0,35	-1,60	2,10	2,70
	PA800	<0,15	0,56	3,10	0,31	1,90	2,40	2,80	4,10	2,60	0,05	-1,09	1,50	2,60
		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
16.08	PA868	<0,15	1,30	0,41	0,48	1,20	1,10	2,30	2,00	2,80	-0,54	-0,07	-0,03	2,35
	PA852	<0,15	0,53	0,33	0,12	1,20	1,70	2,80	3,40	5,10	-0,38	-0,50	-1,43	4,28
	PA862	0,25	7,70	6,20	4,40	2,00	3,60	6,70	17,00	25,00	-1,45	-8,65	-6,72	21,00
	PA903	0,26	0,67	0,54	0,52	1,00	1,20	1,90	2,20	2,60	-0,20	-0,25	-0,34	2,18
	PA802	<0,15	0,76	0,40	0,34	2,30	2,50	2,60	3,20	3,80	0,30	-0,09	-0,50	3,19
	PA806	0,38	2,90	3,10	2,60	2,00	4,00	19,00	27,00	29,00	-11,32	-6,72	-1,68	24,36
	PA800	0,15	0,81	0,93	0,35	2,20	2,40	3,00	4,80	4,90	0,26	-1,51	-0,08	4,12



		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
13.09	PA868	<0,15	0,27	<0,15	<0,15	1,20	1,10	5,80	1,50	4,30	-3,48	3,61	-2,35	3,61
	PA852	0,18	0,33	0,21	<0,15	1,30	1,00	1,70	1,50	1,60	0,08	0,17	-0,08	1,34
	PA862	<0,15	0,64	2,00	0,24	1,10	0,89	1,70	1,70	1,90	-0,15	0,00	-0,17	1,60
	PA903	<0,15	0,64	0,54	0,28	1,20	1,40	1,80	1,70	17,00	0,11	0,08	-12,85	14,28
	PA802	0,16	0,43	0,26	<0,15	2,40	1,80	1,80	2,00	1,90	0,60	0,12	0,08	1,60
	PA806	2,80	2,80	0,60	0,16	2,10	1,50	2,10	2,40	2,30	0,00	0,08	0,08	1,93
	PA800	<0,15	0,49	2,60	2,00	2,20	1,70	2,00	1,80	3,60	0,20	0,49	-1,51	3,02
		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
27.09	PA868	0,22	0,5	0,29	0,28	1,3	1,1	1,4	3,5	1,3	0,11	-1,54	1,64	1,30
	PA852	0,15	0,35	0,15	0,15	1,5	1,3	1,7	1,3	1,1	0,04	0,40	0,20	1,10
	PA862	2,8	0,39	0,17	2,5	1,3	1,1	1,6	1,1	0,9	0,16	0,24	0,18	0,92
	PA903	0,15	0,35	2,5	3,2	1,1	1,4	4,7	2,6	2,4	-2,32	1,35	0,20	2,40
	PA802	0,15	0,44	0,22	0,15	2,6	2,1	2,0	1,5	1,7	0,60	0,50	0,07	1,43
	PA806	0,15	0,67	0,46	0,20	2,5	2,1	5,2	5,4	5,0	-1,47	-1,03	0,40	5,00
	PA800	0,15	0,55	0,32	0,15	2,4	4,4	2,4	2,3	2,2	0,00	0,10	0,10	2,20



		Água desionizada	L 1	L 2	L 3	Natural	0	Saída DAX-8	Saída DAX-4	Saída IRA-958				
18.10	PA868	0,22	0,34	0,27	0,15	0,9	0,72	1,6	2,4	4,1	-0,30	-0,67	-1,43	3,44
	PA852	2,2	0,28	0,16	0,15	0,9	3,0	1,4	1,7	1,8	1,60	-0,03	-0,08	1,51
	PA862	0,15	1,7	0,21	0,19	0,9	0,69	1,8	1,7	1,7	-0,47	-0,19	0,00	1,70
	PA903	0,15	0,26	0,20	1,1	0,9	1,0	1,6	1,4	2,2	-0,18	-0,06	-0,45	1,85
	PA802	0,15	1,8	0,29	0,15	1,9	1,4	2,2	1,8	1,7	0,05	0,05	0,10	1,70
	PA800	0,15	0,49	2,5	0,15	1,8	1,2	4,1	1,7	1,6	-1,36	1,74	0,10	1,60
	PA806	0,15	0,37	0,18	0,15	1,8	2,8	2,6	1,7	1,4	0,20	0,90	0,30	1,40

Na Tabela A.5 apresentam-se os valores médios de cada uma das fracções por amostra, bem como os respectivos desvios padrões

Tabela A.5 – Valores médios e respectivos desvios padrões para cada uma das fracções para cada amostra.

Pontos de Amostragem	VHA		SHA		CHA		NEU	
	Média	Desvio médio	Média	Desvio médio	Média	Desvio médio	Média	Desvio médio
903	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,18	0,00
868	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,76	0,59
862	0,01	0,16	0,12	0,12	0,01	0,17	1,26	0,34
852	0,57	0,68	0,18	0,15	0,01	0,13	1,32	0,15
806	0,05	0,05	0,35	0,26	0,08	0,00	1,47	0,46
800	0,20	0,13	0,33	0,38	0,13	0,11	1,84	0,30
802	0,33	0,24	0,51	0,35	0,07	0,02	1,33	0,29