



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

**Formação de Triclorometano em
Águas Residuais Cloradas
Risco de contaminação dos recursos hídricos**

Anabela Ramos Sequeira Rebelo

Tese para obtenção do Grau de Doutor em
Química
(3º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof.^a Doutora Maria Isabel Almeida Ferra
Coorientadora: Prof.^a Doutora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro

Covilhã, Julho de 2014

À Andreia, à Sara e ao Zé

Aos meus pais

Agradecimentos

À Professora Doutora Isabel Ferra pelos seus valiosos ensinamentos, pela sua orientação, pelo rigor científico, pela sua confiança e amizade, por todo o incentivo e disponibilidade demonstrada em todas as fases que levaram à concretização deste trabalho.

À Professora Doutora Albertina Marques por todo o seu apoio, disponibilidade, encorajamento incondicional, por todas as suas sugestões, pronta disponibilidade e claro pela sua preciosa amizade.

À Agência Portuguesa do Ambiente, I. P., com um agradecimento muito especial à ARH Algarve, pelo auxílio e pela disponibilização de dados, sem os quais este estudo não teria sido possível. Ao Laboratório de Referência do Ambiente, pelas determinações analíticas de trihalometanos.

À Universidade da Beira Interior pelas condições e facilidades que me foram proporcionadas.

Ao Rui e à Telma pelo “desbravamento” do tema, à Annabel pelas determinações de COT e à Maria José por todo o apoio e incentivo.

Aos funcionários dos Laboratórios do Departamento de Química, em particular à Sr.^a D. Ana Maria Brás pela sua pronta disponibilidade.

Aos colegas que de alguma forma me ajudaram. Em especial, à Andreia, à Beatriz e à Margarida pela grande amizade e pela forma como sempre me apoiaram e incentivaram, nunca me deixando desistir. À Ana Rita e à Paula pelas sugestões, discussão de ideias e apoio incondicional. À Bina pelo seu encorajamento e amizade.

À minha sogra (em memória) pela amizade e carinho. Ao meu sogro por sempre se ter demonstrado disponível para ajudar.

Ao Zé por todo o afeto, paciência, motivação e impagável ajuda ao longo de todo este percurso.

À Andreia e à Sara pela paciência, compreensão e carinho.

Aos meus pais pela vida e educação.

Muitos foram os contributos diretos e indiretos de várias pessoas que possibilitaram a realização do presente estudo. A todos os que de alguma forma tornaram este trabalho possível, um Muito Obrigada!

*“One must be a sea, to receive a polluted stream
without becoming impure”*

Friedrich Nietzsche, Thus Spoke Zarathustra

Resumo

A desinfecção é uma etapa essencial para garantir o uso da água em segurança. No entanto, a desinfecção por via química pode originar reações secundárias com a matéria orgânica de origem natural, das quais pode resultar a formação de compostos organohalogenados, nomeadamente trihalometanos, que constituem um risco potencial para a saúde humana, uma vez que poderão ser precursores de algumas formas de cancro, e para o ambiente aquático atendendo à sua persistência, toxicidade e bioacumulação.

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar a cloragem de águas residuais destinadas à reutilização para rega de espaços verdes (e.g., campos de golfe) e avaliar a formação de triclorometano (clorofórmio). Para o efeito, numa primeira fase, foram realizados ensaios de preparação de efluentes artificiais com características semelhantes a águas residuais urbanas e estudada a respetiva carência de cloro.

As águas residuais artificiais foram sujeitas a ensaios de cloragem e avaliada a formação de triclorometano ao longo do tempo de reação. Com os resultados obtidos foi desenvolvido um modelo de regressão linear múltipla para a formação de triclorometano em função da dose de cloro utilizada e do tempo de reação.

Neste trabalho foi também desenvolvida uma metodologia para a definição de valores limite de emissão para o triclorometano a aplicar na rejeição de águas residuais tratadas no meio hídrico, e na avaliação das técnicas de cloragem associadas à reutilização para rega de espaços verdes (e.g., campos de golfe), tendo em conta as variações sazonais e de modo a não colocar em risco o cumprimento das normas de qualidade ambiental previstas para as águas superficiais.

Para otimização dos procedimentos associados à cloragem de águas residuais, destinadas à rejeição no meio hídrico ou à reutilização, foi efetuada uma avaliação de risco através da aplicação de um modelo baseado numa análise multicritério, o qual engloba a avaliação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos e a avaliação das características das fontes de perigo relacionadas com o uso e armazenamento de produtos clorados.

Palavras-chave

Cloragem; Subprodutos da desinfecção; Triclorometano; Águas residuais; Reutilização; Valores limite de emissão; Avaliação de risco.

Abstract

The disinfection is a crucial stage in the water treatment to ensure a safe water use. However, the chemical disinfection can lead to secondary reactions with the natural organic matter and subsequent formation of halogenated compounds, such as trihalomethanes, regarded as particularly dangerous to human health, following their potential as cancer precursors, and to the aquatic environment due to their toxicity, persistence and bioaccumulation.

The current essay intended to study the chlorination of wastewaters for reuse in green areas irrigation (e.g., golf courses) and evaluate the trichloromethane (chloroform) formation. For this purpose artificial wastewaters with similar characteristics to urban sewage were developed and the corresponding demand for chlorine was studied.

The artificial wastewaters were chlorinated and the trichloromethane formation as a time function was studied. According to these results a multiple linear regression model for the trichloromethane formation based on the chlorine dose and time reaction was developed.

In the project a methodology to define Emission Limit Values to be applied to the wastewater discharges to water resources and to evaluate chlorination practices related with reuse for green areas irrigation (e.g., golf courses) was also developed, according to season variability and to ensure the compliance of environmental quality standards applicable to surface waters.

To improve the disinfection procedures, on the wastewater discharges and reuse, a risk assessment was promoted. For this purpose a multi-criteria based analysis model was used, which involves a screening for environmental risk sources, related with the use and storage of chlorinated products, and the groundwater and surface water characteristics assessment.

Keywords

Chlorination; Disinfection by-products; Trichloromethane; Wastewater; Reuse; Emission limit value; Risk assessment.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Estrutura do trabalho	3
2	Revisão bibliográfica	5
2.1	Importância do controlo da poluição microbiológica da água	5
2.2	Desinfeção	10
2.2.1	Remoção de microrganismos patogénicos	10
2.2.2	Processos físicos	12
2.2.2.1	Calor	12
2.2.2.2	Radiação ultravioleta	12
2.2.2.3	Ação mecânica	15
2.2.3	Processos químicos	16
2.2.3.1	Ozonização	16
2.2.3.2	Cloragem	18
2.2.3.3	Dióxido de cloro	26
2.3	Subprodutos da desinfeção por cloragem	27
2.3.1	Principais subprodutos	27
2.3.2	Formação de trihalometanos	27
2.3.3	Influência climática na formação de trihalometanos	32
2.3.4	Importância do controlo dos trihalometanos nas águas para consumo humano	32
2.3.5	Importância do controlo dos trihalometanos nas águas residuais	36
2.3.6	Reutilização de águas residuais tratadas	38
2.3.7	Poluentes emergentes	41
2.4	Metodologias analíticas	43
2.4.1	Monitorização	43
2.4.2	Determinação de trihalometanos	45
2.5	Quimiometria	48
2.6	Valores limite de emissão	50
2.7	Zonas de mistura	52
2.8	Avaliação de risco	54
3	Ensaio de cloragem	59
3.1	Reagentes e métodos analíticos	59
3.1.1	Reagentes	59
3.1.2	Parâmetros analíticos	60

3.2 Metodologia Experimental	61
3.2.1 Recolha de informação real relativa a águas residuais tratadas na região do Algarve	61
3.2.2 Preparação de águas residuais artificiais	62
3.2.3 Determinação da Carência de cloro	65
3.2.3.1 Curvas de <i>breakpoint</i>	66
3.2.3.2 Ensaios de carência de cloro	67
3.2.4 Cloragem de águas residuais artificiais e determinação de triclorometano	67
3.3 Resultados experimentais	69
3.3.1 Caracterização das águas residuais artificiais	69
3.3.2 Curvas <i>breakpoint</i> e carência de cloro	69
3.3.3 Cloragem de águas residuais artificiais e determinação de triclorometano	72
3.3.4 Influência da presença de ar na cloragem de águas residuais	80
4 Modelo de formação de triclorometano	83
4.1 Modelos de regressão linear múltipla	83
4.2 Modelo de formação de triclorometano - variante <i>breakpoint</i>	84
4.3 Modelo de formação de triclorometano - variante supercloragem	90
4.4 Aplicação do modelo de formação de triclorometano a efluentes reais	95
5 Valores limite de emissão	99
5.1 Introdução	99
5.2 Metodologia para a determinação de VLE	104
5.3 Determinação de VLE para rejeição de águas residuais	108
5.4 Determinação de VLE para reutilização de águas residuais	119
6 Avaliação de Risco	123
6.1 Introdução	123
6.2 Metodologia de avaliação de risco para os recursos hídricos	123
6.3 Cálculo do risco associado ao uso de produtos de desinfecção	133
6.3.1 Avaliação do risco associado à prática da reutilização	133
6.3.2 Avaliação do risco associado ao armazenamento de NaOCl para cloragem em ETAR	135
7 Conclusões	141
Referências Bibliográficas	147
Apêndice A	173
Apêndice B	179
Anexos	
Anexo A.1	185
Anexo A.2	199
Anexo A.3	205

Anexo A.4	247
Anexo A.5	257

Lista de Figuras

Figura 1.1: Abastecimento público: Barragem de Odelouca, Algarve, em julho de 2009, antes de se iniciar o enchimento	1
Figura 1.2: Utilização paisagística: Campo de golfe, Algarve	1
Figura 2.1: Equilíbrio químico do cloro em solução aquosa a 25°C	20
Figura 2.2: Curva teórica de cloragem (<i>breakpoint</i>)	25
Figura 2.3: Modelo reacional entre o cloro e a matéria orgânica natural	29
Figura 2.4: Percentagem de volume de águas residuais tratadas diariamente, a nível nacional, por nível de tratamento instalado	36
Figura 2.5: Rega de citrinos, Algarve	39
Figura 2.6: Rega de campo de golfe, Algarve	39
Figura 2.7: Diagrama de um sistema de desinfecção combinado	40
Figura 2.8: Variáveis para a definição de uma zona de mistura numa linha de água	53
Figura 2.9: Vias de exposição para o meio hídrico	56
Figura 3.1: Localização das ETAR	61
Figura 3.2: Curva de <i>breakpoint</i> ao fim de 60 min	70
Figura 3.3: Curva de <i>breakpoint</i> ao fim de 60 min (zona de inflexão)	71
Figura 3.4: Curva de <i>breakpoint</i> ao fim de 180 min	71
Figura 3.5: Curva de <i>breakpoint</i> ao fim de 180 min (zona de inflexão)	71
Figura 3.6: Ensaio 1 – Amostra ARA1, cloro adicionado: 0,03 mg mL ⁻¹	73
Figura 3.7: Ensaio 2 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,05 mg mL ⁻¹	74
Figura 3.8: Ensaio 3 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,20 mg mL ⁻¹	74
Figura 3.9: Ensaio 4 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 0,50 mg mL ⁻¹	75
Figura 3.10: Ensaio 5 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 5,0 mg mL ⁻¹	76
Figura 3.11: Formação de CHCl ₃ em função do teor de cloro adicionado, ao tempo de reação de 330 min	77
Figura 3.12: Relação entre a formação de CHCl ₃ e a SUVA ao longo da reação (ensaio 3)	78
Figura 3.13: Variação de COD ao longo do tempo	79
Figura 3.14: Aumento do teor de COD em função do consumo de cloro, ao fim de 120, 180 e 330 minutos	80
Figura 3.15: Estudo da influência de ar na cloragem	80
Figura 4.1: Gráfico de probabilidade normal (<i>normal p-p plot</i>), var. BkP	89
Figura 4.2: Dispersão de resíduos, var. BkP	89
Figura 4.3: Var. BkP - Resultados obtidos <i>versus</i> os resultados previstos (a) Ensaio 1, cloro adicionado: 0,03 mg mL ⁻¹ ; (b) Ensaio 2, cloro adicionado: 0,05 mg mL ⁻¹ ; (c) Ensaio 3, cloro adicionado: 0,2 mg mL ⁻¹	90
Figura 4.4: Gráfico de probabilidade normal (<i>normal p-p plot</i>), var. SC	93

Figura 4.5: Dispersão de resíduos, var. SC	93
Figura 4.6: Var. SC - Resultados obtidos <i>versus</i> os resultados previstos (a) Ensaio 3, cloro adicionado: 0,2 mg mL ⁻¹ ; (b) Ensaio 4, cloro adicionado: 0,5 mg mL ⁻¹ ; (c) Ensaio 5, cloro adicionado: 5,0 mg mL ⁻¹	94
Figura 5.1: Abordagem combinada para a definição de VLE	100
Figura 5.2: Mistura de uma rejeição num curso de água	101
Figura 5.3: <i>Discharge Test</i> : Modelação matemática do	103
Figura 5.4: <i>Input</i> para a linha de água (ETAR L, condições anuais)	114
Figura 5.5: <i>Input</i> para a rejeição (ETAR L, descarga de 66 µg L ⁻¹ , condições anuais)	114
Figura 5.6: <i>Output</i> do <i>Discharge Test</i> (ETAR L, descarga de 66 µg L ⁻¹ , condições anuais)	114
Figura 5.7: <i>Input</i> para a rejeição (ETAR L, descarga de 8,1 µg L ⁻¹ , condições anuais)	115
Figura 5.8: <i>Output</i> do <i>Discharge Test</i> (ETAR L, descarga de 8,1 µg L ⁻¹ , condições anuais)	115
Figura 5.9: Formação de CHCl ₃ com cloro adicionado de 0,03 e 0,05 mg mL ⁻¹	121
Figura 6.1: Modelo de Avaliação de Risco para os Recursos Hídricos	126
Figura 6.2: Matriz para definição do grau de risco para as captações de água subterrânea	128
Figura 6.3: Matriz para definição do grau de risco para as águas superficiais	128
Figura 6.4: Implantação do campo de Golfe A	134
Figura 6.5: Implantação do campo de Golfe B	134
Figura 6.6: Carta de vulnerabilidade à poluição	135
Figura 6.7: ETAR J	136
Figura 6.8: ETAR K	137
Figura 6.9: ETAR L	138
Figura 6.10: ETAR M	139

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Microrganismos patogénicos transmitidos através da água para consumo humano	6
Tabela 2.2: Valores guia para as águas para consumo humano	34
Tabela 2.3: ETAR urbanas em Portugal	36
Tabela 2.4: Critérios PBT e vPvB (tempos de semivida)	51
Tabela 3.1: Composição média de águas residuais tratadas em ETAR da região do Algarve	62
Tabela 3.2: Formulações de águas residuais artificiais	63
Tabela 3.3: Caracterização das diferentes águas residuais artificiais	64
Tabela 3.4: Caracterização da ARA0 a vários tempos de reação após cloração	65
Tabela 3.5: Ensaio de <i>breakpoint</i>	66
Tabela 3.6: Procedimentos para recolha de amostras	68
Tabela 3.7: Caracterização das águas residuais artificiais	69
Tabela 3.8: Curvas de <i>breakpoint</i>	70
Tabela 3.9: Ensaio de carência de cloro relativos à ARA4	72
Tabela 3.10: Ensaio 1 – Amostra ARA1, cloro adicionado: 0,03 mg mL ⁻¹	73
Tabela 3.11: Ensaio 2 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,05 mg mL ⁻¹	73
Tabela 3.12: Ensaio 3 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,20 mg mL ⁻¹	74
Tabela 3.13 Ensaio 4 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 0,50 mg mL ⁻¹	75
Tabela 3.14: Ensaio 5 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 5,0 mg mL ⁻¹	75
Tabela 3.15: Cloro residual e carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de reação e às várias doses de cloro	79
Tabela 3.16: Resultados do ensaio da influência de ar na cloração - Ensaio sem ar (amostra ARA4, cloro adicionado: 0,05 mg mL ⁻¹)	81
Tabela 3.17: Resultados do ensaio da influência de ar na cloração - Ensaio com ar (amostra ARA4, cloro adicionado: 0,05 mg mL ⁻¹)	81
Tabela 4.1: Coeficientes referentes à equação 4.2 (var. BkP)	85
Tabela 4.2: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 (var. BkP)	85
Tabela 4.3: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. BkP)	86
Tabela 4.4: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. BkP)	86
Tabela 4.5: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. BkP)	86
Tabela 4.6: Transformação de variáveis	87
Tabela 4.7: Coeficientes referentes à equação 4.3 (var. BkP)	87
Tabela 4.8: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.3 com exclusão de <i>outliers</i> (var. BkP)	87

Tabela 4.9: ANOVA (var. BkP)	89
Tabela 4.10: Intervalos de confiança para os coeficientes de regressão da equação 4.4	89
Tabela 4.11: Coeficientes referentes à equação 4.2 (var. SC)	91
Tabela 4.12: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 (var. SC)	91
Tabela 4.13: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. SC)	91
Tabela 4.14: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. SC)	91
Tabela 4.15: Coeficientes de variação referentes à equação 4.2 com exclusão de <i>outliers</i> (var. SC)	92
Tabela 4.16: Coeficientes referentes à equação 4.3 (var. SC)	92
Tabela 4.17: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.3 com exclusão de <i>outliers</i> (var. SC)	92
Tabela 4.18: ANOVA (var. SC)	93
Tabela 4.19: Intervalos de confiança para os coeficientes de regressão da equação 4.5	94
Tabela 4.20: Dados de autocontrolo (pH, CQO, N _{Total} e CHCl ₃) referentes a 4 ETAR sitas na região do Algarve	95
Tabela 4.21: ETAR J - Formação de CHCl ₃ de acordo com a equação 4.4 (var. BkP) e dados de projeto	96
Tabela 4.22: ETAR J - Formação de CHCl ₃ de acordo com a equação 4.5 (var. SC) e dados de projeto e caudal real	97
Tabela 4.23: ETAR K, L e M - Formação de CHCl ₃ de acordo com a equação 4.4 (var. BkP)	97
Tabela 4.24: Efluentes do trabalho de Espigares et al. - Formação de CHCl ₃ de acordo com a equação 4.4 (var. BkP)	98
Tabela 5.1: Dados dos meios recetores	110
Tabela 5.2: Determinação da concentração de triclorometano (C ₀)	111
Tabela 5.3: ETAR J (população rural) - Determinação de VLE(t) _{Corrigido}	111
Tabela 5.4: ETAR L (população urbana) - Determinação de VLE(t) _{Corrigido}	112
Tabela 5.5: ETAR J (população rural) - Definição das “condições fronteira”	113
Tabela 5.6: ETAR L (população urbana) - Definição das “condições fronteira”	113
Tabela 5.7: ETAR J (população rural) - Validação de VLE	116
Tabela 5.8: ETAR L (população urbana) - Validação de VLE	117
Tabela 5.9: Avaliação de cumprimento de condições do <i>Discharge Test</i> para rejeição com VLE cumprindo a razão VLE=10·NQA	118
Tabela 5.10: VLE propostos	118
Tabela 5.11: Determinação do cloro a adicionar para aplicação de técnicas de <i>breakpoint</i> e supercloragem	120
Tabela 5.12: Razão carência de cloro/dosagem de cloro	121
Tabela 6.1: Parâmetros usados para a definição das escalas específicas de risco para fontes de perigo	127

Tabela 6.2: Escalas de risco relativas às fontes de perigo fixas	129
Tabela 6.3: Escalas de risco relativas às fontes de perigo móveis	129
Tabela 6.4: Escala de importância relativa para os fatores associados aos recursos hídricos (x_i) e às fontes de perigo (y_i)	130
Tabela 6.5: Campos de golfe avaliados	133
Tabela 6.6: Risco parcial associado a práticas de reutilização (recursos hídricos)	134
Tabela 6.7: ETAR J - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl	136
Tabela 6.8: ETAR K - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl	137
Tabela 6.9: ETAR L - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl	138
Tabela 6.10: ETAR M - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl	139

Lista de Acrónimos

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AHA	Ácidos Haloacéticos
ANOVA	Análise de Variância
APA-ARH	Agência Portuguesa do Ambiente - Administração da Região Hidrográfica
APA-LRA	Laboratório de Referência do Ambiente da Agência Portuguesa do Ambiente
ARA	Água Residual Artificial
AWWA	American Water Works Association (Associação Americana de Entidades da Água)
CE	Comunidade Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
CMD	Concentração Máxima Diária
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio
DQA	Diretiva-Quadro da Água
e.p.	Equivalente Populacional
ECD	Electron Capture Detector (Detetor de captura eletrónica)
ECHA	European Chemicals Agency (Agência Europeia dos Produtos Químicos)
EEA	European Environmental Agency (Agência de Ambiente Europeia)
ERA	Environmental Risk Assessment (Avaliação de risco ambiental)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FC	Fator(es) Crítico(s)
FQ	Físico-Químicas
GC	Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa)
HS	Headspace
ID ₅₀	Infectious Dose (Dose Infeciosa)
INAG	Instituto da Água
INSAAR	Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Águas e de Águas Residuais
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)
LD ₅₀	Lethal Dose (Dose Letal)
LLE	Liquid-Liquid Extraction (Extração líquido-líquido)

LPME	Liquid-Phase Microextraction (Micro-extração em fase líquida)
MARRH	Modelo de Avaliação de Risco para os Recursos Hídricos
Milli-Q	Água ultrapura, com uma resistividade de 18 MΩ.cm, obtida através de um sistema Millipore Milli-Q185 Plus
MON	Matéria Orgânica Natural
MS	Mass Spectrometry (Espectrometria de massa)
NMDA	Nitrosodimetilamina
NQA	Normas de Qualidade Ambiental
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico)
OMS	Organização Mundial de Saúde
PaP	Poluentes alvo de Preocupação
PBT	Persistent Bioaccumulative and Toxic (Critérios de Toxicidade, Persistência e potencial de Bioacumulação)
PDMS	Polydimetilsiloxane
PEC	Predicted Environmental Concentration (Concentrações ambientais preditas)
PNEC	Predicted No Effect Concentration (Concentrações ambientais preditas sem efeito)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de substâncias químicas)
SIG	Sistemas de Informação Geográfica
SMWWW	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
SNIRH	Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos
SPD	Subprodutos da Desinfecção
SPME	Solid-Phase Microextraction (Micro-extração em fase sólida)
SPSS	<i>Software IBM SPSS Statistics</i>
SS	Sólidos em Suspensão
SUVA	Specific Ultraviolet Absorbance (Absorvência específica)
THM	Trihalometanos
UE	União Europeia
UNGA	United Nations General Assembly (Assembleia Geral das Nações Unidas)
UNICEF	United Nations Children's Fund (Fundo das Nações Unidas para a Infância)
USAID	United States Agency for International Development (Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional)
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos)
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Absorvência no Ultravioleta
UV-C	Radiação Ultravioleta Curta

Var. BkP	Variante <i>breakpoint</i>
Var. SC	Variante Supercloragem
VLE	Valor(es) Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível
vPvB	Very Persistent, very Toxic (Critérios de elevada Persistência e elevado potencial de Bioacumulação)
WHO	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)
ZAC	Zonas Ameaçadas pelas Cheias
ZM	Zonas de Mistura

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

O desenvolvimento das populações impõe inúmeras pressões sobre os recursos hídricos, devido ao contínuo aumento da procura de quantidades suficientes de águas de boa qualidade para múltiplos fins, e.g., o abastecimento público, o uso agrícola e industrial, a utilização recreativa e paisagística, etc. (figuras 1.1 e 1.2).



Figura 1.1: Abastecimento público: Barragem de Odelouca, Algarve, em julho de 2009, antes de se iniciar o enchimento (Fonte: APA-ARH Algarve)



Figura 1.2: Utilização paisagística: Campo de golfe, Algarve (Fonte: APA-ARH Algarve)

Esta pressão crescente tem inúmeros impactos na quantidade e na qualidade do meio hídrico, com implicações diretas na saúde humana, sendo as doenças veiculadas pela água, uma das maiores causas de mortalidade a nível mundial, designadamente as doenças infecciosas, como a cólera ou a febre tifoide (BARTRAM et al., 1996, WHO, 2003).

O acesso das populações à água potável é fundamental para a sua sobrevivência, constituindo assim um direito básico do Homem (UNGA, 2010, WHO, 2011).

Neste sentido, desde há muito, têm sido desenvolvidas técnicas para garantir a qualidade das águas destinadas ao consumo humano, designadamente ao nível da remoção e/ou inativação de microrganismos patogénicos. Refira-se que, desde o início do século XX têm sido utilizados produtos químicos com o objetivo de garantir a qualidade microbiológica da água (CHOWDHURY et al., 2009). No entanto, há cerca de 6000 anos já a civilização grega utilizava algumas práticas, como a fervura ou a exposição à luz solar, para melhorar o aspeto estético da água (ASHBOLT, 2004).

Os requisitos de qualidade físico-químicos e microbiológicos da água variam em função dos respetivos usos, incrementado o grau de exigência quanto mais nobre for o fim a que a água se destina.

Para garantir a qualidade e um abastecimento seguro às populações, o tratamento da água é um fator-chave para a redução das doenças transmitidas pela água, nomeadamente a remoção e/ou inativação de microrganismos patogénicos, ou seja, a desinfeção da água (ASHBOLT, 2004, SWIM, 2010, WHO, 2011, ZHANG et al., 2013).

Durante o processo de desinfeção, em especial, no caso dos tratamentos químicos, podem ocorrer reações secundárias com outras substâncias presentes na água, e.g., matéria orgânica, que podem levar à formação de subprodutos (AMY et al., 1984, WALFISH e JANAUER, 1979, WANG et al., 2010), os quais poderão ser suscetíveis de provocar efeitos adversos nas populações, dado que poderão ser tóxicos ou apresentar potencial genotóxico (HRUDEY, 2009, TOMINAGA e MIDIO, 1999, WANG et al., 2007, ZHANG et al., 2013), bem como no ambiente devido à respetiva toxicidade, persistência e bioacumulação (CE, 2008, DAGINNUS et al., 2011).

Deste modo, a caracterização destes subprodutos, em termos dos mecanismos de formação, dos aspetos quantitativos e qualitativos e respetivas vias de exposição, é de extrema importância tendo em vista a proteção integrada da saúde humana e das massas de águas superficiais ou subterrâneas, passíveis de serem afetadas por este tipo de contaminantes.

A proteção das populações e dos recursos hídricos só é possível através da definição e aplicação de medidas que visem a minimização e/ou mitigação dos impactos negativos deste tipo de contaminantes.

A utilização crescente de inúmeras substâncias químicas, mesmo a nível doméstico (e.g., medicamentos, produtos de higiene e de limpeza, etc.), associada a um desenvolvimento das técnicas analíticas, tem levado à descoberta de novos poluentes e, conseqüentemente, de novos subprodutos das reações de desinfeção, cuja toxicidade poderá ser superior à dos contaminantes até agora conhecidos (RICHARDSON et al., 2007).

1.2 Objetivos

A Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000 (Diretiva-Quadro da Água) estabelece, através do princípio da dimensão ambiental da água, a necessidade de um elevado nível de proteção dos recursos hídricos, de modo a garantir a sua utilização sustentável, uma vez que só a boa qualidade da água conseguirá assegurar o abastecimento das populações com água potável (CE, 2000).

Neste âmbito, os objetivos deste estudo visam a proteção das massas de água contra a poluição causada por poluentes específicos, em particular o triclorometano (clorofórmio), resultante das reações secundárias da desinfecção da água por cloragem. Com o presente trabalho pretende-se:

- Definir um modelo de formação de triclorometano em águas residuais destinadas à reutilização;
- Desenvolver um modelo que permita definir valores limite de emissão para o triclorometano, a aplicar às águas residuais tratadas a rejeitar no meio hídrico e avaliar as técnicas de cloragem associadas à reutilização para rega de espaços verdes (e.g., de campos de golfe), tendo em conta as variações sazonais e de modo a não colocar em risco o cumprimento das normas de qualidade ambiental previstas para as águas superficiais;
- Efetuar a análise da viabilidade de integração de técnicas analíticas com metodologias de avaliação de risco;
- Aprofundar os conhecimentos de alguns aspetos da química analítica e ambiental.

1.3 Estrutura do trabalho

A tese desenvolve-se ao longo de sete capítulos, que se organizam em quatro partes. Na primeira parte, que integra os dois primeiros capítulos, efetua-se o enquadramento da tese e apresentam-se os fundamentos teóricos relativos à poluição microbiológica da água e o respetivo controlo através da desinfecção, com ênfase para as técnicas de cloragem e a respetiva formação de subprodutos, designadamente trihalometanos. É também apresentada uma breve revisão dos conceitos de quimiometria e respetiva aplicação no desenvolvimento de modelos de formação de compostos organoclorados. É ainda introduzida a avaliação de risco e a importância da respetiva utilização para prevenção da contaminação dos recursos hídricos decorrente dos subprodutos da desinfecção.

A segunda parte da tese integra os capítulos 3 e 4, onde é apresentada a componente experimental que engloba a simulação de águas residuais artificiais destinadas à reutilização para rega, a cloragem das mesmas e o correspondente estudo de formação de triclorometano ao longo do tempo, fazendo-se variar também a dose de cloro adicionado, a temperatura constante. No capítulo 4 desenvolve-se um modelo de formação para o triclorometano, através dos resultados experimentais obtidos e respetiva validação mediante aplicação a condições reais (dados de ETAR sitas no Algarve, Portugal).

A terceira parte da tese engloba os capítulos 5 e 6, onde se desenvolve uma metodologia para a definição de Valores Limite de Emissão a aplicar a águas residuais cloradas a rejeitar no meio hídrico, aplicando os resultados do modelo de formação de triclorometano, definido no capítulo anterior. São também avaliadas as técnicas de cloragem a aplicar a águas residuais

tratadas destinadas à reutilização (rega de campos de golfe), de modo a não colocar em risco o meio hídrico. No capítulo 6 aplicam-se metodologias de avaliação de risco para apreciação dos sistemas onde se pretende efetuar cloração de águas residuais e das áreas onde se prevê a rega com efluentes tratados.

Na última parte da tese são apresentadas as principais conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Importância do controlo da poluição microbiológica da água

O escoamento natural da água envolve fenómenos de transporte de sedimentos, substâncias poluentes, microrganismos, entre outros (CUNHA et al., 2004) que podem contribuir para a poluição hídrica em conjunto com outro tipo de fontes de contaminação, tais como a rejeição de águas residuais (tratadas ou não tratadas) e de águas pluviais, passíveis de arrastarem contaminantes, ao longo dos respetivos sistemas de drenagem antes de alcançarem os recursos hídricos (HENJUM et al., 2010, LOOS et al., 2008). A presença de material fecal de origem humana ou animal constitui uma das principais fontes de microrganismos com capacidade de provocar doença designados por microrganismos patogénicos (ASHBOLT, 2004, SWIM, 2010, WHO, 2011).

Contudo, cada ribeira, lago ou outro tipo de massa de água tem uma capacidade limitada para depurar a poluição descarregada e reduzir o número de microrganismos patogénicos por processos naturais de inativação e destruição, os quais podem ser conseguidos através de fenómenos de adsorção, predação, diluição, variações térmicas ou por ação da radiação solar (GERARDI e ZIMMERMAN, 2004).

A qualidade microbiana da água pode variar significativamente de uma forma muito rápida, podendo os picos de contaminação contribuir para um aumento do risco de infeção e consequente doença. Existe ainda um outro aspeto negativo a ter em consideração, que reside no facto de que quando se deteta a contaminação, geralmente, já um número considerável de indivíduos poderá ter sido exposto (WHO, 2011).

A nível mundial mais de 780 milhões de pessoas continuam a não ter acesso a água potável e cerca de 2,5 biliões não dispõem de saneamento básico. Esta situação é mais premente nos países em vias de desenvolvimento, sites em algumas regiões da África, Ásia e América Latina, com particular incidência nas zonas rurais. Este facto leva a que a maioria das infeções ocorridas seja por doenças transmitidas pela água (tabela 2.1), estimando-se que a nível mundial estas sejam responsáveis pela morte de 1,8 milhões de pessoas por ano (OECD e WHO, 2003, WHO, 2014) e que as doenças diarreicas sejam responsáveis pela morte de cerca de 1400 crianças por dia (com idade abaixo dos 5 anos), sendo a principal causa de morte a diarreia infecciosa (UNICEF, 2014). Na água podem estar presentes bactérias, vírus, protozoários e helmintas, que constituem microrganismos patogénicos passíveis de provocarem enfermidades (CHEREMISINOFF, 2002, GIRONES et al., 2010).

Tabela 2.1: Microrganismos patogénicos transmitidos através da água para consumo humano

Microrganismos Patogénicos	Risco de Ocorrência de Infecção Assintomática	Doenças Provocadas
BACTÉRIAS		
<i>Campylobacter jejuni</i> , <i>C. coli</i> <i>Escherichia coli</i>	Elevado Elevado	Gastroenterite Gastroenterite
<i>Salmonella typhi</i> Other <i>Salmonellae</i> <i>Shigella spp.</i> <i>Vibrio cholerae</i> <i>Yersinia enterocolitica</i>	Elevado Elevado Elevado Elevado Elevado	Febre Tifoide Salmonelose Disenteria (Shigelose) Cólera Yersiniosis (diarreia aguda)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ^a <i>Aeromonas spp.</i>	Moderado Moderado	Infecção por <i>Pseudomonas</i> Gastroenterite, Septicemia
VÍRUS		
Adenovírus Enterovírus Vírus da Hepatite A	Elevado Elevado Elevado	Doenças Respiratórias Doenças Musculares, Poliomielite Hepatite
Vírus Transmitidos Entericamente: Vírus da Hepatite não A e não B, Hepatite E	Elevado	Hepatite
Agente <i>Norwalk</i> Rotavírus Pequenos Vírus Redondos	Elevado Elevado Moderado	Gastroenterite Diarreia Infantil Diarreia
PROTOZOÁRIOS		
<i>Entamoeba histolytica</i> <i>Giardia intestinalis</i> <i>Cryptosporidium parvum</i>	Elevado Elevado Elevado	Disenteria Giardiase Enterocolite Aguda
HELMINTAS		
<i>Dracunculus medinensis</i>	Elevado	Drancunliose ou Doença do verme da Guiné

Fontes: (ASHBOLT, 2004, GADGIL, 1998, HOPKINS et al., 2008, SCOARIS et al., 2008, WHO, 2003).

^a A principal via de infecção é por contacto com a pele, apesar de poder afetar oralmente pacientes com cancro ou imunodeprimidos.

Uma percentagem significativa de doenças veiculadas pela água continua a não ser detetada, devido, por um lado, aos fracos sintomas das doenças gastrointestinais (náuseas, diarreia, vômitos, dores abdominais) e, por outro, por poderem estar dissimuladas com a circulação de outras doenças entre as populações, ao nível endémico, transmitidas por outras vias, e.g., pessoa-a-pessoa, alimentos e contacto com animais (ASHBOLT, 2004, GADGIL, 1998, HOPKINS et al., 2008, SCOARIS et al., 2008, WHO, 2003).

As características microbiológicas das águas para consumo humano constituem assim uma das maiores preocupações dos consumidores, das entidades responsáveis pelo fornecimento de água potável, das autoridades de saúde pública e dos organismos reguladores. Acresce-se, ainda, o facto de que as águas para consumo constituem um potencial vetor de transporte de microrganismos patogénicos para um número significativo de indivíduos, causando posteriormente estado de doença. Esta situação tem sido reportada em vários países, com

diferentes níveis de desenvolvimento económico (HEWITT et al., 2011, MURTHY, 2013, OECD e WHO, 2003, WHO/UNICEF, 2012).

A qualidade da água pode afetar diretamente a saúde humana não pela sua ingestão, mas também através dos cuidados básicos de higiene ou da utilização sanitária, ou por via indireta, como componente de alimentos ou pelos usos recreativos (WHO, 2006), como por exemplo a prática banhar.

A capacidade dos agentes infecciosos provocarem doença e afetar o hospedeiro designa-se por patogenicidade. O desenvolvimento de doença com sintomas clínicos detetáveis depende de vários fatores tais como, a capacidade invasiva (habilidade do agente infeccioso para se espalhar pelos tecidos), a capacidade de infeção (habilidade do agente para estabelecer um ponto focal de infeção) e o potencial patogénico (grau ou severidade dos danos passíveis de serem provocados pelo agente).

A dose letal (LD_{50}^1) e a dose infecciosa (ID_{50}^2) correspondem ao número de agentes patogénicos com capacidade para matar ou infetar 50 % de uma dada amostra (e.g., cobaias), respetivamente, num dado período de tempo. No processo e desenvolvimento da doença, outro fator importante a ter em conta é o período de latência dos agentes infecciosos, i.e., o período de tempo em que estes se mantêm inativos no hospedeiro infetado (BITTON, 2005, PRESCOTT et al., 2002).

Alguns microrganismos patogénicos possuem ainda a capacidade de produzir toxinas, também estas capazes de provocar doenças, e/ou alterar as suas estruturas tornando-os resistentes a condições ambientais desfavoráveis (GERARDI e ZIMMERMAN, 2004).

Periodicamente têm de ser efetuadas análises microbiológicas às águas para assegurar a qualidade das mesmas. Porém, a pesquisa de todos os microrganismos causadores de infeção é uma tarefa árdua e onerosa, tendo em conta que os agentes patogénicos encontram-se em número restrito e os métodos destinados ao respetivo isolamento e quantificação são frequentemente longos e complexos. Uma vez que a maioria da poluição microbiológica advém das águas residuais, em particular dos microrganismos patogénicos provenientes da excreção de fezes e urinas, de origem humana e animal, a abordagem usual é a pesquisa de microrganismos indicadores (ASHBOLT et al., 2001, BITTON, 2005).

O termo microrganismo indicador refere-se a um tipo de microrganismo cuja presença na água determina que a mesma está poluída com material fecal de origem humana ou de outros animais de sangue quente (BERG, 1978). Atualmente utilizam-se três grupos que abarcam

¹ LD - Lethal Dose.

² ID - Infectious Dose.

todo o conceito de indicador: indicadores microbiológicos de processo, indicadores patogénicos e indicadores de padrões microbiológicos (ASHBOLT et al., 2001).

Nas águas para consumo humano e águas residuais têm sido usados como indicadores de poluição patogénica os seguintes grupos ou espécies: coliformes totais, coliformes fecais e *Escherichia coli*, estreptococos fecais, bactérias *Clostridium* sulfito redutoras, colifagos, etc. (BLANCH e JOFRE, 2004, GIRONES et al., 2010).

Por exemplo, no que se refere à qualidade das águas para uso balnear, os indicadores de contaminação microbiológica utilizados são a *Escherichia coli* e os Enterococos intestinais, cujo normativo de qualidade é descrita na Diretiva 2006/7/CE (CE, 2006a). Nas águas residuais, o número e variedade de agentes presentes difere em função do estado epidemiológico da população (BLANCH e JOFRE, 2004, GIRONES et al., 2010).

Nas doenças veiculadas pela água, a maioria dos casos são provocados pelos microrganismos clássicos, e.g., cólera e febre tifoide. Todavia, tem sido detetada a emergência de agentes patogénicos, quer ao nível de novas espécies, quer ao nível da emergência de agentes já conhecidos em novas zonas do planeta. Também tem sido observada a reemergência de antigos agentes após longos períodos de inatividade (SHARMA et al., 2003, WHO, 2003). E.g., estudos efetuados em águas superficiais recetoras de águas residuais, sitas no Brasil e em Espanha, revelaram a presença de novos vírus (alguns tipos *polyomavirus*, picornavírus e vírus tipo-asfarvírus), sugerindo que a quantidade de vírus existente poderá ser muito superior à atualmente conhecida (CALGUA et al., 2013).

As alterações ecológicas, incluindo as devidas ao desenvolvimento económico e ao ordenamento do território, têm sido fatores que têm afetado a expansão das infeções (BLANCH e JOFRE, 2004). Ainda assim, outras condições têm estado a contribuir para a emergência e/ou reemergência de agentes patogénicos passíveis de transmitir doenças através da água, particularmente (COLOMBO et al., 2009, WHO, 2003):

- Novas condições ambientais: Desflorestação e reflorestação; Controlo e regularização dos recursos hídricos (barragens, irrigação, etc.); Centrais de arrefecimento de água; Alteração das práticas agrícolas e industriais; Sistemas de transporte de água: esquema desadequado e deficientes condições de manutenção; Aumento do número de emergências humanitárias;
- Alterações no comportamento humano e vulnerabilidades: Circulação de pessoas com acesso rápido a transporte a nível mundial; Alterações demográficas; Aumento dos grupos populacionais de risco; Libertação propositada ou acidental de agentes patogénicos para a água; Aumento do número de emergências humanitárias;

- Novas tecnologias: Controlo e regularização dos recursos hídricos (barragens, irrigação, etc.); Centrais de arrefecimento de água; Alteração das práticas agrícolas e industriais; Drenagem, tratamento e reutilização de águas residuais;
- Avanços científicos: Uso excessivo e inapropriado de antibióticos, medicamentos antiparasitas e inseticidas/biocidas; Alteração das práticas agrícolas e industriais; Métodos avançados de deteção e análise; Uso desadequado da nova geração de inseticidas.

Associadas aos fatores anteriormente mencionados dever-se-ão ainda acrescentar as alterações climáticas, visto que estas levam a ajustamentos da distribuição geográfica de alguns vetores que transmitem os agentes infecciosos, aumentando as áreas endémicas para algumas infeções (BLANCH e JOFRE, 2004, HUNTER, 2003, LAMBIN et al., 2010).

A presença de microrganismos patogénicos nas águas residuais depende das características da população, podendo a sua densidade variar de zero a milhões por mililitro. Consequentemente poderão existir diferenças de densidade microbiológica para uma mesma área geográfica, em diferentes períodos temporais e diferenças para as várias regiões do globo, num mesmo período de tempo (BARKER et al., 2013, BLANCH e JOFRE, 2004).

De um modo geral, nos países em vias de desenvolvimento, as densidades de agentes “clássicos” passíveis de provocar doenças transmitidas pela água são muito superiores (em género e em número) às verificadas nos países desenvolvidos. No entanto, o mesmo não acontece com os agentes emergentes, sendo atualmente este fenómeno, quer seja pelas práticas diárias das populações, quer seja pelo número de dados disponíveis, mais visível nos países industrializados. Por exemplo, as bactérias resistentes aos antibióticos têm muito maior expressão nos países desenvolvidos (BLANCH e JOFRE, 2004, DIALLO et al., 2013).

Devido aos elevados caudais de efluentes descarregados diariamente nas massas de água e observando os respetivos usos das águas recetoras (rega, uso recreativo ou produção de água para consumo humano), os processos de redução natural dos agentes patogénicos são inadequados para a proteção dos recursos hídricos e da saúde pública. Também a alteração do pH dos meios recetores e o aumento da carga de nutrientes poderá comprometer as próprias formas naturais de redução e inativação dos organismos microbiológicos. Por conseguinte, a desinfecção assume um papel primordial no controlo da qualidade das águas e proteção das populações contra os agentes infecciosos (AIZENBERG-GERSHTEIN et al., 2012, GERARDI e ZIMMERMAN, 2004).

2.2 Desinfecção

2.2.1 Remoção de microrganismos patogénicos

Em 1885, a desinfecção foi considerada como sendo a destruição de algo infeccioso (STERNBERG, 1885). Este conceito tem evoluído, sendo atualmente definido como um processo de destruição seletiva dos organismos passíveis de causarem doenças, até um determinado nível previamente considerado como apropriado (MCDONNELL e BURKE, 2011). Não obstante, durante este processo nem todos os organismos são destruídos, consistindo este facto na diferença entre a desinfecção e a esterilização, onde ocorre a remoção total da carga microbiana (TCHOBANOGLIOUS et al., 1991).

Refira-se que o atual conceito de desinfecção preconiza não só a destruição ou inativação dos microrganismos bacilares, mas também dos vírus. Consequentemente, o uso das bactérias coliformes como indicador de qualidade da água e da eficiência do processo poderá provocar alguma controvérsia, por este tipo de bactérias ser mais fácil de destruir que as espécies virais (CHEREMISINOFF, 2002, MCDONNELL e BURKE, 2011). O desinfetante ideal deverá então possuir um conjunto de características variadas que permita uma remoção eficiente da carga patogénica, nomeadamente:

- Ser altamente tóxico para os microrganismos, mesmo a grandes diluições;
- Ser solúvel em água e nos tecidos celulares;
- Não sofrer praticamente nenhuma perda de ação germicida;
- Ser tóxico para os microrganismos, mas não para os seres humanos ou outros animais;
- Ser homogéneo;
- Não ser adsorvido em qualquer material orgânico, para além do constituinte dos tecidos celulares;
- Ser eficiente na gama da temperatura ambiente;
- Ter capacidade de penetrar através das superfícies;
- Não corroer as superfícies metálicas;
- Desodorizar enquanto desinfeta;
- Estar disponível em grandes quantidades e a preço razoável.

Dadas as especificidades requeridas, verifica-se que não será fácil encontrar o desinfetante ideal (RUTALA et al., 2008, TCHOBANOGLIOUS et al., 1991). De igual modo, o uso de um único desinfetante poderá não ser prático nem viável, do ponto de vista económico, pelo que os sistemas de desinfecção resumem-se, vulgarmente, numa combinação de tratamentos em série ou em paralelo, que poderão consistir em processos químicos ou físicos (CHEREMISINOFF, 2002).

Os agentes desinfetantes poderão atuar de quatro formas, provocando efeitos letais sobre os microrganismos, i.e., poderão (TCHOBANOGLIOUS et al., 1991):

- Provocar danos nas paredes celulares;
- Alterar a permeabilidade celular;
- Alterar a natureza coloidal do conteúdo celular;
- Inibir a atividade enzimática.

Dado que as águas tratadas não são, na maioria dos casos, consumidas ou usadas de imediato, correm o risco de serem novamente contaminadas, o que determina a necessidade do processo de desinfecção deixar um certo poder residual desinfetante na água (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003, THAYANUKUL et al., 2013), i.e., uma água para que possa ser usada terá de ser desinfetada e ficar com um poder ligeiramente desinfetante.

Qualquer que seja o sistema de desinfecção escolhido, para que este seja eficaz, o desinfetante terá de estar presente numa dada “concentração” C e deverá contactar com a água um dado período de tempo mínimo, designado por tempo de contacto t (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

A eficiência da desinfecção química depende essencialmente da concentração do agente desinfetante presente e do tempo de contacto entre este e as águas a tratar, podendo este efeito ser demonstrado empiricamente através da seguinte expressão (EDWARDS et al., 2002, TCHOBANOGLOUS et al., 1991):

$$C^n t_p = \text{Constante} \quad (2.1)$$

sendo C - Concentração do agente desinfetante
 n - Constante
 t_p - Tempo requerido para uma dada percentagem de mortandade

Num sistema físico é necessário o recurso a modelos cinéticos para garantir um dado nível de decaimento microbiano num determinado espaço de tempo. A maioria dos modelos existentes consiste em modificações empíricas da equação de *Chick* (eq. 2.2), que traduz uma cinética de primeira ordem (JENSEN, 2010, TCHOBANOGLOUS et al., 1991), sendo um dos mais usuais a equação de *Hom-Power* (eq. 2.3):

$$\frac{dN}{dt} = -kN \quad (2.2)$$

$$\frac{dN}{dt} = -kmN^x C^n t^{m-1} \quad (2.3)$$

sendo N - Número de microrganismos
 t - tempo (min)
 k - Constante de velocidade da reação (min^{-1})
 m, n e x - Constantes

Quando $x=m=1$, a equação 2.3 é designada por lei de *Chick-Watson*, onde n representa um coeficiente de diluição (JENSEN, 2010).

2.2.2 Processos físicos

Existem diversos processos físicos utilizados para desinfecção da água, sendo os mais usuais a utilização de calor, radiação ultravioleta e utilização de ação mecânica (TCHOBANOGLIOUS et al., 1991). Por não envolverem reações químicas, este tipo de processos não levam à formação de subprodutos.

2.2.2.1 Calor

A forma mais simples e mais antiga de utilização de calor, para inativação de microrganismos, consiste no aquecimento da água até ao ponto de ebulição (FIEBELKORN et al., 2012), durante um determinado período de tempo, cerca de um a cinco minutos. A temperatura elevada afeta fortemente os microrganismos, devido às células vegetativas serem destruídas à medida que as proteínas desnaturam e outros componentes hidrolisarem. Conquanto, algumas bactérias, na presença de água, são capazes de formarem esporos tornando-as particularmente resistentes ao calor. Em geral, a maioria das espécies microbianas são destruídas entre os 40 e os 100°C, enquanto as algas, fungos e protozoários morrem entre os 40 e os 60 °C (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

Na indústria alimentar, a utilização de calor é muito comum, designadamente nos processos de pasteurização (RUTALA et al., 2008, TCHOBANOGLIOUS et al., 1991), i.e., a exposição dos alimentos a temperaturas altas, por longos períodos de tempo, de modo a que as espécies microbianas passíveis de provocarem doenças e/ou a degradação dos géneros alimentares sejam destruídas (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

Porém, a tolerância microbiana ao calor e, conseqüentemente, os processos de desinfecção podem ser afetados por diversos fatores, tais como a turvação da água, as concentrações celulares, o estado fisiológico, etc. (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

2.2.2.2 Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV), na gama de comprimento de onda entre os 250 e os 270 nm, possui ação germicida, sendo o poder desinfetante máximo obtido perto dos 253,7 nm (ALONSO et al., 2004), i.e., na gama conhecida por UV-C ou radiação ultravioleta curta (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

A inativação microbiana é causada pela absorção dos raios UV que provoca uma reação fotoquímica, alterando os ácidos nucleicos essenciais para as funções celulares. Aos 254 nm a capacidade de reprodução celular é afetada, visto que ocorre alteração do ADN³ celular (AL-

³ ADN – Ácido Desoxirribonucleico.

SHAMMA'A et al., 2001, ALONSO et al., 2004, CHEREMISINOFF, 2002, OU et al., 2011, USEPA, 1999).

Todavia, alguns microrganismos apresentam uma capacidade foto reativa quando expostos a determinados comprimentos de onda, i.e., sob certas condições, algumas espécies microbianas poderão ser capazes de reparar o ADN afetado, recuperando a capacidade de reprodução, tornando-se novamente ativas. Geralmente, a foto reativação ocorre como consequência de um efeito catalisador da radiação visível da luz solar, fora da gama de comprimentos de onda com poder germicida (DANIEL et al., 2001, SALCEDO et al., 2007, USEPA, 1999).

A capacidade de reativação é variável de organismo para organismo, tendo sido detetada esta habilidade nas espécies indicadoras de coliformes e na *Shigella*. Por outro lado, os vírus⁴ e outros tipos de bactérias não apresentam foto reatividade. Nos microrganismos foto reativos, a capacidade de recuperação do ADN diminui com o passar do tempo, tendendo a afetação deste ácido nucleico a tornar-se irreversível, o que sugere que este tipo de reação só é passível de ocorrer num dado período crítico inicial após a desinfecção, depois do qual esta capacidade é diminuída ou mesmo anulada (SALCEDO et al., 2007, USEPA, 1999).

O processo de desinfecção por UV consiste na exposição da água à radiação, conseguido através da passagem de um dado caudal através de um conjunto de lâmpadas próprias para o efeito, sendo as mais comuns as lâmpadas de vapor de mercúrio a média e baixa pressão (AL-SHAMMA'A et al., 2001, SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

Por conseguinte, a eficiência do tratamento depende de vários fatores, designadamente das:

- Características das águas a tratar:
 - A temperatura da água, apesar de não ter qualquer influência no processo de desinfecção, interfere com o rendimento das lâmpadas quando submergidas em água (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003);
 - A matéria orgânica e sólidos dissolvidos e/ou em suspensão absorvem a radiação UV, pelo que o valor da turvação da água deverá ser o mais baixo possível (ALONSO et al., 2004, SOLSONA e MÉNDEZ, 2003);
 - A matéria orgânica e sólidos dissolvidos e em suspensão e outros parâmetros tais como o pH, cálcio, alcalinidade, dureza e a presença de ferro poderão contribuir para a obstrução das mangas que envolvem as lâmpadas e sensores, o que provoca uma redução da quantidade de radiação que passa através das mesmas (COTTON e PASSANTINO, 2005);

⁴ Exceto nas situações em que estes infetem células hospedeiras fotoreativas.

- Características do sistema de desinfecção:
 - A morte dos microrganismos depende diretamente da dose de radiação, i.e., da energia aplicada por unidade de área (CHEREMISINOFF, 2002). Deste modo, e tendo presente que a própria água também absorve a luz UV, os sistemas de desinfecção deverão ser desenhados de modo que as lâmpadas sejam mergulhadas numa pequena altura de água, permitindo que a radiação chegue a todos os pontos do caudal a tratar (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003), i.e., o caudal e as condições hidráulicas são determinantes para o dimensionamento e configuração do sistema de desinfecção (COTTON e PASSANTINO, 2005);
 - A eficiência dos sistemas de desinfecção poderá ser afetada pela “qualidade da energia”, uma vez que as lâmpadas de UV são muito sensíveis às flutuações de corrente (COTTON e PASSANTINO, 2005).

A radiação ultravioleta, aplicada na dosagem adequada, apresenta uma eficiência significativa na redução de microrganismos patogénicos, incluindo vírus. Teoricamente, a taxa de sobrevivência (R) é uma função exponencial do tempo de exposição (t) e da intensidade da radiação UV (I), ou seja:

$$It = -\frac{\ln R}{k} \quad (2.4)$$

onde k é uma constante que caracteriza o contaminante. Para uma mortalidade de 99 % (i.e., R= 1 %),

$$It = \frac{4,6}{k} \quad (2.5)$$

Os valores de It variam entre 4×10^{-3} e 2×10^{-2} J cm⁻², para a maioria dos microrganismos (AL-SHAMMA'A et al., 2001).

O Sol é a fonte natural de radiação ultravioleta, mas a absorção das ondas curtas pela camada de ozono impede que a maioria da radiação UV-C atinja a superfície terrestre, pelo que a aplicação deste tipo de sistemas de tratamento depende de fontes artificiais de luz (DANIEL et al., 2001), como se referiu.

No entanto, a combinação dos raios ultravioleta presentes na radiação solar com a ação natural do calor pode também ser utilizada, e.g., para o tratamento das águas residuais por sistemas de lagoas de estabilização, que consiste na utilização de lagoas pouco profundas e com elevados tempos de retenção (60 a 90 dias). A combinação de lagoas anaeróbias com lagoas aeróbias permite uma remoção significativa da carga microbiana.

2.2.2.3 Ação mecânica

A eficiência da desinfecção é fortemente afetada pela presença de sólidos em suspensão (SS), pelo que, associadas aos sistemas de tratamento deverão ser preconizadas etapas de remoção de SS, i.e., sistemas de filtração. Aliada à remoção de sólidos ocorre alguma remoção microbiológica (DÉNIEL et al., 2004, TCHOBANOGLIOUS et al., 1991). Os sistemas de filtração poderão ser de três tipos:

- Filtração em leito granular

Consiste na utilização de meios filtrantes em mono ou multicamada, com diferentes materiais, e.g., areia e antracite, com fluxo de água ascendente ou descendente, sob pressão ou gravíticos, com alturas de leito variáveis. Este tipo de filtros é muito utilizado, e.g., no tratamento de águas de piscinas ou a montante dos sistemas de radiação ultravioleta, em estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

- Filtração Superficial

Este sistema baseia-se na passagem do fluxo de água através de um suporte poroso fixo, e.g., uma tela. Para afinação de efluentes secundários podem ser usados filtros de tela, filtros de discos ou filtros de tela-diamante (tela em forma prismática).

- Filtração por membranas

Este tipo de desinfecção consiste na filtração através de membranas, compostas por polímeros orgânicos. Este tipo de processo promove a remoção de partículas em suspensão coloidal, microrganismos, moléculas orgânicas de elevado peso molecular e em alguns casos, substâncias dissolvidas.

Em função das características das membranas e pressão, os processos existentes são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, diálise e eletrodialise (MONTE e ALBUQUERQUE, 2010).

A osmose inversa, por ser um sistema oneroso, é um processo, vulgarmente, utilizado para a dessalinização da água do mar ou no tratamento de águas lixiviantes de aterros sanitários.

2.2.3 Processos químicos

Os agentes químicos podem inativar os microrganismos através da (DANIEL et al., 2001):

- Destruição ou alteração estrutural da organização celular através do ataque aos principais constituintes das células, e.g., destruição da parede celular ou modificação das funções de semipermeabilidade das membranas;
- Interferência no metabolismo energético, por alteração das funções enzimáticas;
- Interferência na biossíntese e no crescimento dos ácidos nucleicos, das coenzimas e da parede celular, através da alteração da síntese proteica.

Os produtos químicos mais usuais em processos de desinfecção são o cloro e seus compostos e o ozono (CHOWDHURY et al., 2009). Uma outra gama de substâncias pode ainda ser utilizada, como por exemplo, bromo, iodo, fenol e compostos fenólicos, álcoois, metais pesados e alguns compostos, corantes, sabões e detergentes sintéticos, compostos de quaternários de amónio, peróxido de hidrogénio e vários compostos alcalinos e ácidos (TCHOBANOGLOUS et al., 1991).

A desinfecção de águas para consumo humano com recurso a compostos de cloro foi pela primeira vez utilizada em Middlekerke, na Bélgica, em 1902 e a ozonização em Nice, na França em 1906 (CHOWDHURY et al., 2009).

2.2.3.1 Ozonização

O ozono é um gás alótropo do oxigénio (O_3), bastante instável nas condições de pressão e temperatura normal, altamente corrosivo e tóxico (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003). É um gás incolor e com um odor pungente, detetável a concentrações abaixo dos 0,02 a 0,05 ppm por volume (USEPA, 1999).

O ozono apesar de ser bastante instável na água, reagindo de forma variada com os diversos componentes das águas naturais, apresenta como característica única a capacidade de decomposição em radicais hidroxilo ($\cdot OH$), os quais constituem o oxidante mais forte conhecido na água (GARCIA-AC et al., 2010, VON GUNTEN, 2003).

O uso deste gás para o tratamento de água potável, vulgarmente designado por ozonização, consiste na desinfecção combinada com uma forte capacidade oxidante, permitindo assim, para além da remoção de microrganismos patogénicos, a remoção de (PETER e VON GUNTEN, 2007, USEPA, 1999):

- Poluentes inorgânicos, e.g., ferro, manganês e sulfitos;
- Micropoluentes orgânicos, poluentes fenólicos, alguns pesticidas;
- Macropoluentes orgânicos, com incremento da biodegradabilidade de alguns compostos orgânicos e controlo dos precursores de subprodutos de reação;

- Cor, sabor e odor.

Nas águas naturais, numa primeira fase ocorre um forte declínio inicial do ozono, sucedendo uma segunda fase, onde o decaimento pode ser explicado por uma cinética de primeira ordem, podendo o respetivo tempo de semivida variar entre alguns segundos a algumas horas. A estabilidade do ozono depende das características da matriz aquosa, particularmente do pH, da matéria orgânica natural (MON) presente e da alcalinidade (VON GUNTEN, 2003).

O pH da água é determinante pelo facto do ião hidróxido determinar o início da decomposição da molécula de ozono, podendo a iniciação da reação ser artificialmente acelerada pelo aumento de pH (GOTTSCHALK et al., 2010, VON GUNTEN, 2003). Em águas com concentrações baixas de sequestrantes (baixo teor de carbono orgânico dissolvido, baixa alcalinidade) ocorre um consumo das moléculas de ozono e dos radicais hidroxilo, diminuindo a capacidade de oxidação do sistema (VON GUNTEN, 2003).

As moléculas de ozono podem reagir com a MON presente na água de duas formas distintas, sofrendo reações diretas ou indiretas (com sequestração dos radicais hidroxilo e formação de radicais superóxidos), que determinam a formação de produtos distintos. Esta etapa é designada por propagação. Contrariamente, algumas substâncias orgânicas ou inorgânicas (e.g., carbonatos/bicarbonatos), presentes na água, reagem com os iões hidroxilo sem originarem iões superóxidos, provocando o término da sequência de reações e consequentemente o decaimento de ozono (GOTTSCHALK et al., 2010, VON GUNTEN, 2003).

Apesar de se conhecerem as constantes para as reações que envolvem espécies inorgânicas (VON GUNTEN, 2003), é muito difícil avaliar a estabilidade real do ozono nas águas naturais (ou águas residuais) devido ao facto de se desconhecer o efeito da MON, que tanto pode atuar como promotora, provocando a propagação da reação, como inibidora, i.e., sequestrando os radicais hidroxilo livres, levando ao término da reação (GOTTSCHALK et al., 2010).

Sintetizando, a desinfecção por ozonização baseia-se na adição de ozono às águas a tratar em quantidade suficiente, de modo a satisfazer as carências decorrentes da tipologia das reações atrás descritas e a manter um teor de ozono residual na água por um dado período de tempo, de modo a assegurar a inativação ou destruição dos microrganismos patogénicos, através do desarranjo dos ácidos nucleicos das células bacterianas (DANIEL et al., 2001).

A eficiência do processo depende essencialmente da concentração de desinfetante durante o processo, dada a complexidade dos mecanismos reacionais com a matéria orgânica. Outro aspeto importante a ter em conta é o contacto dos microrganismos com o desinfetante, pelos que os sistemas de ozonização deverão dispor de câmaras de contacto, de modo a garantir uma difusão eficiente do gás por todo o caudal a tratar (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

A ozonização apresenta a vantagem de ser eficiente na remoção de alguns agentes infecciosos, como a *Giardia spp* e *Cryptosporidium spp*, os quais são difíceis de controlar e remover devido ao facto de ocorrerem, de um modo geral, em pequenas concentrações nas origens de água (para produção de água potável), apresentarem uma dose infetante para os seres humanos baixa, quando comparada com outros microrganismos patogénicos, serem difíceis de inativar pela ação de alguns agentes químicos (e.g., cloro) e ser difícil de determinar se estão efetivamente mortos após os processos de desinfecção (FINCH e BELOSEVIC, 2001, GOTTSCHALK et al., 2010). Como resultado do elevado poder oxidante, a ozonização pode também promover a remoção de micropoluentes, designadamente de algumas substâncias disruptoras endócrinas (BOURGIN et al., 2013).

O ozono é uma substância muito tóxica, pelo que nas águas para consumo humano, os teores em excesso terão de ser removidos antes da entrada destas águas na respetiva rede de distribuição. A exposição a pequenas doses (≈ 1 ppm), por curtos períodos de tempo, pode provocar cefaleias, tosse, secura da garganta e das mucosas. A exposição a doses mais elevadas pode provocar edema pulmonar, fadiga, taquicardia, diminuição da pressão arterial, dispneia, entre outros sintomas. Estima-se que a exposição a concentrações de 50 ppm, durante 30 minutos, possa ser fatal (GOTTSCHALK et al., 2010).

Face ao exposto, a ozonização apresenta a desvantagem de não deixar qualquer poder residual desinfetante na água. Decursivo desta prática pode suceder a formação de subprodutos, designadamente bromatos, bromofórmio, ácido bromoacético, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Dentro destes compostos, os aldeídos são, em princípio, os mais preocupantes em termos de efeitos na saúde humana (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003). A formação de subprodutos relativos à oxidação de micropoluentes também já foi detetada. Para uma melhor caracterização do potencial tóxico associado a este tipo de subprodutos terão de ser levados a cabo estudos de monitorização da atividade biológica complementar, e.g., toxicidade aguda e crónica (BOURGIN et al., 2013).

2.2.3.2 Cloragem

A desinfecção da água com recurso a cloro (cloragem) foi introduzida de forma significativa a nível mundial no início do século XX e foi responsável por um aumento da esperança de vida em cerca de 50 % nos países desenvolvidos (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

A cloragem é um dos processos mais usuais no controlo da poluição, podendo ser usada quer nos sistemas de abastecimento de água quer no tratamento das águas residuais, de modo a que estas satisfaçam os objetivos de qualidade ambiental previstos para as águas recetoras e de modo a não pôr em causa os respetivos usos (WANG et al., 2005), e.g., produção de água para consumo humano, uso balnear, produção de moluscos bivalves, etc.

A utilização de cloro ou compostos clorados apresenta algumas vantagens competitivas, que fazem com que ainda hoje seja um dos métodos com maior taxa de utilização a nível mundial, uma vez que esta prática (RUTALA et al., 2008, SOLSONA e MÉNDEZ, 2003, USEPA, 1999):

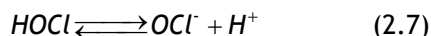
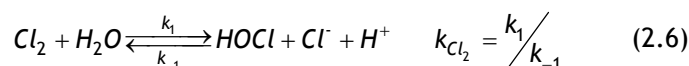
- Apresenta uma eficiência elevada na inativação/remoção de larga gama de microrganismos patogénicos geralmente presentes na água;
- Está disponível, a nível mundial, em quantidades significativas e a preços acessíveis;
- Utiliza equipamentos simples e fáceis de manusear;
- Apresenta um excelente grau de persistência na água, i.e., permite a desinfecção da água e a manutenção de uma água ligeiramente desinfetante (poder residual).

O mecanismo de inativação bacteriana através do cloro ainda não é bem conhecido, presumindo-se que resulte de vários fatores, incluindo a oxidação de enzimas sulfídricas e aminoácidos, cloração de cadeias cíclicas nos aminoácidos, perda de conteúdo intracelular, diminuição da absorção de nutrientes e oxigénio, inibição da síntese proteica, oxidação de componentes da respiração, diminuição da produção da adenosina trifosfato, quebra da cadeia de ADN e redução da respetiva síntese (RUTALA et al., 2008). No caso dos vírus, estes produtos químicos provocam alteração das cadeias de ácidos nucleicos (DANIEL et al., 2001).

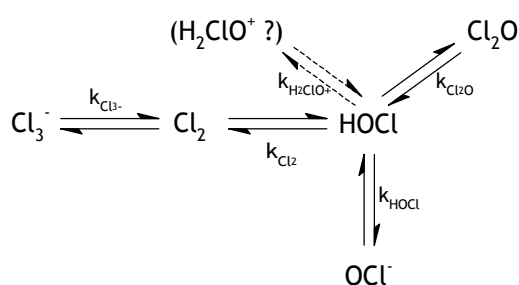
O cloro tem revelado um excelente poder na remoção de bactérias e vírus, porém não demonstra eficiência significativa na inativação de protozoários, e.g., oocistos de *Cryptosporidium parvum* e cistos de *Giardia lamblia* (SHIN e LEE, 2010, USEPA, 1999). Os compostos de cloro mais utilizados para a desinfecção das águas são o cloro gasoso, o hipoclorito de sódio, NaOCl, e o hipoclorito de cálcio, Ca(OCl)₂ (RUTALA et al., 2008, SOLSONA e MÉNDEZ, 2003, USEPA, 1999).

Desta forma, o cloro pode ser utilizado como agente químico oxidante para desinfecção primária (pré-tratamento) das águas destinadas à produção de água para consumo humano, ou para desinfecção secundária, no pós-tratamento ou afinação, quer das águas potáveis (ACERO et al., 2010, DEBORDE e VON GUNTEN, 2008), quer das águas residuais.

O cloro gasoso (Cl₂) sofre uma reação de hidrólise (eq. 2.6), onde a constante de equilíbrio (k_{Cl_2}) varia entre $1,3 \times 10^{-4}$ e $5,1 \times 10^{-4}$, para temperaturas entre 0 e 25 °C (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008). Um dos produtos da reação consiste no ácido hipocloroso (HOCl). Este é um ácido fraco, que em solução aquosa se dissocia (eq. 2.7) com constante de dissociação (k_{HOCl}), a 20 °C, de $2,5 \times 10^{-8}$ (WANG et al., 2005). Assim, nas condições típicas de tratamento de água, para valores de pH entre 6 a 9, a dissociação é incompleta e ambas as espécies, o ácido hipocloroso e o ião hipoclorito, coexistem na matriz aquosa.



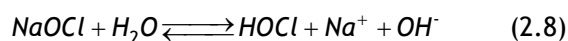
Para valores de pH superiores a 4, na presença de concentrações significativas de cloretos (superiores a 170 mg L⁻¹), a hidrólise do cloro é praticamente completa, podendo o teor de Cl₂, presente na água tratada, ser considerado desprezável. Para além destas espécies poderão ainda existir outros intermediários clorados, e.g., tricloreto (Cl₃⁻) e o hemióxido de cloro (Cl₂O) ou ainda espécies H₂OCl⁺ (figura 2.1), principalmente induzidas a valores de pH inferiores a 4 (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).



Equações	Constante de Equilíbrio a 25 °C
$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$k_{\text{HOCl}} = 2,9 \times 10^{-8}$
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$k_{\text{Cl}_2} = 5,1 \times 10^{-4} \text{ M}^2$
$\text{H}_2\text{OCl}^+ \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+$	$k_{\text{H}_2\text{OCl}^+} = 10^{-3} \cdot 10^{-4}$
$2 \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{Cl}_2\text{O}} = 8,7 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$	$k_{\text{Cl}_3^-} = 0,191$

Figura 2.1: Equilíbrio químico do cloro em solução aquosa a 25°C (adaptado de DEBORDE e VON GUNTEN, 2008)

A utilização de compostos de sódio e cálcio (NaOCl e Ca(OCl)₂) no tratamento de águas, à semelhança da hidrólise do cloro gasoso, induz a formação de ácido hipocloroso:



O uso de qualquer um destes compostos provoca um aumento do pH, atendendo à libertação do ião hidroxilo (USEPA, 1999).

O poder germicida do ácido hipocloroso (HOCl) é muito superior ao do íão hipoclorito (OCl⁻). Logo, tendo em conta que o HOCl é a espécie dominante a valores de pH baixos, a desinfecção por cloragem será mais eficiente à medida que o pH da água diminui.

Durante o decorrer do processo de tratamento, para um mesmo valor de pH, a eficiência de inativação microbiana é semelhante para as duas espécies cloradas, após o incremento de cloro. Sendo que a adição de cloro gás diminui o pH da solução, enquanto a adição de hipoclorito torna-a mais alcalina. Em consequência, a ausência de controlo dos valores de pH, durante o tratamento, determina que o cloro na forma gasosa apresente uma maior eficiência no processo de desinfecção (USEPA, 1999).

A utilização deste gás apresenta alguns inconvenientes, destacando-se que o cloro na forma gasosa está rotulado como tóxico e perigoso para o ambiente. No que respeita à saúde humana, esta substância gasosa está classificada com as seguintes advertências de perigos: “H330⁵: mortal por inalação”, “H319: provoca irritação ocular grave” e “H315: provoca irritação cutânea” (ECHA, 2013).

Concludentemente, o respetivo manuseamento envolve riscos para os operadores dos sistemas de desinfecção e para os consumidores/utilizadores das águas tratadas (e.g., uma fuga não detetada e não controlada atempadamente poderá provocar acidentes graves que poderão colocar em risco a vida humana). Estes factos implicam que a utilização deste gás requeira meios técnicos apropriados e pessoal qualificado para o efeito (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

O hipoclorito de sódio, em concentrações superiores a 5 % de cloro ativo, está rotulado como corrosivo e perigoso para o ambiente. No que respeita à saúde humana, esta substância gasosa está classificada com as seguintes advertências de perigos: “H314: provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves” e “H318: provoca lesões oculares graves” (ECHA, 2013), pelo que o seu manuseamento também requer algum cuidado, contudo esta substância, ao contrário do cloro gasosos, pode ser adicionada manualmente às águas a tratar (SOLSONA e MÉNDEZ, 2003).

O cloro e respetivos compostos, devido ao elevado poder oxidante, para além da desinfecção são também utilizados para outros tipos de tratamento de água, e.g., remoção de cor, sabor e controlo de odores, remoção de algas, manutenção de meios filtrantes e remoção de ferro e manganês (USEPA, 1999).

Para além do pH, outros fatores ambientais influenciam a eficiência do cloro na inativação microbiana, e.g., a temperatura e a turvação da água, o tempo de contacto, o grau de mistura na matriz aquosa, a presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas interferentes e

⁵ Frases H - Frases de perigo (*Hazard*).

a concentração de cloro disponível para a desinfecção. Usualmente, a eficiência do processo aumenta com (USEPA, 1999):

- Concentrações elevadas de cloro disponível;
- Tempos de contacto adequados;
- Bom grau de mistura;
- pH baixo;
- Turvação baixa;
- Ausência de substâncias interferentes.

A reatividade do cloro depende da especiação do cloro em função do pH. Durante o tratamento da água, entre as várias espécies cloradas em solução aquosa, o ácido hipocloroso é aquele que apresenta uma maior reatividade. As restantes formas estão tipicamente presentes em concentrações muito baixas ou apresentam uma reatividade insuficiente para ser considerada significativa. Na presença de compostos orgânicos ou inorgânicos (X), as reações que ocorrem durante o processo de desinfecção podem expressar-se segundo as seguintes equações químicas (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008):

- Reações com ácido hipocloroso



Os processos de desinfecção com catálise ácida estão comumente associados à espécie H_2OCl^+ . Não obstante, têm sido levantadas algumas dúvidas quanto à existência desta espécie. Segundo alguns autores, para baixos valores de pH, o Cl_2 (em solução aquosa) parece ser a forma de cloro reativo mais provável (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

- Reações com cloro



A maioria das reações dos compostos orgânicos ou inorgânicos com as espécies cloradas parecem seguir uma cinética de segunda ordem, de acordo com a equação:

$$-\frac{d[X]_T}{dt} = k_{ap} [HOCl] [X]_T \quad (2.13)$$

sendo k_{ap} - Constante cinética aparente de segunda ordem

$[HOCl]$ - Somatório das concentrações das espécies $HOCl$ e OCl^- presentes na água em tratamento

$[X]$ - Somatório das concentrações das várias espécies orgânicas e inorgânicas presentes na água em tratamento, a uma dada temperatura T

Em geral, a constante cinética aparente de segunda ordem depende do pH, na medida em que para um mesmo composto, a reatividade das espécies $HOCl$ e OCl^- varia significativamente e, por outro lado, nas águas em tratamento poderão coexistir várias formas de X . Assim, no caso de um composto X estar presente em solução aquosa em ambas as formas HX e X^- , a cinética da reação de cloração pode ser descrita por:

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_i [HOCl][HX] + k_{ii} [HOCl][X^-] \quad (2.14)$$

sendo k_i e k_{ii} - Constantes cinéticas de segunda ordem para as reações do $HOCl$ com cada uma das espécies de X (HX ou X^-), de acordo com a equação 2.10.

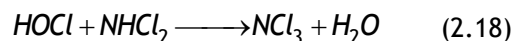
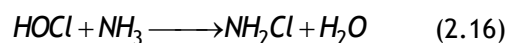
Combinando as expressões 2.13 e 2.14 e considerando as constantes de acidez quer para as espécies cloradas (k_{HOCl}), quer para X (k_{HX}), então a dependência de k_{ap} do pH, pode ser evidenciada através da seguinte expressão (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008):

$$k_{ap} = \frac{k_i [H^+]^{-2} + k_{ii} k_{HX} [H^+]}{[H^+]^2 + k_{HOCl} [H^+] + k_{HX} [H^+] + k_{HOCl} k_{HX}} \quad (2.15)$$

As espécies cloradas presentes num dado meio aquoso, disponíveis para reagirem com os microrganismos e outra matéria orgânica e inorgânica presente constituem o chamado cloro livre, cuja concentração condiciona a eficiência dos processos de desinfecção.

Deste modo, as espécies cloradas passíveis de estarem presentes, dependendo, do valor de pH da água durante os processos de desinfecção reagem de forma variada com a MON presente na água, originando os chamados Subprodutos da Desinfecção (SPD) por cloração (ACERO et al., 2010, DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

Quando as águas a tratar contêm azoto na forma amoniacal (NH_3/NH_4^+), a adição de cloro livre leva à formação de cloraminas. Na adição de ácido hipocloroso à água a tratar, este reage com o amoníaco, induzindo numa primeira fase a formação de monoclорaminas e sucessivamente de di e tricloraminas, de acordo com as seguintes reações (AWWA, 2006, DEBORDE e VON GUNTEN, 2008, QIANG e ADAMS, 2004):



Do ponto de vista cinético, a formação de monocloramina pode ser explicada quer pela via iónica, i.e., entre o ião OCl^- e NH_4^+ , quer pela via não iónica. Todavia, o mecanismo reacional entre as espécies iónicas parece ser pouco plausível, pelo que a reação tenderá a ocorrer entre as espécies HOCl e NH_3 (QIANG e ADAMS, 2004).

A distribuição entre os produtos da reação, nomeadamente mono e dicloramina, depende do pH, temperatura, tempo de contacto e a relação entre o cloro e o azoto. De um modo geral, para valores de pH entre 6,5 e 8,5, para uma relação mássica de $\text{Cl}_2:\text{N}$ de 5:1, predomina a formação de monocloramina (QIANG e ADAMS, 2004).

O cloro pode ainda reagir com outros compostos azotados de origem orgânica presentes na água, e.g., proteínas ou aminoácidos, originando cloraminas orgânicas. Enquanto as formas cloradas (HOCl , OCl^- ou Cl_2) constituem o cloro livre, as cloraminas representam o cloro combinado, apresentando também propriedades oxidantes (AWWA, 2006, DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

A reatividade do cloro diminui à medida que aumenta o número de átomos de cloro nas espécies cloraminadas, o que sugere um mecanismo de ataque eletrofílico do HOCl sobre o azoto nas cloraminas (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

Nas condições típicas dos sistemas de tratamento de águas para consumo, a monocloramina é a espécie dominante, a qual possui um poder oxidante semelhante ao do cloro livre, mas um poder desinfetante mais fraco (VIKESLAND et al., 2001).

Este tipo de compostos são menos reativos que o cloro livre, o que os torna atrativos para utilização como desinfetantes secundários para manutenção de um poder residual nas águas distribuídas, nomeadamente nas situações em que há dificuldade em manter o nível de cloro livre e/ou quando há risco de formação excessiva de SPD (VIKESLAND et al., 2001, WHO, 2011). No entanto, torna-se importante a otimização dos sistemas de desinfecção à base de cloraminas para minimizar a ocorrência de subprodutos (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008). Uma outra desvantagem das cloraminas é que as mesmas têm sido referenciadas como tóxicas para doentes hemodialisados (NAKAI et al., 2000).

Os mecanismos que envolvem a inativação dos microrganismos patogénicos pelas cloraminas ainda não são totalmente conhecidos, pelo que existe alguma controvérsia sobre a razão pela qual estas espécies possuem um poder desinfetante inferior ao do cloro livre. Uma explicação possível é a diferença entre a velocidade de difusão das espécies cloradas através das paredes celulares. Outra hipótese poderá ser a reversibilidade das reações entre as cloraminas e as enzimas (BLACK & VEATCH, 2010).

A técnica de cloragem mais usual consiste na cloragem *breakpoint*, a qual se baseia na utilização de uma dose de cloro suficiente para reagir rapidamente com todo o azoto amoniacal presente nas águas a tratar e deixar um teor residual de cloro livre para proteção das águas contra a reinfecção, desde o tratamento até ao ponto de entrega (AWWA, 2006, ESPIGARES et al., 2013). Durante este processo, o cloro livre não só reage com o azoto amoniacal, mas também com outros compostos orgânicos, dado ser um forte agente oxidante (BLACK & VEATCH, 2010, TCHOBANOGLOUS et al., 1991).

À medida que o cloro é adicionado à água (figura 2.2), numa primeira fase, as substâncias facilmente oxidáveis (e.g., Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S e matéria orgânica) reagem com o cloro reduzindo-o a ião cloreto (Zona 1, até ao ponto A). Uma vez satisfeita a carência inicial de cloro, o azoto amoniacal presente (e os outros compostos orgânicos) reage com o cloro, originando preferencialmente a monocloramina e consoante a relação molar cloro-ião amónia ultrapassa a razão 1:1, as formas predominantes passam a ser a di e a tricloramina (zona 2), até um ponto (ponto B) em que as mesmas se passam a decompor (zona 3), e que todo o azoto amoniacal (e a maioria dos compostos orgânicos) seja oxidado. Este ponto da reação é designado por *breakpoint*, após o qual, a adição de cloro resulta na formação de cloro residual livre (AWWA, 2006, BLACK & VEATCH, 2010, TCHOBANOGLOUS et al., 1991).

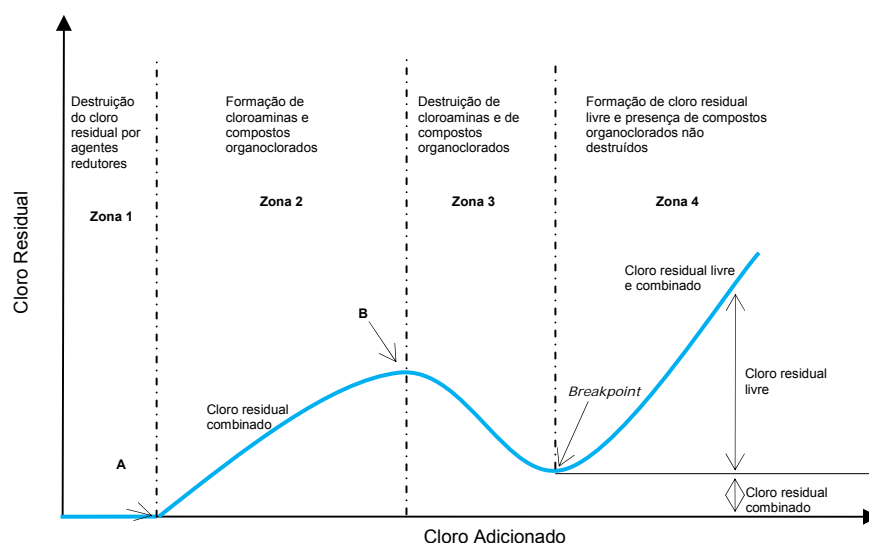
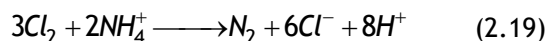


Figura 2.2: Curva teórica de cloragem (*breakpoint*) (adaptado de TCHOBANOGLOUS et al., 1991)

Desta forma, o *breakpoint* pode ser descrito como o instante em que toda a carência de cloro foi satisfeita e todo o cloro combinado foi destruído, pelo que a posterior adição de cloro resulta em cloro residual livre (AWWA, 2006, BLACK & VEATCH, 2010, ESPIGARES et al., 2013, YANG et al., 2005). Neste momento, o azoto amoniacal é oxidado a azoto (N₂) e o cloro reduzido a cloreto (Cl⁻) através de um conjunto complexo de reações, cuja estequiometria global pode ser representada através da seguinte equação:



Contudo esta equação não abarca toda a complexidade das reações envolvidas, incluindo os respetivos equilíbrios e cinéticas. Deste modo, no *breakpoint*, o azoto amoniacal pode desaparecer totalmente ou ser atenuado a uma pequena fração vestigial. De facto, na prática, uma pequena concentração de cloro residual combinado permanece em solução, constituindo um “mínimo irreduzível” (BLACK & VEATCH, 2010).

Outras técnicas de desinfecção à base de cloro consistem na cloragem marginal, i.e., na adição de cloro para garantir o teor de cloro residual livre desejado, no sistema de abastecimento. Este tipo de técnica é utilizada em sistemas de elevado nível de qualidade, onde a carência de cloro é muito baixa, podendo nunca ocorrer o *breakpoint*. Outro método de desinfecção (supercloragem/descloragem) baseia-se na adição de uma quantidade excessiva de cloro, para promover uma rápida desinfecção, seguida de uma redução do excesso de cloro livre. A remoção de cloro é importante para prevenir problemas de sabor. Este tipo de técnica utiliza-se quando as cargas bacterianas são variáveis ao longo do tempo ou o tempo de contacto no sistema de tratamento não é o suficiente para que as reações se completem (WHO, 2011).

2.2.3.3 Dióxido de cloro

Uma outra técnica de desinfecção química consiste na utilização de dióxido de cloro (ClO₂), a qual poderá ser encarada como uma potencial alternativa à cloragem e à ozonização. Todavia, este processo apresenta a desvantagem de não deixar qualquer poder residual nas águas tratadas (WHO, 2011).

O ClO₂ é um composto neutro que desinfeta por oxidação, mas sem cloração. Em concentrações elevadas reage violentamente com os agentes redutores, porém é um composto relativamente estável em soluções diluídas e devidamente contentorizadas, ao abrigo da luz. Nas águas para consumo humano, o produto final predominante da reação (cerca de 50 a 70 %) é o ião clorito (ClO₂⁻), sendo as outras espécies formadas o ião clorato (ClO₃⁻) e o ião cloreto (Cl⁻) (HOFMANN et al., 2004).

O dióxido de cloro possui um poder desinfetante superior ao do cloro, mas inferior ao do ozono, tendo-lhe sido reconhecida capacidade bactericida, virucida e para inativação de

protozoários, sendo sobretudo eficaz na destruição da *Giardia*, *Cryptosporidium* e de um elevado número de vírus (USEPA, 1999). O uso de ClO_2 conduz à formação de poucos SPD orgânicos. Pelo facto desta técnica de desinfeção requerer uma cloragem adicional para manutenção do poder residual desinfetante, nesta etapa pode ocorrer a formação de SPD por cloração (USEPA, 1999), e.g., numa solução de ClO_2 contendo 20 % de cloro livre, a formação de subprodutos aumenta em mais de 50 %, face a uma solução de apenas ClO_2 (HOFMANN et al., 2004).

2.3 Subprodutos da desinfeção por cloragem

2.3.1 Principais subprodutos

A utilização de compostos à base de cloro para desinfeção da água foi universalmente aceite e reconhecida como não constituindo qualquer risco potencial para a saúde humana até 1974, altura em que a Agência para Proteção do Ambiente Americana detetou que este processo era responsável pela formação de produtos organoclorados nas águas para consumo humano (WALFISH e JANAUER, 1979).

Nestes SPD incluem-se os trihalometanos (THM), nomeadamente o triclorometano⁶ (CHCl_3), o bromodiclorometano (CHBrCl_2), o dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e o tribromometano⁷ (CHBr_3), os quais constituem um risco potencial para a saúde humana, dado que poderão ser precursores de algumas formas de cancro (LI et al., 2003, RICHARDSON et al., 2007). Acrescente-se que a exposição humana às águas cloradas já foi epidemiologicamente implicada no aparecimento de cancro do intestino e da bexiga (RICHARDSON et al., 2007, XUE et al., 2009).

A formação de THM durante o processo de desinfeção ocorre na sequência da reação química do cloro (ou compostos clorados) com a matéria orgânica presente no meio aquoso, sendo os ácidos húmicos e fúlvicos os maiores precursores de THM (LI et al., 2003). Para além destes produtos, o segundo grupo prevalente dos SPD é constituído por uma fração de compostos orgânicos halogenados não voláteis, tais como os ácidos haloacéticos (AHA). Entre outros SPD encontram-se ainda os haloacetónitros, as halocetonas e a cloropicrina (HU et al., 1999, NIKOLAOU et al., 2004).

2.3.2 Formação de trihalometanos

A formação de THM pode ser esquematizada através da seguinte expressão, cuja cinética se desconhece (DUONG et al., 2003, GARRIDO e FONSECA, 2010):



⁶ Clorofórmio.

⁷ Bromofórmio.

De acordo com a literatura, os fatores que afetam a formação dos SPD durante o processo de cloração da água são a dose de cloro utilizada, o teor de cloro residual, a MON, a concentração de ião brometo, o tempo de contacto, o pH e a temperatura. Ainda assim, vários estudos com base em diversos tipos de águas e condições de cloração distintas têm originado conclusões controversas, devido às reações químicas envolvidas serem complexas e não estarem totalmente documentadas (ESPIGARES et al., 2013, NIKOLAOU et al., 2004, YANG et al., 2008).

Presume-se então que, a extensão do consumo de cloro e a formação dos SPD são influenciadas pelas características químicas da matéria orgânica presente no meio aquoso, visto que nem todas as frações de matéria orgânica dissolvida presentes na água reagem com o cloro de igual forma e com o mesmo grau (CHOW et al., 2006, ESPIGARES et al., 2013, GARRIDO e FONSECA, 2010, SIRIVEDHIN e GRAY, 2005, YANG et al., 2008).

A MON é uma mistura complexa de compostos orgânicos resultantes da degradação química e biológica de resíduos de espécies animais e vegetais, contendo cerca 50 % de substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos). Estas substâncias são essencialmente polieletrólitos aniônicos naturais de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, contendo diversos grupos funcionais, tais como, grupos fenólicos e carboxílicos. A fração não-húmica da MON é essencialmente constituída por proteínas, aminoácidos, carboidratos, gorduras e ácidos transfílicos⁸ (METSÄMUURONEN et al., 2012).

A maioria dos estudos levados a cabo tem incidido em amostras de água para consumo humano e de massas de água superficiais, não estando devidamente estudada a reatividade do cloro com as diferentes frações de matéria orgânica presentes noutros tipos de meios aquosos, como por exemplo nos efluentes tratados ao nível secundário (WATSON et al., 2012, XUE et al., 2009).

Até à data, os dados existentes indicam que quanto maior for a dosagem de cloro e a concentração de MON, maior será a tendência para a formação de SPD clorados. Também a presença de ião brometo aumenta a tendência de formação das espécies bromadas. Todavia, o efeito do tempo de contacto, do pH e da temperatura é mais complexo devido às reações de hidrólise, decomposição bacteriana e efeitos sobre a cinética das reações (NIKOLAOU et al., 2004).

Para melhor se perceber a cinética da formação dos THM foi recomendada a especificação das espécies orgânicas presentes nas águas sujeitas a processos de cloração, com identificação das estruturas potenciais ou dos grupos funcionais que potenciam a formação de THM (XUE et al., 2009). A medição da extensão da reação do cloro com a matéria orgânica contida numa

⁸ Frações transfílicas - Frações de compostos com polaridade intermédia entre as frações hidrofílicas e hidrofóbicas (XUE et al., 2008, YANG et al., 2013).

dada amostra de água, sob condições controladas e na presença de cloro livre em excesso constitui uma forma indireta de cálculo do potencial de formação de SPD (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005).

O cloro livre pode reagir com os compostos orgânicos, apresentando constantes cinéticas de segunda ordem que podem variar até dez ordens de grandeza. As reações que competem são a oxidação, a adição e a substituição eletrofílica. As duas primeiras são tipicamente lentas, sendo apenas o ataque eletrofílico suficientemente rápido para ser significativo. Consequentemente, o cloro é bastante seletivo no que se refere aos compostos orgânicos e a respetiva reatividade está limitada a certos locais específicos dentro das próprias moléculas (DEBORDE e VON GUNTEN, 2008).

Uma vez que as espécies cloradas aquosas são eletrofílicas, tendem a reagir com os pontos ricos em eletrões nas estruturas orgânicas, como por exemplo compostos aromáticos ativados e compostos β -dicarbonilifáticos. Vários investigadores descobriram que, de facto, parte da matéria orgânica aromática é responsável pelo consumo de cloro durante o processo de desinfecção (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005, YANG et al., 2008).

A alteração da composição química e estrutural na MON durante a cloragem continua a ser pouco conhecida, sendo geralmente aceite que estas reações constituem uma “caixa negra”, pelo que as mesmas continuam a ser investigadas na tentativa de se perceber melhor as interações entre o cloro e a MON (TIAN et al., 2013, XUE et al., 2009). Um estudo recente, efetuado por Tian *et al.*, em águas naturais com elevado teor de matéria orgânica e azoto amoniacal propõe um modelo reacional (figura 2.3), identificando as eventuais reações dominantes durante a cloragem e cloraminação (TIAN et al., 2013).

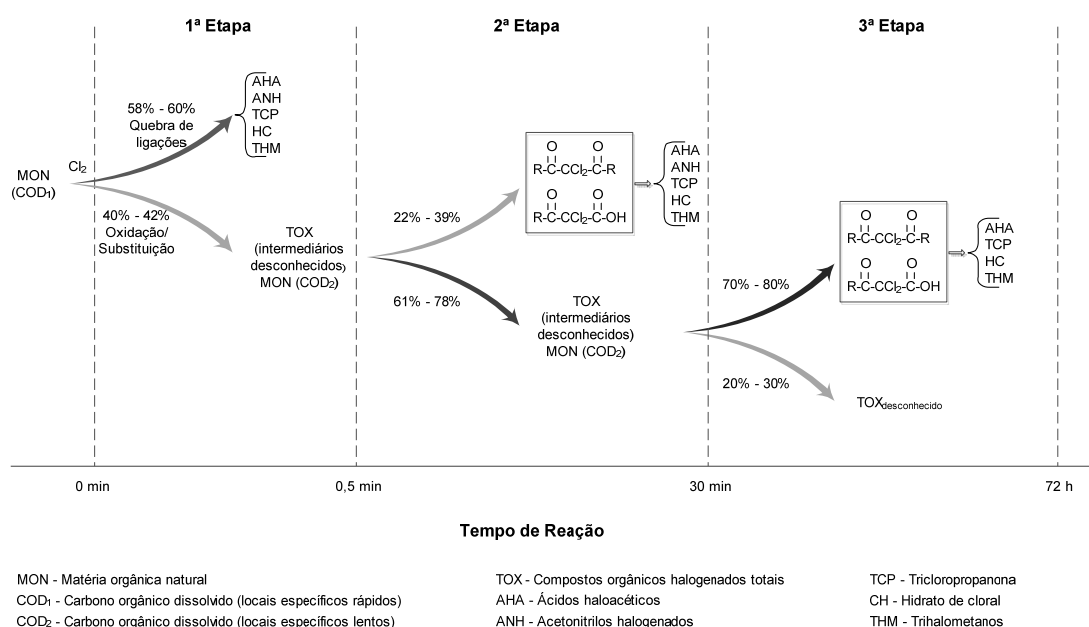


Figura 2.3: Modelo reacional entre o cloro e a matéria orgânica natural (adaptado de TIAN et al., 2013)

Um dado conjunto de parâmetros específicos tem vindo a ser utilizado para o cálculo do potencial de formação dos SPD, designadamente o Carbono Orgânico Total (COT), o Carbono Orgânico Dissolvido (COD), a absorvência no ultravioleta a 254 nm (UVA_{254}) e a absorvência específica ($SUVA^9$), devido a que a determinação dos “locais específicos” de reatividade é difícil e complexa (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005). A UVA_{254} mede essencialmente as ligações duplas conjugadas e aromáticas, enquanto a $SUVA$, obtida através da razão entre a UVA_{254} e o COD (eq. 2.21), é utilizada para avaliar o conteúdo aromático presente na MON e a hidrofobicidade da mesma (METSÄMUURONEN et al., 2012).

$$SUVA = \frac{UVA_{254}}{COD} \times 100 (\text{L/mg} \cdot \text{m}) \quad (2.21)$$

sendo UVA_{254} - Absorvência a 254 nm (cm^{-1})

COD - Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})

Nas águas para consumo humano, diversos modelos matemáticos têm sido propostos para quantificar a formação de SPD, baseados em reações com cinética de primeira ou pseudo-primeira ordem ou em reações com cinética de segunda ordem, conquanto menor atenção tem sido prestada às águas residuais.

Como já se referiu, a formação dos SPD depende das características da matéria orgânica presente. Por exemplo, nas águas residuais (domésticas ou urbanas) o teor de compostos aromáticos tende a ser menor em comparação com o das águas doces superficiais, pelo que muitas vezes os efluentes tendem a ser considerados como bioestabilizados. Assim, as águas residuais são consideradas como sendo menos reativas com o cloro do que a MON dos meios hídricos (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005).

Quando comparadas com as águas para consumo humano, as águas residuais tratadas por sistemas biológicos contêm uma maior carga microbiana e outros tipos de MON (ácidos húmicos, fúlvicos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos hidrófilos, carboidratos, agentes tensoativos, produtos intermédios da atividade microbiana e metabolitos microbianos), tornando os precursores de THM e AHA nos efluentes diferentes dos encontrados numa água para abastecimento típica, pelo que as reações entre o cloro e matéria orgânica dissolvida poderão ser à partida mais complexas. No entanto, os estudos existentes sobre a formação de THM e AHA em efluentes são limitados (SUN et al., 2009c, TANG et al., 2012, ZHANG et al., 2013).

Alguns trabalhos demonstram que o elevado teor de matéria orgânica de origem antropogénica, que resulta numa concentração elevada de COD, conduz a um potencial de

⁹ $SUVA$ - Specific Ultraviolet Absorbance.

formação de SPD significativo, com especial relevo na formação de organobromados (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005), quando prevalecem concentrações elevadas de ião brometo.

O ião brometo representa um papel muito importante na formação dos SPD. Note-se que, alguns compostos organobromados apresentam um maior risco para a saúde humana que os congêneres organoclorados. Na presença do ião Br^- , o ácido hipocloroso (HOCl) pode oxidar os brometos a ácido hipobromoso (HOBr), que é um agente halogenante mais forte que o HOCl (eq. 2.22). Por outro lado, o cloro tende a atuar preferencialmente como agente oxidante, enquanto o bromo atua como agente substituinte (SUN et al., 2009b, WANG et al., 2010).



À semelhança da reação de formação de THM a partir do HOCl (ver eq. 2.20), também a cinética da formação de THM a partir do HOBr se desconhece (eq. 2.23), apesar de se saber que esta última reação é muito mais rápida que a primeira (DUONG et al., 2003).



A incorporação de brometos nos THM e nos AHA aumenta com o acréscimo da relação molar Br^-/COD e também está relacionada com a dosagem de cloro e com a relação Br^-/NH_3 (WANG et al., 2010, YANG et al., 2005).

Antes do *breakpoint*, o azoto amoniacal é a espécie responsável pela maioria do consumo de cloro livre, sendo nesta fase a oxidação dos brometos pouco extensa, por resultar da competição entre as reações de formação de HOBr ($k=1,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e a monocloramina ($k=4,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Contudo, no *breakpoint* e a partir deste, a oxidação dos brometos aumenta significativamente, o que se deve ao facto das reações de formação de di e tricloramina serem mais lentas que a formação de monocloramina, e.g., $k_{\text{NHCl}_2}=1,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DUONG et al., 2003).

A cloração de águas contendo substâncias húmicas, azoto amoniacal e brometos constitui um sistema químico complexo que envolve várias reações de competição caracterizadas por cinéticas e estados de equilíbrio específicos¹⁰, cuja predominância depende de vários fatores, tais como, as constantes de reação, as concentrações de reagentes e as condições de pH. Um estudo, levado a cabo em águas subterrâneas naturais e águas preparadas laboratorialmente, demonstrou que as reações mais significativas seriam as relativas à formação de monocloramina, oxidação no *breakpoint*, oxidação dos brometos, oxidação de substâncias húmicas e formação de THM, mas para estas duas últimas ainda não se conhece em detalhe a

¹⁰ Formação de cloroaminas, oxidação no *breakpoint*, oxidação dos brometos, formação de bromoaminas, de compostos N-organohalogenados, decomposição de cloroaminas e de bromoaminas, oxidação de substâncias húmicas e formação de THM.

estequiometria e a respetiva cinética (AMY et al., 1984). Do que se sabe, um aumento do teor de azoto amoniacal poderá suprimir a formação de THM, mas não parece ter qualquer efeito na formação de AHA (SUN et al., 2009a).

2.3.3 Influência climática na formação de trihalometanos

Durante os episódios de precipitação ocorre lixiviação da matéria orgânica contida nos solos e sedimentos para os cursos de água, o que pode levar a um aumento dos precursores de THM nas águas de origem destinadas à produção de água para consumo humano (ALKHATIB e PETERS, 2008). A lavagem das áreas impermeabilizadas também promove um aumento do teor de matéria orgânica afluyente às redes de drenagem de águas pluviais, o que também pode promover um acréscimo dos precursores de THM nas águas residuais, em áreas dotadas de redes unitárias (redes de drenagem conjuntas de águas pluviais e de esgotos).

O tipo e características dos precursores de THM dependem da especificidade dos solos em presença e da respetiva acidez, uma vez que o pH pode afetar a solubilidade, a configuração molecular e distribuição de pesos moleculares das substâncias húmicas passíveis de lixiviação. Um estudo levado a cabo na Província de Guangdong, no sul da China, demonstrou que, aparentemente, a lixiviação de precursores de THM tende a ser mais favorável quanto menor for o valor do pH nas águas de escorrência (LI et al., 2003).

Neste contexto, estudos sobre a ocorrência de THM e AHA na cidade do Québec indicam uma forte variação sazonal na formação dos SPD por cloragem, nomeadamente, a presença de SPD parece estar associada à forte presença de precursores de THM (usando o COT como parâmetro indicador), coincidente com condições moderadas de temperatura das águas. Todavia, se a temperatura e a presença de precursores aumentam a presença de SPD, a prevalência de uma das espécies (THM ou AHA) depende aparentemente apenas da temperatura do meio hídrico (SÉRODES et al., 2003).

Uma pesquisa levada a cabo aos SPD nas águas para abastecimento das províncias de Castela e Leão (Espanha) demonstra uma tendência significativa para o aumento do teor de THM em detrimento dos AHA a temperaturas acima de 11 °C, e vice-versa (GARCIA-VILLANOVA et al., 2010). Em processos de desinfecção de águas residuais, a influência da temperatura na formação dos THM poderá ser atenuada pela presença de azoto amoniacal, que será mais visível em sistemas de tratamento secundários sujeitos a fortes variações sazonais, devido à sua implantação em áreas turísticas (MATAMOROS et al., 2007).

2.3.4 Importância do controlo dos trihalometanos nas águas para consumo humano

As entidades que gerem os sistemas de distribuição de água têm de assegurar a eficácia dos processos de desinfecção e garantir, sem comprometer este procedimento, que a

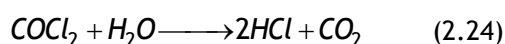
contaminação por SPD é mantida o mais baixo possível e de modo a não pôr em causa a qualidade da água para consumo humano. De acordo com o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de agosto, é recomendado que a concentração de cloro residual nas águas distribuídas nas redes de abastecimento se situe entre 0,2 e 0,6 mg L⁻¹ (PORTUGAL, 2007c).

Conforme se referiu, a desinfecção à base de produtos clorados pode induzir a formação de THM, sendo a substância mais comum o triclorometano. Devido à elevada volatilidade deste tipo de compostos, assume-se que a maioria destes é transferida para o ar. Atendendo aos riscos que estes poluentes representam para a saúde humana, a formação de SPD durante os processos de tratamento das águas para consumo humano tem sido alvo de preocupação (WHO, 2011).

As populações das áreas urbanas dotadas de sistemas de abastecimento público de águas são diariamente expostas aos THM através de (CHOWDHURY et al., 2009, RICHARDSON et al., 2007, WHO, 2011):

- Ingestão de água;
- Inalação do ar interior, devido à volatilização dos compostos a partir da água;
- Inalação e absorção dérmica durante o duche, banho, outras águas de lavagem (roupa, loiça, alimentos, etc.), utilização de piscinas, *jacuzzis* ou durante qualquer outra atividade que utilize água tratada;
- Ingestão de alimentos (que tenham sofrido exposição primária a águas para consumo humano).

Os THM têm sido correlacionados com o aparecimento de algumas formas de cancro na bexiga, rins, intestino e fígado (HRUDEY, 2009, REUBER, 1979, RICHARDSON et al., 2007, VILLANUEVA et al., 2007). Alguns estudos sugerem que o aparecimento de cancro da bexiga relaciona-se com a exposição através da inalação ou por absorção dérmica (VILLANUEVA et al., 2007), enquanto outro autor infere que os THM, uma vez ingeridos sejam rapidamente absorvidos pelo trato intestinal, entrando rapidamente na corrente sanguínea, onde são transportados para os tecidos. Devido à elevada lipofilia, estes compostos tenderão a acumular-se preferencialmente nos tecidos com alto teor lipídico, i.e., tecido adiposo, fígado e rins, onde o triclorometano sofrerá biotransformação originando fosgénio, que por sua vez tende a reagir rapidamente com a água originando dióxido de carbono e ácido clorídrico (TOMINAGA e MIDIO, 1999):



A exposição aos THM pode levar ao aparecimento de efeitos tóxicos sistémicos decorrentes da frequência elevada de aparecimento destes compostos nas águas para consumo humano e do

tempo prolongado de exposição a baixas concentrações (da ordem de grandeza de $\mu\text{g L}^{-1}$). Os efeitos crônicos que se observam são frequentemente retardados, admitindo um período de latência para a carcinogenicidade (HRUDEY, 2009, KOGEVINAS et al., 2010, REUBER, 1979, RICHARDSON et al., 2007, VILLANUEVA et al., 2007, VILLANUEVA et al., 2012).

O triclorometano apresenta claras evidências de carcinogenicidade em cobaias, apesar de para o homem essas evidências serem limitadas. Não obstante, pode-se considerar que há risco para a espécie humana, pelo que a Agência Internacional para a Pesquisa do Cancro classificou este composto como cancerígeno, Grupo 2B¹¹. O efeito tóxico mais observado para a exposição ao triclorometano é o dano na região centrilobular do fígado (WHO, 2011).

Apesar dos riscos resultantes da exposição humana aos THM, a Organização Mundial de Saúde (OMS) definiu que considerando os riscos resultantes da poluição microbiológica da água, a prática de desinfecção das águas para consumo humano nunca pode ser posta em causa por motivos de formação de SPD (WHO, 2011). No entanto, a formação de THM deve ser controlada, tendo vindo a ser estabelecidas normas de qualidade relativas aos teores máximos que poderão estar presentes nas águas destinadas ao abastecimento público (tabela 2.2).

Tabela 2.2: Valores guia para as águas para consumo humano

Parâmetro	Valor Guia ou VMA	Referência
Triclorometano	$300 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas da OMS (WHO, 2011)
	$200 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas brasileiras aplicadas a águas subterrâneas destinadas para consumo humano (BRASIL, 2008)
Bromofórmio	$100 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas da OMS (WHO, 2011)
Dibromoclorometano	$100 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas da OMS (WHO, 2011)
Bromodiclorometano	$60 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas da OMS (WHO, 2011)
	$16 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas canadianas (CHOWDHURY et al., 2009)
Trihalometanos totais (soma das espécies acima indicadas)	$250 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas australianas e neozelandesas (CHOWDHURY et al., 2009)
	$100 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas portuguesas aplicadas à produção de água para consumo humano (PORTUGAL, 2007c)
	$100 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas britânicas aplicadas à produção de água para consumo humano (GREAT BRITAIN, 2000)
	$80 \mu\text{g L}^{-1}$	Normas americanas (CHOWDHURY et al., 2009)

Os valores guia ou valores máximos admissíveis (VMA) correspondem à concentração de substância que pode ser consumida através da água e que não representa risco significativo para a saúde, durante o tempo de vida dos indivíduos. E.g., no caso da legislação brasileira, é também especificado um VMA aplicável ao triclorometano, nas águas subterrâneas destinadas

¹¹ A Agência Internacional para a Pesquisa do Cancro categoriza as substâncias químicas em cinco grupos, relativamente ao respetivo potencial de risco cancerígeno: Grupo 1: Substâncias reconhecidas como cancerígenas para o homem; Grupo 2A: Substâncias suspeitas de serem cancerígenas para o homem; Grupo 2B: Substâncias possivelmente cancerígenas para o homem; Grupo 3: Substâncias não classificadas como cancerígenas para o homem; Grupo 4: Substâncias suspeitas de não serem cancerígenas para o homem (WHO, 2011).

ao abeberamento animal ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), inferior ao permitido para consumo humano (BRASIL, 2008).

Os valores definidos pela OMS simetizam valores que se consideram ser possíveis de atingir, com os sistemas de tratamento atuais, e possíveis de determinar de acordo com as técnicas analíticas disponíveis.

A OMS recomenda também que poderá ser usada a relação dada pela equação 2.25 na definição de valores guia, se se pretender ter em conta efeitos adicionais de toxicidade (WHO, 2011):

$$\frac{[CHBr_3]}{VG_{CHBr_3}} + \frac{[CHBr_2Cl]}{VG_{CHBr_2Cl}} + \frac{[CHBrCl_2]}{VG_{CHBrCl_2}} + \frac{[CHCl_3]}{VG_{CHCl_3}} \leq 1 \quad (2.25)$$

sendo VG - Valor Guia

O uso desta expressão permite a utilização de procedimentos de caracterização quantitativa de risco na determinação de normas de qualidade, pois considerando que as concentrações das várias espécies individuais representam concentrações previsíveis na matriz aquosa e os valores guia expressam as concentrações sem efeito, então cada parcela corresponde a um quociente de risco. Sempre que o somatório destes cumpra o disposto na expressão 1.25 admite-se que se está perante um nível de risco aceitável (LEE-STEERE e AUSTRALIAN ENVIRONMENT AGENCY, 2009).

A redução dos SPD na água potável, destinada ao abastecimento das populações, pode ser conseguida através de:

- Alteração das condições do processo de desinfecção: e.g., remoção/redução dos precursores de THM, através do uso de processos físicos (e.g., coagulação), redução da dosagem de produtos clorados desde que se continue a assegurar a eficiência da desinfecção;
- Alteração do desinfetante químico: e.g., monoclóraminas;
- Alteração para um processo de desinfecção não químico: e.g., radiação ultravioleta;
- Remoção dos SPD antes da entrada na rede de distribuição: e.g., arrastamento por ar (*air stripping*) e adsorção em carvão ativado.

Todavia, terá de se ter sempre presente a necessidade de se assegurar o controlo microbiológico nas próprias redes adutoras de água, pelo que haverá sempre lugar à adição de um desinfetante com poder residual para garantir a potabilidade da água (WHO, 2011).

Um estudo, levado a cabo na região do Algarve, sul de Portugal, para água de origem com elevada turvação e baixo teor em carbono orgânico dissolvido, permitiu determinar que a remoção dos precursores de THM contribui para a redução do potencial de formação de SPD aquando da etapa de desinfecção por cloro. Foi ainda demonstrado que as sequências de tratamento constituídas por coagulação/floculação/sedimentação e coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido são eficientes na remoção de compostos orgânicos de maior peso molecular constituintes da matéria orgânica natural (SOUSA et al., 2010).

2.3.5 Importância do controlo dos trihalometanos nas águas residuais

As águas residuais deverão ser tratadas de modo a não comprometerem a qualidade dos meios recetores, bem como os respetivos usos presentes e futuros dos recursos hídricos. Logo, a implementação de uma etapa de desinfecção torna-se necessária sempre que os efluentes tratados sejam descarregados, e.g., em águas ou áreas de influência de zonas balneares, em águas para fins aquícolas (conquícolas ou piscícolas), em águas para produção de água para consumo humano ou quando se preconize a reutilização dos mesmos.

De acordo com o Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR), em 2007, em Portugal eram tratados cerca de 472 milhões de metros cúbicos de águas residuais urbanas em cerca de 4376 sistemas (tabela 2.3, figura 2.4), dos quais cerca de 81 apresentavam nível de tratamento mais avançado que secundário, sendo o tipo de tratamento mais comum, a remoção de microrganismos (SILVA et al., 2002). De acordo com este inventário, estas ETAR tratavam cerca de 108 milhões de metros cúbicos de águas residuais diariamente.

Tabela 2.3: ETAR urbanas em Portugal

Nível de Tratamento	N.º ETAR	Volume diário tratado / $\times 10^6 \text{ m}^3$
Preliminar	143	63
Primário	2613	59
Secundário	1539	242
Mais Avançado que Secundário	81	108

Fonte: (INAG, 2007).



Figura 2.4: Percentagem de volume de águas residuais tratadas diariamente, a nível nacional, por nível de tratamento instalado

As características das águas residuais dependem da sua origem, i.e., se se tratam de efluentes domésticos (provenientes de serviços e instalações residenciais e essencialmente provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas), se se tratam de águas residuais industriais (provenientes de instalações utilizadas para todo o tipo de comércio ou indústria que não sejam de origem doméstica ou de escoamento pluvial) ou se se tratam de

águas residuais urbanas que consistem em águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e/ou águas de escoamento pluvial (CEE, 1991).

No caso das águas residuais urbanas, a caracterização das mesmas depende dos tipos de redes de drenagem em presença (redes unitárias e/ou separativas), das características socioeconómicas das populações, do respetivo estado de saúde, da origem das águas para produção de águas para consumo humano e dos correspondentes tratamentos instalados, dos tipos de águas residuais industriais e de serviços afluentes às redes de drenagem urbana, podendo a composição físico-química e microbiológica ser diferente em vários pontos de um mesmo aglomerado populacional (MONTE e ALBUQUERQUE, 2010).

As águas residuais tratadas, em comparação com as águas de abastecimento, possuem maiores concentrações e variedade de espécies inorgânicas, matéria orgânica e microrganismos patogénicos, pelo que durante os processos de cloração de efluentes, as reações entre o cloro livre e a matéria orgânica natural serão mais complexas do que as que decorrem no tratamento da água para consumo humano (SUN et al., 2009a, 2009c).

A matéria orgânica dos efluentes, rica em azoto orgânico dissolvido, foi identificada como fonte de precursores para uma grande variedade de SPD, designadamente THM, AHA, haloacetónitros, haloacetoaldeídos e nitrosaminas.

Quando descarregada no meio hídrico, a matéria orgânica é atenuada por vários processos biogeoquímicos, i.e., por biodegradação, fotólise, hidrólise, volatilização e adsorção. A maioria dos precursores de SPD é reduzida por biodegradação, à exceção dos precursores de THM e AHA por estarem essencialmente associados a matéria orgânica não biodegradável (CHEN et al., 2009). Os vários estudos efetuados em águas residuais tratadas indicam que o THM com maior expressão é o triclorometano, atingindo valores na ordem de 70 % da totalidade de THM formados (MATAMOROS et al., 2007, SUN et al., 2009a, 2009c).

As águas de origem subterrânea ou superficial, após a sua utilização e transformação em águas residuais, retornam ao meio recetor através da rejeição em águas interiores, de transição ou costeiras, por descarga direta nas águas superficiais ou por infiltração no solo, podendo alcançar as águas subterrâneas (MONTE e ALBUQUERQUE, 2010).

Com a adoção da Diretiva-Quadro da Água (DQA), a Diretiva 2000/60/CE, terão de ser implementadas medidas específicas contra a poluição da água por substâncias poluentes que apresentem um risco significativo para os recursos hídricos, incluindo os riscos para as águas utilizadas para a captação de água potável (CE, 2000). Um número limitado de poluentes químicos, presentes nas águas da União Europeia, foi identificado como especialmente preocupante devido a uma utilização generalizada e ao facto de estarem presentes em concentrações significativas nos recursos hídricos. Para estas substâncias, designadas por

prioritárias, as medidas deverão visar a redução gradual das respetivas descargas, emissões ou perdas (CE, 2008).

A primeira lista de substâncias prioritárias foi definida na Diretiva 2008/105/CE e incluiu 33 substâncias e grupos de substâncias¹², englobando o triclorometano, para o qual foi estabelecida uma Norma de Qualidade Ambiental (NQA) de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para as águas de superfície. Esta lista de poluentes é revista de quatro em quatro anos (CE, 2008), tendo a primeira revisão ficado concluída em 2013, passando a integrar um total de 45 poluentes (UE, 2013).

Uma das fontes de emissão de triclorometano é, como já se referiu, a desinfecção das águas residuais por processos de cloragem, utilizados como etapa única ou combinados com outros métodos (e.g., radiação ultravioleta) como reforço da etapa de desinfecção, pelo que o controlo desta etapa para minimização da formação de triclorometano e dos respetivos impactos sobre os meios recetores é essencial.

2.3.6 Reutilização de águas residuais tratadas

As constantes necessidades de água para diversos fins como o abastecimento público, agricultura, indústria, utilização recreativa, etc., levam a uma pressão crescente sobre os recursos hídricos, que podem variar ao longo do ano, em função do aumento sazonal da procura de água, subsequente da atividade turística ou agrícola (BIXIO et al., 2006, HOCHSTRAT et al., 2008).

As disponibilidades de água numa dada região dependem do clima (precipitação atmosférica, temperatura e da evapotranspiração) e do transporte de água, superficial e subterrânea, na bacia hidrográfica, pelo que as situações de elevadas necessidades, conjugadas com fraca ou ausência de pluviosidade e elevada evapotranspiração, poderão provocar situações de desequilíbrio e escassez (ANDERSON, 2003, BIXIO et al., 2008, DAWADI e AHMAD, 2013, USEPA e USAID, 2012).

A caracterização dos usos, consumos e necessidades de água são fundamentais para a determinação das situações de escassez, através do balanço hídrico, para a avaliação das causas do estado da qualidade da água e da adequação desta aos usos atuais entre outros (ASANO, 2007, MONTE e ALBUQUERQUE, 2010, PORTUGAL, 2002, USEPA e USAID, 2012).

Para fazer face à procura crescente de água, a implantação de práticas de reutilização pode constituir uma origem alternativa de água para fins distintos do consumo humano, contribuindo para o uso sustentável dos recursos hídricos na medida em que permite a

¹² A Diretiva 2008/105/CE preconiza que nos casos em que tenham sido selecionados grupos de substâncias, mencionam-se representantes característicos como parâmetros indicativos (entre parêntesis). Para estes grupos de substâncias, o parâmetro indicativo deve ser definido através do método analítico.

manutenção desta no ambiente e a respetiva preservação para usos futuros, enquanto se salvaguarda a utilização presente (HOCHSTRAT et al., 2008, MONTE e ALBUQUERQUE, 2010, THAYANUKUL et al., 2013, USEPA e USAID, 2012, ZHANG et al., 2013).

Através da reutilização de águas residuais tratadas diminui-se igualmente os impactes resultantes das descargas diretas no meio hídrico, em particular nas águas superficiais interiores e costeiras. Esta minimização resulta da diminuição de volumes rejeitados e da redução das cargas de nutrientes e de outros poluentes afluentes ao meio hídrico (ANDERSON, 2003, ASANO, 2007, BIXIO et al., 2008, HUERTAS et al., 2008, SALGOT et al., 2006, USEPA e USAID, 2012).

A prática de reutilização não é nova, existindo indícios desta prática pela Civilização Minoica em Creta (Grécia) há cerca de 3000 anos, para irrigação agrícola. Na Era Moderna, a reutilização remonta a meados do século XIX, com a introdução dos sistemas de drenagem de águas residuais domésticas (ASANO, 2007).

Atualmente, em Portugal existem diretrizes para a promoção da reutilização de águas residuais tratadas, sendo um dos objetivos do Plano Nacional da Água a promoção desta prática para fins qualitativamente menos exigentes, sempre que a técnica seja viável do ponto de vista económico, nomeadamente: na *rega de certas culturas agrícolas, sobretudo a sul do Tejo* (figura 2.5), na *rega de campos de golfe, especialmente no Algarve* (figura 2.6) e na *rega de jardins públicos e lavagem de outros espaços públicos* (PORTUGAL, 2002).



Figura 2.5: Rega de citrinos, Algarve (Fonte: APA-ARH Algarve)



Figura 2.6: Rega de campo de golfe, Algarve (Fonte: APA-ARH Algarve)

Também o Regime de Utilização dos Recursos Hídricos define que as águas residuais tratadas devem ser reutilizadas, sempre que tal seja possível ou adequado, nomeadamente para a rega de jardins, espaços públicos e campos de golfe (PORTUGAL, 2007b). Não obstante, a nível nacional não existe qualquer legislação que regule este tipo de prática, ao contrário da vizinha Espanha (ESPAÑA, 2007), apenas existindo a norma portuguesa NP 4434 orientadora para a rega com águas residuais tratadas (NP 4434, 2005).

Um dado efluente, desde que seja tratado a um nível compatível com determinados usos e se não constituir um risco para o ambiente e para a saúde pública, poderá ser reutilizado múltiplas vezes para esses mesmos usos. Esta prática deverá apresentar sustentabilidade económica e deverá ser aceite pela opinião pública (BIXIO et al., 2008, HOCHSTRAT et al., 2008, JOKSIMOVIC et al., 2008, MONTE e ALBUQUERQUE, 2010, USEPA e USAID, 2012)-

Os principais aspetos a ter em conta na reutilização relacionam-se com o uso pretendido (e.g., rega), as características dos recursos hídricos presentes no local, o tratamento das águas residuais, a qualidade das águas a reutilizar e respetiva caracterização química e microbiológica, o risco para a saúde pública e a aceitação do público (ASANO, 2007, BIXIO et al., 2008).

As águas residuais destinadas à reutilização carecem de tratamentos de afinação adequados ao fim a que se destinam, tendo quer ser sujeitas a níveis de tratamento mais avançados que o secundário, como por exemplo a desinfecção para controlo da qualidade microbiológica, de modo a que esta prática não constitua um risco para a saúde pública (ASANO, 2007, ESPAÑA, 2007, SALGOT et al., 2006, WEBER et al., 2006, ZHANG et al., 2013).

A utilização combinada da radiação ultravioleta, como sistema de desinfecção principal, com pós-cloragem para afinação dos efluentes e manutenção de um poder residual desinfetante (figura 2.7) consiste numa das técnicas de desinfecção que tem vindo ser adotada, para a reutilização (MATAMOROS et al., 2007).

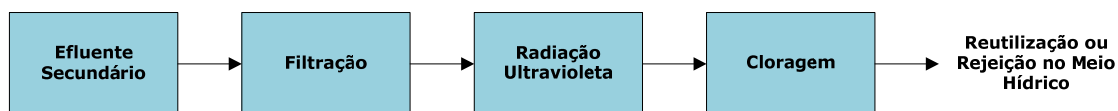


Figura 2.7: Diagrama de um sistema de desinfecção combinado (adaptado de MATAMOROS et al., 2007)

A manutenção do poder residual desinfetante é primordial para inibir a recontaminação da água, a qual pode ser responsável pela ocorrência de microrganismos patogénicos oportunistas, a degradação do aspeto visual da água, o crescimento de biofilmes e consequente entupimento dos sistemas de irrigação (THAYANUKUL et al., 2013).

Porém, existe muito pouca informação sobre as reações entre a MON presente nos efluentes biológicos e a formação de THM, particularmente à escala global da ETAR e em função das variações qualitativas das águas residuais de acordo com as variações sazonais, com especial relevo para as zonas turísticas. De igual modo, também se conhece pouco sobre o potencial da radiação ultravioleta na formação ou destruição de THM (MATAMOROS et al., 2007, ZHANG et al., 2013).

A observação generalizada de compostos organohalogenados, nas águas residuais tratadas e sujeitas a cloração, demonstra a necessidade de se desenvolverem esforços para a avaliação

do risco da presença destas substâncias e os respectivos potenciais impactos nos ambientes aquáticos e terrestres (HEIDLER e HALDEN, 2009, WATSON et al., 2012, WEBER et al., 2006).

2.3.7 Poluentes emergentes

Atualmente, um dos principais problemas enfrentados pela humanidade reside no aumento da contaminação das águas doces, a nível mundial, com milhares de compostos químicos de origem antrópica. Mais de um terço da água doce existente no planeta é utilizada para a agricultura, indústria e uso doméstico, e estas atividades contribuem para a poluição das águas com poluentes de origem sintética (LOOS et al., 2008, RICHARDSON et al., 2007, VAN WEZEL et al., 2010).

Refira-se que alguns compostos orgânicos tais como medicamentos, hormonas, drogas prescritas ou ilícitas e respetivos metabólitos, fragrâncias, retardantes de fogo bromados ou organofosforados, agentes plastificantes, desinfetantes, produtos de uso pessoal, metabólitos de detergentes, corantes têxteis, toxinas de algas, derivados de petróleo e de combustão e outros químicos de uso generalizado têm sido detetados nos meios hídricos recetores de águas residuais urbanas tratadas (HUERTA-FONTELA e VENTURA, 2008, PETROVIC et al., 2008, STACKELBERG et al., 2004).

Considerando que certos tipos de poluentes não são totalmente removidos durante os processos de tratamento de águas residuais convencionais, sendo então rejeitados para os meios recetores, estes podem posteriormente vir a ser encontrados nas águas de origem, superficiais ou subterrâneas, para produção de água para consumo humano (HUERTA-FONTELA e VENTURA, 2008), podendo também resistir ao tratamento das águas potáveis (STACKELBERG et al., 2004).

Muitos destes poluentes só agora passaram a ser detetados devido essencialmente à evolução das técnicas analíticas, sendo por isso designados por poluentes emergentes. Estes podem corresponder a novas substâncias químicas introduzidas nos processos industriais e respetivos produtos de degradação/metabólitos ou subprodutos. Podem também consistir em substâncias cujos efeitos adversos nos ecossistemas ainda não tenham sido reconhecidos, incluindo substâncias que podem ocorrer naturalmente (PETROVIC et al., 2008).

Algumas destas novas substâncias podem entrar nos “compartimentos ambientais”, dispersar-se e persistir por longos períodos, podendo ainda ser encontradas não só nos meios hídricos naturais de áreas industrializadas, mas também em zonas remotas (LOOS et al., 2008).

No tratamento das águas residuais, devido ao elevado poder oxidante, o ozono poderá promover a remoção de algumas destas substâncias, tendo-se conseguido resultados satisfatórios na degradação de alguns medicamentos, hormonas e nonilfenóis. O cloro e o dióxido de cloro apresentam uma menor reatividade com este tipo de contaminantes, à

exceção dos que contêm grupos fenólicos ou aminas. No entanto, este tipo de tratamento de águas pode conduzir à formação de novos subprodutos de desinfecção (HUERTA-FONTELA e VENTURA, 2008). Também a combinação da desinfecção por radiação ultravioleta com a cloração ou a cloraminação poderão originar SPD emergentes não regulados, com maior toxicidade que os THM (LYON et al., 2012).

As substâncias emergentes que têm sido encontradas são iodo-ácidos, bromonitrometanos, iodo-trihalometanos, bromoaminas, bromo pirrol, nitrosodimetilamina (NMDA) e outras nitrosaminas. Alguns estudos têm vindo a demonstrar que alguns destes contaminantes apresentam um potencial genotóxico muito superior ao dos trihalometanos (CHARROIS et al., 2007, HUERTA-FONTELA e VENTURA, 2008).

A NMDA tem sido identificada como subproduto em sistemas de desinfecção que utilizam cloraminação, pelo que a utilização de desinfetantes alternativos (e.g., cloraminas) não é totalmente isenta de riscos, podendo originar SPD com maior toxicidade que os THM (CHARROIS et al., 2007, LYON et al., 2012).

A grande dificuldade em estudar os poluentes emergentes tem a ver com o facto de estes não estarem, de um modo geral, incluídos nos programas de monitorização dos meios hídricos e, conseqüentemente, não haver muitos dados disponíveis relativos à sua ocorrência, ecotoxicidade e de avaliação de risco, tornando-se assim difícil prever os efeitos reais na saúde humana e nos organismos aquáticos (PETROVIC et al., 2008).

Embora uma grande parte destes poluentes esteja presente nos meios recetores em baixas concentrações, os mesmos causam alguma preocupação toxicológica, principalmente se existirem como componentes de misturas complexas. Todavia, é muito difícil avaliar o ambiente aquático em termos de milhares de contaminantes sintéticos e naturais presentes em concentrações vestigiais (LOOS et al., 2008).

Destarte, com vista à proteção da qualidade do meio hídrico, urge a necessidade de avaliar a ocorrência deste tipo de contaminantes e respetivas fontes de poluição, mecanismos de transporte e vias de exposição, para estimar as concentrações típicas presentes nas águas residuais descarregadas e nos meios recetores. A metodologia aparentemente mais adequada para lidar com esta problemática de contaminação ambiental deverá passar pela abordagem integrada entre a química analítica e a avaliação e identificação da toxicidade (LOOS et al., 2008, PETROVIC et al., 2008).

Salienta-se que com o desígnio da proteção das massas de água, a União Europeia, através da DQA estabeleceu objetivos para se alcançar o “bom estado da água” até 2015, o qual compreende o estado ecológico e o estado químico (CE, 2000). Neste âmbito, alguns

poluentes emergentes têm vindo a ser avaliados para eventual priorização (DAGINNUS et al., 2011, UE, 2013).

2.4 Metodologias analíticas

2.4.1. Monitorização

Segundo a *International Organization for Standardization (ISO)*¹³, a monitorização define-se como o processo de amostragem, medição, registo e/ou subsequente verificação, das várias características da água, geralmente para avaliar a conformidade destas com determinados objetivos de qualidade. Esta definição distingue-se em três tipos de monitorização (BARTRAM et al., 1996):

- Monitorização a longo prazo: Medições padronizadas e observação dos ambientes aquáticos, com o objetivo de avaliar o estado da água e as tendências de evolução da qualidade;
- Monitorização específica ou de curta duração: Programas intensivos, com objetivos específicos, para medir e observar a qualidade do ambiente aquático (e.g., avaliação de situações decorrentes de acidentes, trabalhos de investigação científica);
- Monitorização de vigilância: Programas contínuos para gestão da qualidade dos recursos hídricos.

A monitorização do meio hídrico permite determinar e avaliar o estado das massas de água, descrevendo a forma como as pressões existentes na envolvência dos recursos hídricos contribuem para a alteração da qualidade destes.

A caracterização da qualidade da água pode ser feita através da medição de parâmetros (variáveis) em contínuo ou discretos. A maioria das variáveis físicas e químicas (e mesmo algumas biológicas) são contínuas, i.e., em teoria, as mesmas podem assumir um número infinito de valores numéricos, mesmo que confinadas a uma dada gama (e.g., pH). Os parâmetros discretos (na maioria biológicos) só podem assumir um número finito de valores, que podem ser numéricos ou alfanuméricos¹⁴ (WARD et al., 1990).

Em geral, os dados referentes à qualidade das águas são necessários para (HARMANCIOGAMMALU et al., 1999):

- Caracterizar os recursos hídricos e compreender os processos naturais;
- Avaliar as pressões antrópicas e naturais sobre as massas de água;
- Avaliar a eficiência das medidas de combate à poluição hídrica;

¹³ Entidade responsável pelas normas ISO (Organização Internacional de Normalização).

¹⁴ Podem assumir um conjunto de valores discretos ou um código, e.g., as classificação dos macroinvertebrados de acordo com a fisiologia alimentar, necessária para a classificação do estado ecológico das massas de água (CE, 2000).

- Avaliar o estado das massas de água, de acordo com os objetivos de qualidade definidos para as mesmas.

Para a escolha dos pontos de monitorização deve usar-se toda a informação disponível sobre as pressões¹⁵ e respetivos impactos, designadamente: as propriedades intrínsecas das substâncias a estudar, a identificação e localização espacial de fontes de poluição tópica e difusa, os dados referentes a emissões, as rejeições e eventuais perdas (e.g., acidentes), os dados de monitorizações anteriores, as características dos meios hídricos em presença, etc.

A avaliação deste conjunto de informação permitirá, numa primeira abordagem, detetar zonas não problemáticas e zonas críticas, permitindo direcionar os recursos disponíveis para este tipo de programas. Os programas de monitorização deverão ter em conta a variabilidade temporal e espacial (incluindo profundidade) das massas de água (EUROPEAN COMMUNITIES, 2009, WERNER et al., 2008).

A definição de um programa de monitorização inclui, para além dos locais a amostrar, a definição dos parâmetros a analisar, das matrizes de análise (água, sedimentos e/ou biota), a frequência de amostragem, os tipos de amostragem e os métodos analíticos a serem empregues na caracterização das amostras.

O resultado da avaliação dos dados analíticos depende da qualidade da amostragem e da compreensão das variações inerentes aos meios hídricos, de onde as amostras foram recolhidas. A volubilidade das concentrações de poluentes no ambiente aquático é, frequentemente, difícil de quantificar, podendo, por vezes, ser superior ao grau de incerteza associado aos próprios procedimentos analíticos. Contudo, todas estas incertezas deverão ser tidas em conta na avaliação dos dados e no desenho dos programas de monitorização (EUROPEAN COMMUNITIES, 2009).

Um dos atuais desafios da química analítica consiste na determinação de concentrações de analitos cada vez mais baixas em determinadas amostras, representativas de um dado meio, com matrizes complexas. Deste modo, urge a necessidade de produção de resultados fiáveis, devendo, a nível laboratorial, serem implementadas medidas que permitam o controlo e garantia de qualidade (CAMÕES, 2001, KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009). Os critérios de desempenho mínimo para os métodos de análise aplicados à monitorização do estado da água terão de ser baseados numa incerteza de medição de 50 % ou inferior, estimada ao nível das normas de qualidade ambiental relevantes, e num limite de quantificação igual ou inferior a um valor de 30 % das normas de qualidade ambiental pertinentes (CE, 2009).

¹⁵ Pressões passíveis de alterar o estado químico da água, i.e., que podem colocar em risco o cumprimento das normas de qualidade ambiental previstas para o meio hídrico.

2.4.2 Determinação de trihalometanos

Existem vários métodos para a determinação de THM e de outros compostos orgânicos voláteis (COV), consistindo alguns em técnicas específicas, enquanto outros apresentam um espectro de determinação mais alargado. A maioria destes métodos baseia-se em cromatografia gasosa (GC¹⁶), equipada com detetor de captura eletrónica (ECD¹⁷) ou com deteção por espectrometria de massa (EATON et al., 1998, PAVÓN et al., 2008a). Uma vez que a instrumentação associada a estas técnicas não permite, usualmente, o tratamento direto de amostras de água¹⁸, as mesmas têm de ser previamente preparadas (HYÖTYLÄINEN e RIEKKOLA, 2004, LIU et al., 2009).

A preparação das amostras tem como objetivo isolar os analitos alvo e incrementar a sensibilidade, seletividade, exatidão e reprodutibilidade destas técnicas analíticas. Por outro lado, nas águas de origem e nas águas para consumo humano, a presença de THM tende a ocorrer em ordens de grandeza baixas, vulgarmente entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, pelo que para a respetiva determinação poderá ser, também, necessário efetuar uma pré-concentração da amostra. Esta fase poderá ainda envolver uma limpeza caso se tratem de “amostras sujas” para facilitar a análise e prevenir a deterioração dos equipamentos de cromatografia e de deteção (HYÖTYLÄINEN e RIEKKOLA, 2004, PAVÓN et al., 2008a).

À semelhança dos procedimentos de amostragem, a preparação das amostras poderá promover a contaminação destas e perda de compostos voláteis, pelo que este passo constitui uma das fases mais críticas e a principal fonte de erro neste tipo de métodos (EATON et al., 1998, HYÖTYLÄINEN e RIEKKOLA, 2004).

As técnicas mais usuais para preparação de amostras são:

- Extração líquido-líquido (LLE¹⁹): Técnica simples e versátil, mas demorada, que envolve uma grande manipulação de amostra e consumo de elevadas quantidades de solventes orgânicos, que poderão apresentar toxicidade e um elevado custo, atendendo ao respetivo grau de pureza (PAVÓN et al., 2008a, TOR e AYDIN, 2006, ZHAO et al., 2004);
- Micro-extração em fase líquida (LPME²⁰): Técnica simples e rápida, que não envolve grandes quantidades de solvente e que combina num único passo a concentração, extração e injeção da amostra. A técnica consiste na exposição da amostra a uma microgota de solvente orgânico, que irá reter os analitos alvo. Quando o equilíbrio é atingido, esta microgota é transferida para a porta de injeção do cromatógrafo gasoso

¹⁶ GC - Gas Chromatography.

¹⁷ ECD - Electron Capture Detector.

¹⁸ As amostras de águas de origem, para consumo humano e residuais constituem matrizes complexas, contendo vários tipos de analitos.

¹⁹ LLE - Liquid-Liquid Extraction.

²⁰ LPME - Liquid-Phase Microextraction.

para análise (CHO et al., 2003, PAVÓN et al., 2008a, TOR e AYDIN, 2006, ZHAO et al., 2004);

- Micro-extração em fase sólida (SPME²¹): Técnica rápida, sensível e isenta de solvente. A técnica compreende a exposição de uma fibra revestida à solução aquosa de amostra até se atingir o equilíbrio entre os analitos contidos na amostra e os adsorvidos na fibra. Depois deste passo, a fibra é retirada e inserida no injetor do cromatógrafo gasoso para desorção, separação e quantificação dos analitos extraídos (ALPENDURADA, 2000, CHO et al., 2003);
- Técnicas *headspace*²² (HS): Técnica que permite a análise de compostos voláteis sem interferência da matriz não volátil e com um nível mínimo de manipulação da amostra. As técnicas HS dividem-se em:
 - *Headspace* estática: Esta técnica consiste na extração de uma pequena quantidade de COV contidos na fase de vapor que se encontra em equilíbrio com a fase líquida. Esta técnica pode ser associada à SPME e à LPME;
 - *Headspace* dinâmica (*purge and trap*): Esta técnica analítica baseia-se no facto de alguns COV poderem ser eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase gasosa, fazendo borbulhar um gás inerte, e.g., hélio, através de uma amostra de água contida numa câmara de purga (“*purge*”), à temperatura ambiente. O vapor é então arrastado através de material adsorvente ou armadilha (“*trap*”) que retém o analito de interesse. Após a purga estar completa, a armadilha é aquecida e lavada em contracorrente com o mesmo gás inerte (EATON et al., 1998, PAVÓN et al., 2008a, PAVÓN et al., 2008b, RUIZ-BEVIA et al., 2009).

As amostras previamente preparadas, de acordo com as técnicas descritas, são injetadas em colunas cromatográficas que contêm um suporte sólido coberto por uma fase líquida reveladora. As interações de adsorção, entre os componentes na corrente gasosa e na cobertura líquida, provocam uma separação diferencial dos componentes da mistura a analisar, os quais são depois arrastados através de uma célula de deteção (MCMASTER, 2008).

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite a separação de misturas complexas. Uma vez separados, detetados e quantificados os componentes individuais de uma amostra, o único dado de que se dispõe, para a identificação de cada um destes, é o tempo de retenção dos correspondentes picos cromatográficos, o que não constitui um elemento suficiente para uma identificação inequívoca, em especial quando se analisam amostras com um elevado número de componentes (GUTIÉRREZ e DROGUET, 2002, MCMASTER, 2008).

Conforme já se referiu as técnicas mais usuais de deteção acopladas à cromatografia gasosa são a espectrometria de massa (MS²³) e a ECD.

²¹ SPME - Solid-Phase Microextraction.

²² Headspace - Espaço vazio sobre a amostra.

A MS permite a identificação qualitativa dos analitos por comparação do seu espectro de massa com espectros de compostos conhecidos existentes na literatura (PAVÓN et al., 2008a). Através desta técnica consegue-se reconhecer, de forma quase inequívoca, qualquer substância pura. Porém, de um modo geral, não permite a identificação dos componentes individuais de uma mistura, sem que estes tenham sido previamente separados, devido à extrema complexidade do espectro obtido, causada pela sobreposição dos espectros particulares de cada constituinte da mistura. Desta forma, a associação entre a cromatografia gasosa e a espectrometria de massa constitui uma técnica combinada que permite a separação e identificação de misturas complexas (GUTIÉRREZ e DROGUET, 2002, MCMASTER, 2008).

Este método analítico é aplicável à determinação de um largo conjunto de compostos orgânicos, onde se incluem os THM: Triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio (EATON et al., 1998), sendo aplicável quer a águas quer a águas residuais e outras matrizes, tais como alimentos, medicamentos ou solos (HUBSCHMANN, 2009).

O ECD é específico para compostos halogenados e consequentemente indicado para a determinação de THM em amostras de água. Estes detetores apresentam bons limites de deteção e apresentam a vantagem de serem simples de manusear (PAVÓN et al., 2008a).

Para além da utilização das técnicas de deteção referidas nos métodos atrás indicados, outras práticas têm sido testadas, como por exemplo:

- A utilização de um detetor por emissão atômica em plasma de hélio induzido por micro-ondas em concentrações ambientais na gama dos valores de referência para as águas para consumo humano (AUGUSTO e VALENTE, 1998);
- A utilização de cromatografia gasosa com indução de plasma e espectrometria de massa acopladas. Alguns estudos demonstraram que a sensibilidade desta técnica é independente dos compostos, pelo menos para o cloro e para o bromo, permitindo a determinação dos quatro THM com a utilização de um único padrão interno, evitando assim o tempo consumido em calibrações externas ou adições de padrão (GONZALEZ-GAGO et al., 2007);
- A espectroscopia de ultravioleta diferencial, com comprimento de onda entre 280 e 290 nm, para estimar quantitativamente os THM presentes em águas preparadas laboratorialmente (contendo ácidos húmicos e fúlvicos) e sujeitas a cloração (IRIARTE-VELASCO et al., 2006).

²³ MS - Mass Spectrometry.

Para a determinação do triclorometano²⁴, a Comissão Europeia recomenda a utilização da norma ISO 15680:2003, que preconiza a utilização de cromatografia gasosa com utilização da técnica “*purge and trap*” e desorção termal. A detecção deverá ser preferencialmente efetuada por espectrometria de massa de impacto eletrónico, apesar de poderem ser utilizados outros detetores. Este método apresenta um limite de quantificação de 0,01 µg L⁻¹ (EUROPEAN COMMUNITIES, 2009). Esta técnica pode ser aplicada a águas para consumo humano, águas superficiais, subterrâneas e marinhas e também às águas residuais desde que estas não constituam efluentes muito carregados (LEPOM et al., 2007).

Para além da norma ISO 15680:2003, poderá também ser utilizada a norma ISO 10301:1997, a qual é aplicável na determinação de hidrocarbonetos halogenados, muito voláteis em águas para consumo humano, águas superficiais e subterrâneas e compreende essencialmente dois métodos, designadamente a LLE ou a técnica HS estática, ambos em combinação com cromatografia gasosa (EUROPEAN COMMUNITIES, 2009, LEPOM et al., 2007).

Outra metodologia aplicável, segundo a Comissão Europeia, pode ser o método EPA 1624, i.e., a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa com técnica “*purge and trap*” (EUROPEAN COMMUNITIES, 2009).

2.5 Quimiometria

Em 1974, a arte de extrair a informação química relevante de dados produzidos em experiências laboratoriais foi definida como quimiometria (*chemometrics*), em analogia com a biometria e a econometria (WOLD, 1995). A evolução do conceito passou a englobar a forma de retirar informação química significativa a partir de medições químicas, como representar e expor essa informação e como obter tal informação a partir dos dados (WOLD e SJÖSTRÖM, 1998).

A quimiometria é uma disciplina da área da química e os problemas que esta se propõe resolver são de interesse e originados na química, não obstante que as ferramentas de trabalho provenham principalmente da matemática, estatística e computação (WOLD, 1995).

No tratamento de grandes conjuntos de dados, a quimiometria tem-se revelado como uma técnica útil, tendo vindo a ser utilizada, na maioria dos casos, como uma ferramenta para a interpretação de resultados experimentais, de modo a descrever as propriedades dos sistemas investigados ou para a avaliação de risco (ABOLLINO et al., 2011, GIACOMINO et al., 2011).

Um modelo químico (M) relaciona entre si determinadas variáveis experimentais X e ao qual se associa um modelo estatístico (E) que descreve a variabilidade e o ruído dos dados em volta do modelo químico, i.e., $X = M + E$; Dados = Modelo_{químico} + Ruído. Este conceito

²⁴ Substância prioritária no âmbito da DQA.

apresenta a vantagem de, na maioria dos casos, conseguir revelar padrões inesperados, derivados do efeito da utilização conjunta de múltiplas variáveis (WOLD, 1995).

Existem diversas metodologias quimiométricas que podem ser utilizadas no desenvolvimento de modelos, devendo ser selecionada a que mais se adequa aos dados a tratar e ao tipo de extração de informação requerida. Alguns exemplos são análises de componentes principais, regressão multivariada empregando quadrados mínimos parciais, análise de fatores, análise de *clusters*, regressão linear múltipla, análise de correlações, redes neurais, etc. (ABOLLINO et al., 2011, GIACOMINO et al., 2011, MILLER e MILLER, 2010, PLATIKANOV et al., 2007).

No mercado existem múltiplas aplicações informáticas, incluindo *freeware* que poderão ser utilizados para desenvolvimento de modelos. O *software IBM SPSS Statistics (SPSS)* é uma das ferramentas mais utilizadas em análise estatística. Este programa compreende um sistema de análises e manuseamento de dados, num ambiente gráfico amigável (ABOLLINO et al., 2011, GIACOMINO et al., 2011, MAROCO, 2003).

A utilização crescente da quimiometria, em estudos ambientais, deve-se à intensa investigação dedicada para testar e provar a capacidade das técnicas de processamento de dados neste campo e à disponibilidade de *software* apropriado. As três grandes áreas de interesse têm sido a química analítica quantitativa, a monitorização e avaliação de qualidade ambiental, e ainda, a modelação e previsão de efeitos toxicológicos (MAS et al., 2010). A quimiometria revela-se de grande importância na medida em que permite a análise de dados, identificando critérios para a avaliação e designação de perigosidade das substâncias químicas (LEGAY et al., 2010, VOIGT et al., 2013).

Uma metodologia usual em quimiometria é a regressão linear múltipla que preconiza uma relação entre um conjunto de variáveis independentes (X_1 a X_n) ou explicativas e uma variável dependente (Y), expressa através de uma relação matemática do tipo:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_nX_n \quad (2.26)$$

Na maioria dos casos, esta relação é linear ou pode ser linearizada. Os parâmetros b_0 , b_i a b_n são os coeficientes de regressão, que podem ser estimados a partir do método dos mínimos quadrados ou através de modelos de regressão mais robustos, quando os erros não apresentem uma distribuição normal. Esta técnica permite reduzir um número significativo de variáveis para poucas dimensões, com um mínimo de perda de informação, possibilitando a deteção de padrões de semelhança, associação e correlação entre as variáveis. Com esta metodologia pode-se obter valores para uma variável dependente quando as restantes são conhecidas, i.e., é possível a previsão de resultados aplicando a regra estatística dos mínimos quadrados (GIACOMINO et al., 2011, MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

A equação 2.26 representa um modelo de um dado sistema em estudo e que pode ser investigado para avaliar quais as variáveis que influenciam a respetiva resposta e extensão. A validação deste tipo de modelos é efetuada através da aplicação de dados experimentais não utilizados na modelação e comparação dos valores previstos com os dados mensurados. Na ausência deste tipo de elementos poderão ser utilizados procedimentos de validação cruzada (GIACOMINO et al., 2011).

A quimiometria tem sido particularmente utilizada no desenvolvimento de modelos de formação e quantificação de SPD, nomeadamente THM, nas águas para consumo humano. Os modelos mais usuais têm sido a regressão linear múltipla e regressão não-linear, e.g., redes neurais, análise fatorial e regressão logística (NIKOLAOU et al., 2004, PLATIKANOV et al., 2007, RODRIGUES et al., 2007, RODRIGUEZ e SÉRODES, 2004). Algumas das relações estudadas envolvem combinações de variáveis, tais como a dose de cloro, tempo de contacto, pH e temperatura. No entanto, a informação disponível relativa à formação de SPD nas águas residuais cloradas é consideravelmente menor quando comparada com as águas para consumo humano (ESPIGARES et al., 2013, KOUKOURAKI e DIAMADOPOULOS, 2003, TANG et al., 2012, WATSON et al., 2012, ZHANG et al., 2013) não sendo totalmente conhecido o respetivo impacto nos meios hídricos recetores (WATSON et al., 2012).

O elevado risco da presença deste tipo de SPD nas águas residuais, determina a necessidade de controlo na fonte de emissão para prevenção dos riscos sobre os recursos hídricos.

2.6 Valores limite de emissão

Ao longo dos anos, os recursos hídricos têm vindo a ser progressivamente afetados por atividades antrópicas, nomeadamente, o desenvolvimento urbano, industrial e turístico, que diariamente libertam para o meio hídrico diversos tipos de poluentes que podem provocar impactos negativos sobre os ecossistemas (CRAVO et al., 2009).

A DQA estabelece, de forma integrada e consequente, um sistema que visa a proteção e a utilização sustentável das águas superficiais e subterrâneas, através de princípios, objetivos e medidas integradas entre si. Este diploma determina ainda que deverá ser efetuado o controlo da poluição na fonte, mediante o uso de uma abordagem combinada, e estabelece a necessidade de evitar ou reduzir o impacto dos casos de poluição acidental das águas (CE, 2000).

A prevenção e o controlo da poluição na fonte devem ser efetuados através da imposição de Valores Limite de Emissão (VLE) e de Normas de Qualidade Ambiental (NQA) que se definem pela concentração de um determinado poluente ou grupo de poluentes na água, nos sedimentos ou no biota, que não deve ser ultrapassada para efeitos de proteção da saúde humana e do ambiente. A fim de dar cumprimento aos princípios da DQA, as rejeições de águas residuais devem ser controladas e estabelecidos VLE com base numa abordagem

combinada, que garanta o cumprimento do bom estado das massas de água (CE, 2000, GABRIEL et al., 2012).

A determinação de VLE deverá deste modo contemplar, de uma forma integrada, a apreciação de descritores referentes ao meio hídrico recetor e as características das próprias substâncias (COROMINAS et al., 2013). Para as substâncias persistentes e com potencial de bioacumulação, a determinação deve basear-se em cargas mássicas, que expressem as concentrações em função dos volumes máximos a rejeitar por unidade de tempo. Para prevenção dos efeitos agudos e crónicos deverão ser estabelecidos, respetivamente, valores máximos diários e valores médios anuais (JIRKA et al., 2004).

A definição de cargas máximas diárias²⁵, para além da prevenção dos efeitos agudos sobre o ambiente aquático, previne ainda a diluição das águas residuais, para cumprimento de valores médios de concentração, e por outro lado também o efeito de mistura com outros efluentes de outros processos passíveis de serem tratados separadamente de forma mais eficiente.

A partir da análise dos tempos de semivida²⁶ dos poluentes químicos é possível avaliar-se a degradação dos mesmos no meio hídrico, podendo na ausência de dados bibliográficos para este tipo de parâmetros recorrer-se aos critérios de toxicidade, persistência e potencial de bioacumulação (PBT²⁷) e critérios de elevada persistência e elevado potencial de bioacumulação (vPvB)²⁸ (tabela 2.4) do *Regulamento REACH*²⁹ (CE, 2006b) utilizados para a definição deste tipo de poluentes.

Tabela 2.4: Critérios PBT e vPvB (tempos de semivida)

Matriz	Tempo de semivida ($t_{1/2}$) / dias
Água	60
Sedimentos	180
Solos	180

O cumprimento das NQA determina que o principal objetivo do controlo de descarga de águas residuais seja assegurar que a concentração de substâncias poluentes no meio hídrico recetor não exceda estas normas. As emissões de substâncias prioritárias definidas na DQA e designadas nas diretivas 2008/105/CE e 2013/39/CE terão, em alguns casos, a necessidade de

²⁵ Carga máxima que representa a concentração máxima a cumprir num dado caudal máximo diário.

²⁶ Tempo que metade da quantidade de poluente, presente num dado meio, leva a degradar-se (VACCARI et al., 2006).

²⁷ PBT - Persistent Bioaccumulative and Toxic.

²⁸ vPvB - very Persistent, very Toxic.

²⁹ REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals.

serem cessadas, para garantir o bom estado químico³⁰ das massas de água (CE, 2000, 2008, DAGINNUS et al., 2011, MARTÍ et al., 2011, UE, 2013).

Para além das substâncias prioritárias e de outros poluentes com normas de qualidade ambiental definidas a nível comunitário, é necessária, por parte dos Estados Membros, a identificação e controlo de outros contaminantes, designados por poluentes específicos, com descargas ou emissões significativas ao nível nacional, regional ou da bacia hidrográfica (CE, 2000, GABRIEL et al., 2012, GARDNER et al., 2012, SLOBODNIK et al., 2012).

Por conseguinte, as águas residuais sujeitas a cloração deverão ser controladas em termos de SPD na medida em que estas poderão englobar poluentes específicos para além da substância prioritária triclorometano.

2.7 Zonas de mistura

Quando ocorre uma descarga de águas residuais no meio hídrico forma-se uma zona no meio recetor onde irá ocorrer a mistura dos dois líquidos (PAGSUYOIN et al., 2012). Nesta zona, se a concentração de um determinado poluente, suscetível de ser preocupante, presente no efluente for superior ao valor da respetiva NQA no ponto de descarga, poderá ocorrer uma zona de superação, ou excedência, na proximidade do mesmo.

Estas zonas de superação poderão ser autorizadas pelas autoridades competentes, no âmbito da regulação das descargas de águas residuais, desde que não afetem a qualidade da restante massa de água. Estas áreas designam-se por Zonas de Mistura (ZM) e são expressas de forma espacial e temporal, sofrendo influências das características hidromorfológicas dos meios hídricos recetores.

No meio recetor, a mistura tem lugar longitudinal, transversal e verticalmente (figura 2.8), podendo sofrer variações em função das condições sazonais, meteorológicas ou outras. Consequentemente, na determinação de uma ZM terá de se ter em conta a probabilidade de uma possível superação da NQA no espaço e no tempo, em função da (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, PAGSUYOIN et al., 2012):

- Distribuição espacial e temporal de potenciais recetores;
- Variabilidade da descarga e do fluxo das águas recetoras;
- Qualidade das rejeições e do meio hídrico.

³⁰ O estado químico alcançado por uma massa de água de superfície em que as concentrações de poluentes não ultrapassam as normas de qualidade ambiental.

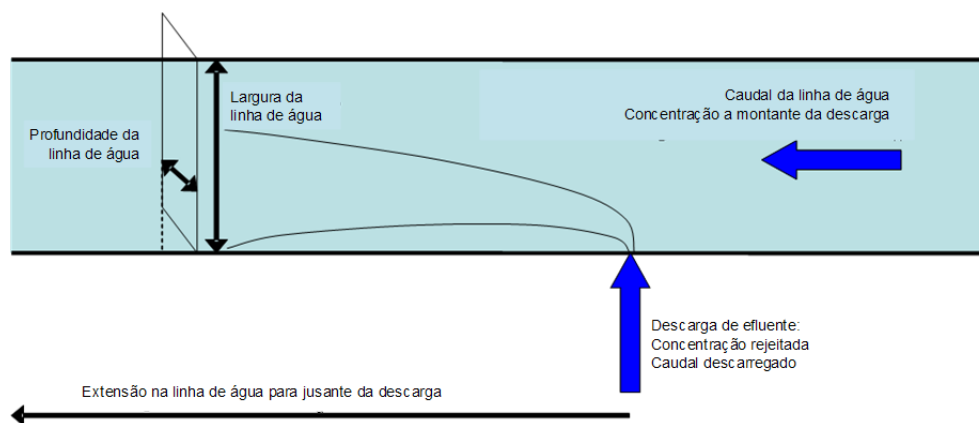


Figura 2.8: Variáveis para a definição de uma zona de mistura numa linha de água (adaptado de RIJKS WATERSTAAT e DELTARES, 2011)

A definição de ZM poderá, assim, seguir em algumas situações uma abordagem simplista. Conquanto, noutros casos poderá ser necessário a aplicação de processos mais complexos, pelo que deverá assentar, preferencialmente, numa abordagem de análise de risco, de modo a considerar todos os fatores pertinentes com um grau de pormenor adequado (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, DONEKER e JIRKA, 2002).

Para um elevado número de situações poderão ser utilizados métodos de análise preliminar uniformes. Porém, a complexidade e a variabilidade inerentes aos tipos de rejeição e aos meios hídricos recetores determinam que, em alguns casos, as soluções simples não sejam viáveis, sendo inevitável recorrer a critérios de aceitabilidade diferentes e adequados caso-a-caso. Com o propósito de uniformizar este tipo de procedimentos, a Comissão Europeia elaborou um documento técnico com normas de orientação para a definição de ZM, que contempla uma abordagem sequencial por níveis (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010a). Segundo este guia, as ZM deverão ser definidas mediante a seguinte metodologia:

- *Nível 0*: Observação da presença de um dado poluente suscetível de ser preocupante, numa dada rejeição;
- *Nível 1*: Análise preliminar, i.e., observação da existência, numa dada rejeição, de um poluente suscetível de ser preocupante, em concentração superior à NQA;
- *Nível 2*: Estimativa simples, que se baseia na observação da existência, numa dada rejeição, de um poluente suscetível de ser preocupante, com concentração superior à NQA. Mas numa dada extensão da massa de água, a jusante da descarga e após a mistura completa, a respetiva concentração não excede um dado limiar de segurança;
- *Nível 3*: Avaliação pormenorizada da ZM sempre que não seja possível definir a mesma com base numa estimativa simples (nível 2). Com consideração detalhada da variação espacial e temporal da zona de excedência da NQA no meio hídrico, geralmente, com recurso a modelação computacional especializada;

- *Nível 4*: Estudo aprofundado, para refinar abordagens e validar *outputs* de modelações, nas situações que resultem em incertezas significativas nas avaliações de nível 3.

As investigações dos níveis 3 e 4 poderão ser complexas, morosas e bastante onerosas, pelo que o guia recomenda alguma precaução e a necessidade de um acordo, entre a autoridade competente e o responsável pela rejeição, sobre o compromisso no fornecimento de dados e desenvolvimento de modelação (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010a).

2.8 Avaliação de risco

A percepção de que a utilização de cloro na desinfecção das águas residuais pode originar emissões passíveis de provocarem a poluição do meio hídrico por SPD evidencia a necessidade de se utilizarem metodologias de avaliação de risco ambiental. Salienta-se que para além de triclorometano, as águas residuais cloradas podem englobar outros poluentes específicos e que esta contaminação pode perdurar por longos períodos de tempo, tendo em conta o carácter persistente de alguns poluentes.

A avaliação de risco é o método científico de confronto e expressão da incerteza na previsão de acontecimentos futuros (LOHANI et al., 1997) ou, segundo a Agência Europeia do Ambiente (EEA³¹), a identificação dos perigos associados a um dado processo ou situação e na estimativa qualitativa e quantitativa do risco associado a estes mesmos perigos (FAIRMAN et al., 1998).

De uma maneira geral, o perigo pode ser definido como o potencial para provocar danos, e no caso específico dos ecossistemas aquáticos deverão ser tidos em conta os perigos associados ao envenenamento secundário e bioacumulação ao longo da cadeia alimentar e os potenciais efeitos na saúde humana, derivado do consumo de espécies aquáticas e ingestão de água. O risco é algo mais complexo de se definir, podendo ser descrito, usualmente como a possibilidade de desastre, i.e., pode ser medido como a hipótese de ocorrência de determinados danos sobrevirem numa dada unidade de tempo (LOHANI et al., 1997).

A avaliação de risco ambiental (ERA³²) ganhou uma força significativa nas últimas décadas (FAIRMAN et al., 1998), podendo esta ser definida pelo processo através do qual os perigos são identificados, a exposição quantificada e a relação dose-resposta determinada para a caracterização do risco associado a determinada fonte (TRISTÁN et al., 2000), cobrindo a escala temporal e espacial de acordo com a dinâmica das reações químicas envolvidas, a mobilidade entre compartimentos ambientais e a resposta do ecossistema (SCHAEFFER et al., 2009).

³¹ EEA - European Environmental Agency.

³² ERA - Environmental Risk Assessment.

As águas residuais sujeitas a cloração constituem uma fonte de perigo para o meio hídrico, devido ao risco de rejeição de SPD, como por exemplo triclorometano que, quando acumulado nos sedimentos, poderá comprometer as comunidades bentónicas, na medida em que a partir de certas concentrações poderá inibir por completo a metanogénese (VAN VLAARDINGEN e VAN BEELEN, 1992).

Deste modo, o triclorometano foi classificado como substância prioritária, tendo sido estabelecida para o mesmo uma NQA, expressa em termos de concentração média anual, de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, para as águas de superfície, quer sejam interiores, de transição ou costeiras (CE, 2008, UE, 2013). Esta NQA transpõe para a coluna de água a necessidade do cumprimento de um teor máximo de $12 \mu\text{g}$ de CHCl_3 por kg de sedimento (EUROPEAN COMMISSION, 2005).

Concludentemente, para se estimar o risco que a emissão de uma dada substância representa para o alcance dos objetivos do *Bom Estado da Água*³³, deverão ser computadas as concentrações ambientais previstas (PEC)³⁴ (SLOBODNIK et al., 2012), na matriz aquosa, considerando as situações mais críticas e as concentrações ambientais previstas sem efeito (PNEC)³⁵, i.e., os limiares para os quais não é expectável a existência de efeitos adversos sobre o ambiente. A caracterização quantitativa do risco baseia-se no cálculo do quociente de risco (q_R), para o compartimento ambiental:

$$q_R = \frac{\text{PEC}}{\text{PNEC}} \quad (2.27)$$

Se $q_R < 1$ considera-se que o risco é aceitável, não sendo necessário efetuar-se qualquer afinação no processo de cálculo da PEC e a tomada de medidas de redução de risco. Se $q_R > 1$ o risco é inaceitável e deverão ser efetuadas afinações, considerando medidas de minimização. O risco será tanto maior quanto mais elevado for o q_R (FAIRMAN et al., 1998, TAUXE-WUERSCH et al., 2005, TONG et al., 2011).

Todavia, não só as rejeições diretas de águas residuais constituem uma fonte de perigo para o ambiente (e saúde humana), devendo uma avaliação de risco geral englobar as várias vias e modos de exposição e natureza dos recetores (figura 2.9), devendo ainda enquadrar a interligação entre os vários compartimentos ambientais (KAPPES et al., 2012).

³³ O estado em que se encontra uma massa de água superficial quando os seus estados ecológico (expressão da qualidade estrutural e funcional dos ecossistemas aquáticos associados às águas de superfície, classificada nos termos do anexo V da DQA) e químico (alcançado por uma massa de águas em que as concentrações de poluentes não ultrapassam as normas de qualidade ambiental) são considerados, pelo menos, “bons”.

³⁴ PEC - Predicted environmental concentration.

³⁵ PNEC - Predicted No Effect Concentration.

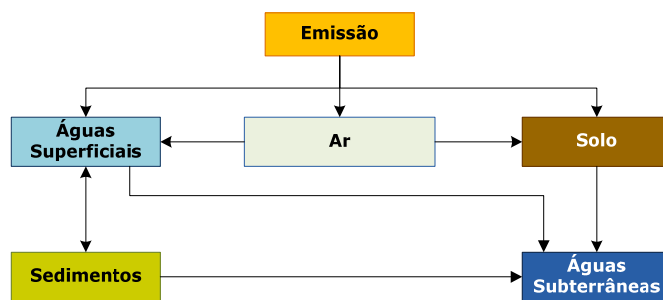


Figura 2.9: Vias de exposição para o meio hídrico (adaptado de REBELO et al., 2014)

A avaliação das vias de exposição compreende as várias interligações entre as diversas matrizes ambientais, e distingue as vias diretas (rejeição para águas superficiais e infiltração para águas subterrâneas) e as vias indiretas (lixiviação de substâncias adsorvidas em solos e ressuspensão de substâncias adsorvidas em sedimentos, para as águas superficiais).

As substâncias perigosas para o meio hídrico tendem a ser persistentes e são passíveis de provocar efeitos adversos nos ecossistemas, particularmente a alteração e perda de habitats e de biodiversidade (DAGINNUS et al., 2011), pelo que urge a necessidade de se proceder à avaliação dos riscos associados à manipulação, utilização, transporte, armazenamento e deposição deste tipo de poluentes, não só ao nível das instalações onde possam ocorrer acidentes graves de poluição (CE, 1997, EUROPEAN COMMUNITIES, 2003), mas também nas unidades industriais ou serviços, de menor dimensão, onde práticas inadequadas de gestão ambiental podem conduzir à ocorrência de acidentes com consequências mais ou menos severas, no imediato ou a longo prazo, para o meio hídrico superficial (águas interiores, estuarinas e costeiras) e subterrâneo.

O uso de metodologias de avaliação de risco para apreciação de eventuais situações anómalas, envolvendo substâncias perigosas, permite identificar os pontos críticos decorrentes do uso, transporte e armazenamento deste tipo de produtos químicos e a definição atempada de métodos de atuação adequados em caso de situação real de adversidade e poderá auxiliar as autoridades competentes na tomada de decisão perante tais cenários.

Consequentemente, a disponibilização de informação, perante este tipo de incidentes, que providencie conhecimento rigoroso e credível relativo às interações entre os recetores ambientais, as fontes de emissão, os respetivos riscos inerentes e as medidas de gestão de risco, permite suportar as autoridades competentes na tomada de decisão (LI et al., 2012, MAGNUSON et al., 2002, SLATER e JONES, 1999, TOPUZ et al., 2011, ZHAO et al., 2008).

As metodologias usuais compreendem o uso de técnicas complexas de modelação matemática, e.g., para avaliar a mobilidade e transporte de poluentes entre os vários compartimentos ambientais ou para estudar as diversas condições hidrogeológicas. Outro tipo

de métodos assenta na aplicação de modelos conceptuais baseados em conhecimento (*knowledge base models*). Porém, de um modo geral, os modelos existentes são morosos e tendem a produzir informação complexa (ALMASRI e KALUARACHCHI, 2005, CHEN et al., 2010, GUTIÉRREZ et al., 2009, LI et al., 2012, SIZIRICI et al., 2011, ZHAO et al., 2008).

A análise multicritério é uma das abordagens mais usuais no suporte à decisão na avaliação de risco e baseia-se na análise comparativa de diversas opções técnicas a partir de múltiplos critérios que expressam os valores dos decisores, com vista à consecução de um determinado objetivo (ELIASSON et al., 2003, HUANG et al., 2011, KHALILI e DUECKER, 2013, SCHUWIRTH et al., 2012, TOPUZ et al., 2011).

Desta forma, o uso de ferramentas simples de primeira análise poderá ser útil para a obtenção de informação técnica que permita mitigar riscos imediatos, sem descartar o uso de modelos mais complexos sempre que se justifique. A combinação deste tipo de ferramentas com sistemas de informação geográfica (SIG)³⁶, constitui uma mais-valia na medida em que permite a avaliação espacial dos perigos e a identificação dos recetores em risco, i.e., recursos hídricos superficiais e subterrâneos, e a respetiva correlação (REBELO, 2009, TRISTÁN et al., 2000).

³⁶ Um Sistema de Informação Geográfica é um sistema que integra ferramentas de hardware e software com vários tipos de dados, relacionando-os e permitindo a obtenção das relações espaciais entre os mesmos (SHAMSI e AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, 2002).

Capítulo 3

Ensaio de cloração

3.1 Reagentes e métodos analíticos

3.1.1 Reagentes

No presente trabalho foram utilizados os reagentes comerciais abaixo indicados, sem qualquer tipo de purificação prévia.

Preparação das águas residuais artificiais

Extrato de levedura granulada para microbiologia, MERCK

Peptona universal M 66 para microbiologia, MERCK

KH_2PO_4 , Dihidrogenofosfato de potássio 99 %, MERCK, p.a.

K_2HPO_4 , Hidrogenofosfato de potássio 99 %, MERCK, p.a.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hidrogenofosfato de sódio dihidratado 99,5 %, MERCK, p.a.

NH_4Cl , Cloreto de amónio, J. M. VAZ PEREIRA

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, D (+)-Glucose anidro, 99 %, HIMEDIA

Determinação de cloro residual livre

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Tiosulfato de sódio pentahidratado 99,5 %, RIDEL-DE-HAËN, p.a.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Solução volumétrica de tiosulfato de sódio 0,1 N, VWR, Solução aquosa AVS TITRINORM®

KI, Iodeto de potássio, VWR, AnalaR NORMAPUR®

KIO_3 , Iodato de Potássio 99,5 %, MERCK, p.a.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, Amido, RIEDEL-DE-HAËN, p.a.

CH_3COOH , Ácido acético glacial 99 %, PRONALAB, p.a.

H_2SO_4 , Ácido sulfúrico 95-98 %, SIGMA-ALDRICH, ACS reagent

Adição de cloro (cloração)

NaOCl , Hipoclorito de sódio 12 a 15 % de cloro ativo, SIGMA-ALDRICH, reagent grade

À exceção das amostras de águas residuais artificiais, todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, com uma resistividade de 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, obtida através de um sistema *Millipore Milli-Q185 Plus* (água ultrapura Milli-Q). As medições das massas foram efetuadas numa balança analítica *Mettler AE 260 DeltaRange*.

3.1.2 Parâmetros analíticos

No corrente trabalho foram efetuadas várias determinações analíticas, no âmbito das quais foram tidos em conta as especificações a seguir discriminadas.

A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada pelo método titrimétrico (anexo A.1) com refluxo fechado, num digestor *spectroquant TR420, Merck*, de acordo com o procedimento descrito no manual *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMWW)*, método 5220 C (EATON et al., 1998).

O azoto *Kjeldahl* foi determinado através da técnica *Macro-Kjeldhal* (anexo A.1) descrita no SMWW, método 4500-N_{org} (EATON et al., 1998), tendo sido utilizado um digestor *Bucki 435* e uma unidade de destilação *Buchi 323*.

O azoto amoniacal foi determinado através dos procedimentos 4500-NH₃ B e C (anexo A.1) descritos no SMWW (EATON et al., 1998), com recurso a uma unidade de destilação *Buchi 323*.

As titulações para a determinação da CQO e compostos azotados foram efetuadas num titulador automático *Metrohm 725 Dosimat*.

O carbono orgânico total (COT) e o respetivo carbono orgânico dissolvido (COD) foram determinados através de um analisador *Shimadzu TOC-V CSH analyser*.

As absorvências foram medidas num espectrofotómetro, *Spectronic Helios y UV-Visible spectrophotometer*, acoplado a um computador equipado com *software Visio* e foram utilizadas células de quartzo com percurso ótico de 10 mm.

As medições de pH foram efetuadas através de um potenciómetro *Metrohm 744*.

As determinações de cloro residual livre (adiante designado por cloro residual) foram efetuadas através do método iodométrico (apêndice A), tendo as respetivas titulações sido efetuadas num titulador automático *Metrohm 775 Dosimat*.

As determinações de THM foram efetuadas no Laboratório de Referência do Ambiente, da Agência Portuguesa do Ambiente (APA-LRA), por micro-extração sólido-líquido e deteção/quantificação por cromatografia gasosa acoplada a detetor de espectrometria de massa (GC-MS³⁷), tendo para o efeito sido utilizado um cromatógrafo gasoso *Varian 3800*, equipado com um injetor automático, *Varian Autosampler 8200 CX*, com detetor de espectrometria de massa, *Varian Saturn 2000 GC-MS*. A extração foi efetuada com uma fibra da *Supelco* para *SPME Fiber Assembly 100 µm polydimetilsiloxane (PDMS)*. Este método

³⁷ GC-MS - Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

apresenta um limite de deteção de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, um limite de quantificação de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma incerteza de 20 %.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Recolha de informação real relativa a águas residuais tratadas na região do Algarve

Procedeu-se junto da APA-ARH Algarve, entidade licenciadora das utilizações dos recursos hídricos, a uma recolha de dados referentes a ETAR (urbanas municipais e particulares) sitas na área de jurisdição deste instituto. Foram solicitados elementos referentes a sistemas com nível de tratamento mais avançado que secundário, e por conseguinte, com aptidão para eventual reutilização (figura 3.1).

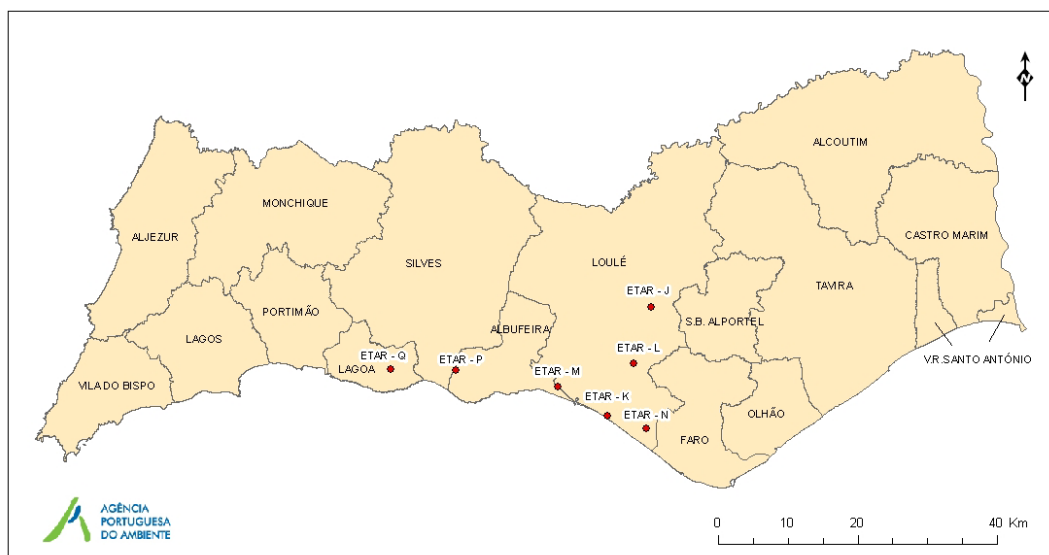


Figura 3.1: Localização das ETAR (Fonte: APA-ARH Algarve)

Para além de dados de caracterização das ETAR e dos respetivos efluentes, foi ainda solicitada informação sobre a monitorização de triclorometano para os sistemas em que houve (ou há) recurso a cloração (tabela 3.1). Atualmente, todas estas ETAR dispõem de sistema de desinfecção por radiação ultravioleta. Contudo, em determinadas situações recorrem à cloração dos respetivos efluentes finais, como tratamento de afinação para garantir a compatibilidade destes com o uso do meio recetor ou com a reutilização para rega. A ETAR J, até outubro de 2010, só dispunha de sistema de desinfecção por cloração.

Tabela 3.1: Composição média de águas residuais tratadas em ETAR da região do Algarve

ETAR	Sistema de tratamento	Período	Caudal tratado / m ³ /dia	Capacidade instalada / e.p. ³⁸	Parâmetros ^a (n.º de dados disponíveis)			
					pH	CQO / mg L ⁻¹ O ₂	N _{Total} / mg L ⁻¹ N	CHCl ₃ / µg L ⁻¹
ETAR J ^b	Lamas ativadas + UV (com cloragem até 2010)	Jan/07 a Dez/12	200	1000	7,85±0,44 (24)	24,4±17,0 (23)	13,1±10,2 (24)	192±182 (12)
ETAR K ^b	Valas de Oxidação + Lagoa de maturação + UV	Jan/07 a Dez/12	1620	8100	8,04±0,37 (96)	30,2±12,1 (96)	7,1±6,2 (96)	6,5±8,2 (14)
ETAR L ^b	Valas de oxidação + UV	Jan/07 a Dez/12	8500	25750	7,93±0,26 (92)	57,7±25,6 (92)	27,5±15,3 (92)	1,0±0,8 (10)
ETAR M ^b	Lamas ativadas + UV	Jan/07 a Dez/12	2800	10000	7,91±0,18 (89)	51,8±35,9 (89)	18,3±13,7 (89)	2,9±1,4 (10)
ETAR N ^b	Lamas ativadas + remoção de N e P + UV	Jan/07 a Dez/12	5400	27000	7,53±0,25 (97)	31,9±11,9 (97)	8,7±5,3 (97)	---
ETAR P ^b	Lamas ativadas + remoção de N e P + UV	Ago/09 a Dez/12	1400	133900	7,42±0,28 (83)	23,1±16,6 (83)	7,1±5,8 (83)	---
ETAR Q ^c	Sistema compacto de lamas ativadas + UV e afinação por cloragem	Jun/10 a Dez/12	30	150	7,39±0,20 (7)	78,2±58,4 (6)	28,2±12,3 (5)	54±44 (3)

^a Média ± desvio padrão. No cálculo dos valores médios dos dados de autocontrolo foi utilizada a relação LQ/2, para valores menores que o limite de quantificação (CE, 2009).

^b ETAR urbana municipal.

^c ETAR doméstica particular.

Fonte: APA-ARH Algarve, valores médios obtidos a partir de dados de autocontrolo, no âmbito das respetivas licenças de descarga de águas residuais.

3.2.2 Preparação de águas residuais artificiais

Para a realização do estudo de formação de triclorometano em águas residuais artificiais procedeu-se, numa primeira fase, à preparação de vários tipos de matrizes, com vista à seleção de um efluente “passível” de ser comparado com águas residuais urbanas reais, com base nas suas características, em termos de pH, CQO, teor de azoto e absorvência.

A partir do trabalho de Prochaska e Zouboulis (PROCHASKA e ZOUBOULIS, 2003) foram desenvolvidas onze formulações base de águas residuais artificiais, designadas de A a L (tabela 3.2), para seleção de um efluente que se enquadrasse dentro das características típicas dos efluentes urbanos. Nas preparações foram tidos em conta os seguintes aspetos:

³⁸ E.p. - Equivalente Populacional: 1 e.p. = 60 g CBO₅/dia (CEE, 1991).

- A formulação A foi testada com e sem inóculo³⁹ (efluente urbano);
- As formulações B a F foram testadas sem inóculo e com utilização de água da torneira como solvente. A água foi previamente arejada para remoção de qualquer cloro residual;
- As formulações G a L foram testadas sem inóculo e com utilização, como solvente, de água de um lago artificial de enquadramento paisagístico, com presença de avifauna, situado, na cidade da Covilhã.

Tabela 3.2: Formulações de águas residuais artificiais

Componentes por litro de solução	Águas Residuais Artificiais										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L
Peptona / mg	---	75	18,5	15	5	---	5	---	5	5	5
Extrato de Levedura / mg	---	150	75	55	55	55	40	30	20	25	25
Glucose/ mg	54	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
KH ₂ PO ₄ / mg	8,2	68	34	34	17	17	17	17	17	17	25
K ₂ HPO ₄ / mg	---	172	87	87	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5	43,5
Na ₂ HPO ₄ / mg	50	169,6	106	106	53	53	53	53	53	53	53
NH ₄ Cl / mg	57	120,6	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Inóculo	Efluente urbano	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Solvente	Água destilada	Água da torneira arejada ^a					Água de um lago de enquadramento paisagístico (Covilhã)				

^a Água da torneira arejada para libertação de qualquer vestígio de cloro residual, cuja ausência foi comprovada previamente através de determinação pelo método iodométrico (apêndice A).

Com o intuito de escolher a água residual artificial a utilizar no presente estudo, foi efetuada a caracterização das várias formulações em termos de COD, absorvência a 254 nm (UVA₂₅₄), absorvência específica (SUVA), CQO, teor de azoto (amoniacoal e *Kjeldahl*) e pH (tabela 3.3).

A utilização da água de um lago de enquadramento paisagístico, com presença de avifauna, resultou na melhor opção, não só pelo valor da absorvência e características físico-químicas determinadas (pH, CQO e teor azoto), mas também pelo facto de que, na prática, os empreendimentos que reutilizam águas residuais tratadas para rega de espaços verdes (e.g., campos de golfe) procederem ao armazenamento dos efluentes em lagos similares, onde a partir das quais se procede à recolha e desinfeção de água para rega.

³⁹ Efluente bruto recolhido diretamente numa caixa de visita da rede de drenagem de águas residuais urbanas.

Tabela 3.3: Caracterização das diferentes águas residuais artificiais

Águas Residuais Artificiais	Parâmetros						
	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / Lm ⁻¹ mg ⁻¹ C	CQO / mg L ⁻¹ O ₂	Azoto <i>Kjeldahl</i> / mg L ⁻¹ N	Azoto Amoniacal / mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	pH
A (sem inóculo)	22,40	0	0	120	15,2	17,5	6,77
A (+20 mL Inóculo)	22,70	0,022	0,099	71	16,8	17,7	6,74
A (+100 mL Inóculo)	33,60	0,069	0,205	56	19,2	16,7	7,35
B	102,8	0,528	0,518	---	---	---	7,39
C	41,50	0,253	0,610	98	19,3	6,9	7,49
D	35,50	0,198	0,558	75	17,5	6,9	7,47
E	26,40	0,211	0,799	---	---	---	---
F	24,40	0,216	0,885	---	---	---	---
G	25,15	0,209	0,831	---	---	---	---
H	20,75	0,181	0,872	---	---	---	---
I	16,91	0,141	0,834	59	9,7	9,1	8,39
J	18,73	0,157	0,838	---	---	---	8,43
L	26,96	0,197	0,742	80	9,3	8,9	6,77

Com o propósito da realização dos ensaios de formação de triclorometano selecionou-se a formulação L, para a preparação da água residual artificial (ARA). Esta fórmula resultou de uma afinação da formulação J, através de um incremento do tampão dihidrogenofosfato de potássio, de modo a obter-se um pH próximo de 7.

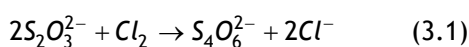
Para a preparação das amostras de ARA, utilizadas ao longo de todo o trabalho, foi recolhida água do lago artificial de enquadramento paisagístico, situado na cidade da Covilhã, tendo todas as colheitas ocorrido no mesmo local. No total foram preparadas cinco amostras designadas por ARA0, ARA1, ARA2, ARA3 e ARA4.

Na preparação das ARA procedeu-se à filtração prévia da água do lago, através de um filtro de papel para análise qualitativa, de porosidade 38 a 43 µm, seguida de filtração em filtro de fibra de vidro, *Macherey-Nagel GF-3*, com poros de 0,60 µm, para remoção da matéria em suspensão, mas de modo a que alguma matéria particulada permanecesse na amostra, de modo a garantir uma melhor simulação de uma água residual tratada real.

Para avaliar a presença de precursores de THM foi efetuado um ensaio de cloragem. Foi preparada uma amostra de 2 L de ARA, a qual se designou por ARA0, a partir da qual se colheram sete tomas de 200 mL cada, para balões de fundo redondo. A cada balão foi adicionado 0,8 mL de hipoclorito de sódio (NaOCl), solução com cerca de 12 a 15 % de cloro ativo, para garantir uma adição aproximada de 0,5 mg mL⁻¹ Cl₂.

Os balões, contendo as amostras de ARA0 cloradas, foram fechados e mantidos à temperatura de $25 \pm 0,2$ °C, tendo sido utilizado um banho termostático controlado por um termóstato *Grant*. Sempre que a temperatura ambiente excedeu a temperatura de trabalho, esta foi mantida com recurso a um refrigerador de imersão *Grant C2G*.

Ao fim de determinados tempos de reação (5, 15, 30, 60, 120, 180 e 330 min) foram recolhidas amostras para *vials* de 40 mL, com o mínimo de exposição ao ar, para determinação de CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl e CHBr_3 (tabela 3.4). A cada vial foi previamente adicionado tiosulfato de sódio penta hidratado, para assegurar o término da reação entre a matéria orgânica e o cloro remanescente. A dosagem de tiosulfato de sódio foi determinada de modo a garantir um excesso de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de acordo com a equação:



As determinações analíticas dos THM foram efetuadas no APA-LRA (anexo A.2). A metodologia analítica foi a descrita na subsecção 3.1.2, mas com um limite de quantificação, para o CHCl_3 , superior ao anteriormente mencionado.

Tabela 3.4: Caracterização da ARA0 a vários tempos de reação após cloração

Tempo / min	COD / mg L ⁻¹ O ₂	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / Lm ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ / µg L ⁻¹	CHBrCl ₂ / µg L ⁻¹	CHBr ₂ Cl / µg L ⁻¹	CHBr ₃ / µg L ⁻¹
1	26,56	0,271	1,02	43	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
15	26,08	0,255	0,978	74	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
30	25,58	0,260	1,02	110	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
60	25,97	0,243	0,936	120	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
120	25,77	0,238	0,924	140	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
180	25,69	0,224	0,872	120	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
330	25,42	0,214	0,842	150	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)
Branco	24,33	0,197	0,810	<5,0 (LQ ^a)	<5,0 (LQ)	<1,0 (LQ)	<1,0 (LQ)

^a LQ - Limite de quantificação.

Para os ensaios seguintes (curvas de *breakpoint*, carência de cloro e estudo da formação de triclorometano) foram preparadas amostras de 5 L de águas residuais artificiais, no total 4 amostras designadas por ARA1, ARA2, ARA3 e ARA4.

3.2.3 Determinação da carência de cloro

A determinação da carência de cloro no efluente artificial foi efetuada através das seguintes metodologias:

- Estudo de curvas de *breakpoint*;
- Determinação da carência de cloro a vários tempos de reação.

3.2.3.1 Curvas de *breakpoint*

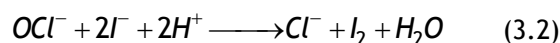
No presente trabalho realizou-se o estudo de curvas de *breakpoint* (conforme a técnica de cloração descrita na subsecção 2.2.3.2, do capítulo 2) a dois tempos de reação, designadamente: 60 minutos (ensaio A) e 180 minutos (ensaio B). O procedimento adotado foi:

- Preparação de uma série de seis tomas de 10 mL cada, em *erlenmeyers*, a partir da amostra ARA4, por cada um dos tempos de reação especificados (ensaios A e B);
- Em cada ensaio, as tomas foram cloradas com volumes crescentes de hipoclorito de sódio (NaOCl), solução com cerca de 12 a 15 % de cloro ativo, de modo a visualizar-se o *breakpoint* (tabela 3.5);
- Após cada adição de NaOCl, cada *erlenmeyer* foi selado com *parafilm M* e guardado no escuro, durante o tempo de reação correspondente, de modo a minimizar a perda de cloro por evaporação ou degradação por ação da luz;
- Decorrido o tempo de reação estabelecido, determinou-se o cloro residual pelo método iodométrico.

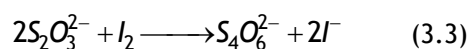
Tabela 3.5: Ensaios de *breakpoint*

Tempo de reação	Ensaio A	Ensaio B
	60 min	180 min
Volume de NaOCl adicionado / mL	N.º Toma	N.º Toma
0,0050	1A	1B
0,0100	2A	2B
0,0150	3A	3B
0,025	---	4B
0,050	4A	5B
0,100	5A	6B
0,250	6A	---

O método iodométrico baseia-se no facto de que, em meio ácido e em presença de excesso de iodeto, o ião hipoclorito reage libertando iodo livre (JEFFERY et al., 1992):



O iodo é titulado com uma solução padrão de tiosulfato, usando-se uma solução de amido como indicador:



A solução de NaOCl foi padronizada pelo método iodométrico (apêndice A) e a solução de tiosulfato de sódio foi igualmente padronizada segundo a metodologia (apêndice A) descrita

no SMWWW (EATON et al., 1998). As várias padronizações efetuadas revelaram um teor médio de Cl_2 de $122 \pm 3 \text{ mg mL}^{-1}$ na solução de NaOCl (i.e., 12,2 % de Cloro ativo). Uma vez que o frasco de reagente foi sempre mantido no frio e envolto em papel de alumínio, de modo a minimizar as perdas por ação do calor e da luz, não se verificaram variações no teor de Cl_2 na solução de NaOCl, ao longo dos vários ensaios. As concentrações das várias soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ variaram entre 0,0246 e 0,0253 N, pelo que se utilizou em todos os cálculos um valor médio de $0,0250 \pm 0,0003 \text{ N}$.

3.2.3.2 Ensaio de carência de cloro

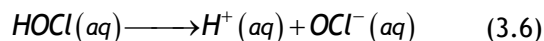
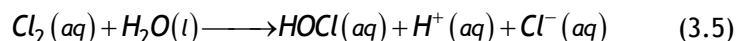
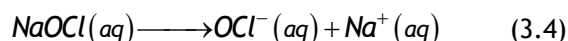
No presente trabalho realizaram-se vários ensaios para a determinação da carência de cloro, através da adição de uma quantidade conhecida de Cl_2 a um dado volume de amostra (EATON et al., 1998), expectável de ultrapassar o *breakpoint*. Para o efeito foi utilizada a relação estequiométrica $3\text{Cl}_2:2\text{NH}_4^+$, tendo presente que a curva teórica de cloragem (ver reação 2.19 e figura 2.2, dispostas na subsecção 2.2.3.2, do capítulo 2) está diretamente relacionada com a concentração de azoto amoniacal na água, nas condições normais de tratamento de águas e águas residuais (BLACK & VEATCH, 2010).

Após um certo tempo de reação procedeu-se à determinação de teores de cloro residual pelo método iodométrico (apêndice A). Os tempos de reação estudados foram 1 hora, 24 horas e 7 dias. Todos os ensaios foram realizados com base no descrito no trabalho de Espigares *et al.* (ESPIGARES et al., 2013) com adaptação de algumas condições experimentais, de modo a que o vaso de reação contivesse o menor volume de ar possível. A amostra estudada foi a ARA4.

Num balão, adicionaram-se 260 mL de água ultrapura Milli-Q, 20 mL de amostra (ARA4) e 0,445 mL de solução de NaOCl ($\approx 0,2 \text{ mg mL}^{-1}$), para garantir a adição de um teor de cloro suficientemente elevado para satisfazer, à partida, a respetiva carência, de acordo com o acima descrito. Os balões foram tapados, envoltos em papel de alumínio, selados com *Parafilm M* e guardados ao abrigo da luz. Decorrido o tempo de reação pré-estabelecido para cada ensaio, procedeu-se à determinação do cloro residual pelo método iodométrico (apêndice A).

3.2.4 Cloragem de águas residuais artificiais e determinação de triclorometano

O hipoclorito de sódio, em solução aquosa, não é estável decompondo-se pela ação da luz e do calor (SINCERO e SINCERO, 2003), pelo que, conforme já se referiu, antes da respetiva utilização o reagente foi padronizado a fim de aferir as quantidades reais de cloro livre presente no mesmo. O cloro livre representa as três espécies cloradas (Cl_2 , OCl^- e HOCl) com poder desinfetante passíveis de estarem presentes em solução, ou seja (ASANO, 2007, SINCERO e SINCERO, 2003):



O cloro livre, correspondente às três espécies acima indicadas, expressa-se em unidades de Cl_2 . A desinfecção das águas residuais artificiais foi realizada pela adição de igual quantidade de cloro residual (adição de solução de NaOCl) a amostras de aproximadamente 295 mL cada, contidas em balões redondos. Estes volumes foram escolhidos para garantir o enchimento dos mesmos até ao topo, de modo a conterem o menor volume de ar possível.

O volume de cada balão (e conseqüentemente de amostra) foi previamente determinado através da pesagem de água ultrapura Milli-Q. Todos os balões foram mantidos fechados, durante determinados tempos de reação, a uma temperatura constante de $25 \pm 0,2$ °C, num banho termostatizado controlado por um termóstato *Grant*. Ao fim de cada um dos tempos de contacto, foram retiradas amostras para determinação de triclorometano, COD, absorvência e cloro residual (tabela 3.6). Para todos os ensaios e determinações paramétricas foram realizados ensaios em branco, com ARA, nas mesmas condições das amostras.

Os tempos de reação estudados foram de 1, 15, 30, 60, 120, 180 e 330 minutos. As dosagens de cloro foram seleccionadas de modo a simular a técnica de cloragem do *breakpoint* (cloro adicionado \leq carência de cloro) e a de supercloragem (cloro adicionado \geq carência de cloro). Os tempos de reação foram escolhidos de modo a estudar-se o período inicial da reação, i.e., antes e depois da zona do *breakpoint*.

Foram efetuados cinco ensaios (1 a 5), com as seguintes dosagens de cloro: 0,03, 0,05, 0,20, 0,50 e 5,0 $\text{mg mL}^{-1} \text{Cl}_2$.

Tabela 3.6: Procedimentos para recolha de amostras

Parâmetro	Procedimento
Determinação de triclorometano	Recolha de amostras em duplicado, para <i>vials</i> de 40 mL, aos quais se tinha previamente adicionado tiosulfato de sódio penta hidratado, para parar a reação entre o cloro e a matéria orgânica. Os frascos foram cheios com a menor exposição ao ar e de modo a não conterem qualquer bolha de ar
Determinação de COD	Recolha de amostra para um frasco de COT o qual continha tiosulfato de sódio penta hidratado
Determinação do cloro residual	Recolha de 10 mL de amostra para determinação do cloro livre por método iodométrico
Determinação da absorvência	Recolha de volume adequado para determinação da absorvência a 254 nm

Para estes ensaios foram utilizadas as amostras ARA1, ARA2 e ARA3.

No global, foram realizados cinco ensaios, para as dosagens de cloro referidas, com recolha de amostras aos sete tempos de contacto em estudo, i.e., 1, 15, 30, 60, 120, 180 e 330 minutos, e respetivos brancos.

A dosagem de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em excesso foi determinada de modo a garantir a paragem da reação, com base na estequiometria 2 mol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para 1 mol Cl_2 (ver reação 2.1), ao fim de cada um dos tempos de contacto, para que todo o cloro livre fosse consumido.

Não foi efetuada a determinação de compostos organobromados devido às ARA, de acordo com a respetiva formulação, não serem passíveis de conter ião brometo. Esta situação foi confirmada no estudo de caracterização das águas residuais artificiais (ver tabela 3.4). As determinações analíticas de triclorometano foram efetuadas no Laboratório de Referência do Ambiente da Agência Portuguesa do Ambiente (anexo A.3).

3.3 Resultados experimentais

3.3.1 Caracterização das águas residuais artificiais

Conforme se referiu na subsecção 3.2.2, selecionou-se a formulação L para a preparação das águas residuais artificiais. Em função da variação das características naturais do solvente (água do lago), incluindo a variação sazonal (ensaios decorridos no inverno e no verão) e a autodepuração sofrida entre o tempo de recolha da água e a preparação dos efluentes artificiais, observou-se alguma variação na caracterização destes (tabela 3.7), à semelhança do que acontece num efluente real.

Tabela 3.7: Caracterização das águas residuais artificiais

Amostra	ARA0	ARA1	ARA2	ARA3	ARA4
Data ^a	set/2012	fev/2013	fev/2013	jul/2013	jul/2013
pH	6,77	6,34	6,67	6,86	6,89
CQO / $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$	80,0	102,8	67,7	66,0	41,0
Azoto <i>kjeldahl</i> / $\text{mg L}^{-1} \text{N}$	9,3	10,1	10,8	6,1	5,6
Azoto Amoniacal / $\text{mg L}^{-1} \text{NH}_4^+$	8,9	9,0	10,3	7,3	6,9

^aData de preparação da amostra ARA.

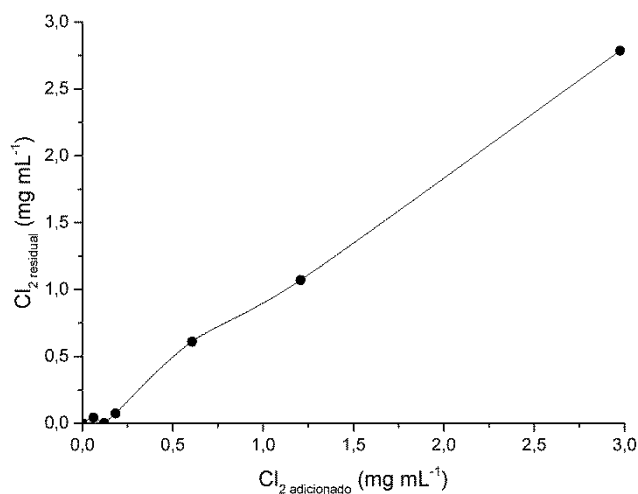
3.3.2 Curvas *breakpoint* e carência de cloro

De acordo com o abordado no capítulo 2, são vários os fatores que influenciam a desinfecção, e.g., pH, temperatura, a presença de compostos orgânicos e inorgânicos e tempo de reação (SIRIVEDHIN e GRAY, 2005). No presente estudo das curvas de *breakpoint*, avaliou-se apenas este último parâmetro, tendo em conta que todos os outros foram constantes, em virtude de se ter utilizado sempre a mesma amostra de água residual, a ARA4 (tabela 3.8). Como seria de esperar, cada tempo de contacto (60 e 180 min) produz uma curva de *breakpoint* distinta,

com desfasamento do ponto de inflexão (*breakpoint*⁴⁰). No *breakpoint*, ao fim de 60 minutos (figuras 3.2 e 3.3), o cloro residual apresenta um valor mais próximo de zero (0,003 mg mL⁻¹) do que o que o verificado após 180 minutos (figuras 3.4 e 3.5), o que poderá indiciar uma maior reatividade entre o cloro e o azoto amoniacal ao menor tempo de reação.

Tabela 3.8: Curvas de *breakpoint*

Tempo de reação	Ensaio A	Ensaio B
	60 min	180 min
Cl ₂ adicionado / mg mL ⁻¹	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	
0,000	0,000	0,000
0,061	0,042	0,014
0,122	0,003	0,082
0,183	0,073	0,171
0,304	---	0,160
0,607	0,609	0,472
1,208	1,070	1,029
2,976	2,785	---

Figura 3.2: Curva de *breakpoint* ao fim de 60 min

⁴⁰ *Breakpoint* - Instante em que toda a carência de cloro foi satisfeita e todo o cloro combinado foi destruído, pelo que a posterior adição de cloro resulta em cloro residual livre.

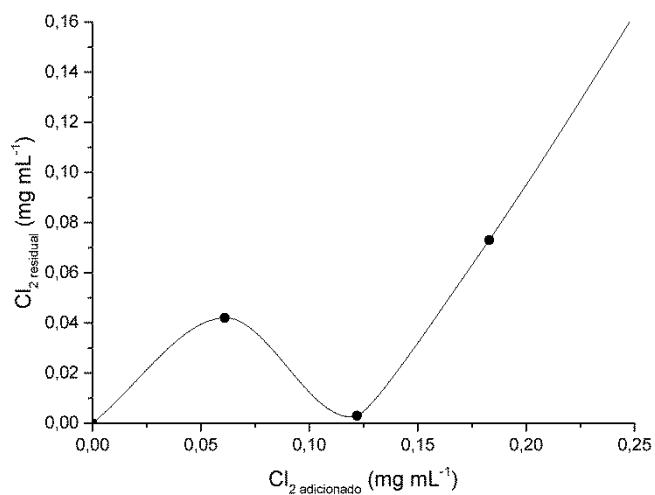


Figura 3.3: Curva de *breakpoint* ao fim de 60 min (zona de inflexão)

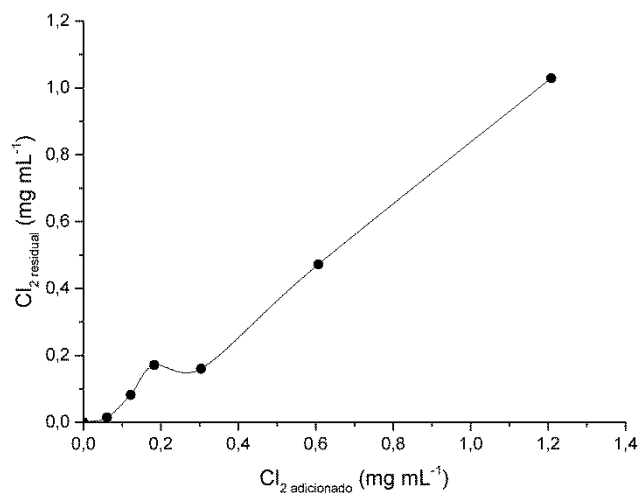


Figura 3.4: Curva de *breakpoint* ao fim de 180 min

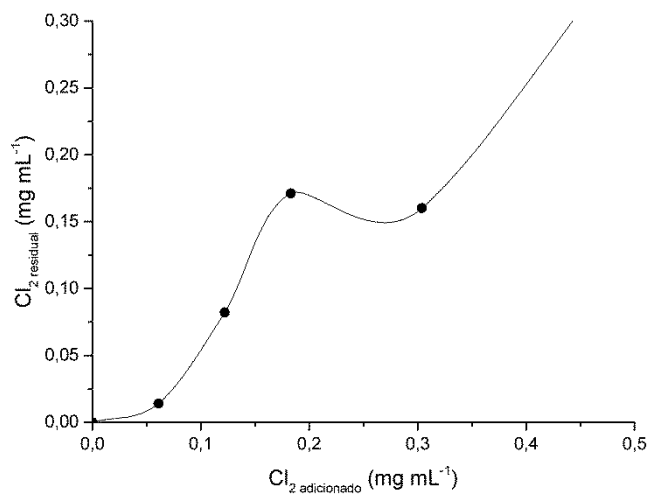


Figura 3.5: Curva de *breakpoint* ao fim de 180 min (zona de inflexão)

Por outro lado, os ensaios da carência de cloro são concordantes com a conclusão anterior, na medida em que demonstram que a partir dos 60 minutos não há necessidade de cloro adicional (tabela 3.9), ou seja, a partir deste tempo de contacto, a carência mantém-se constante, indicando que todo o cloro necessário para reagir com a matéria orgânica azotada já foi consumido.

Tabela 3.9: Ensaio de carência de cloro relativos à ARA4

Tempo de reação	Cl ₂ adicionado amostra / mg mL ⁻¹ Cl ₂	Cl ₂ residual amostra / mg mL ⁻¹ Cl ₂	Carência de Cloro _{ARA4} / mg mL ⁻¹ Cl ₂
60 min	0,194	0,181	0,178
1 dia	0,194	0,181	0,183
7 dias	0,194	0,180	0,185

Estes resultados são similares aos encontrados por Espigares et al. (0,167 mg mL⁻¹ Cl₂), em efluentes secundários tratados por processos convencionais de lamas ativadas (ESPIGARES et al., 2013). De acordo com o descrito na subsecção 2.3.2, do capítulo 2, o conteúdo orgânico das águas residuais é distinto do das águas para consumo humano, e consequentemente as reações envolvidas serão mais complexas e, eventualmente, com mais locais específicos para os processos de oxidação, o que poderá justificar a elevada carência observada (SUN et al., 2009c, TANG et al., 2012, XUE et al., 2011, ZHANG et al., 2013).

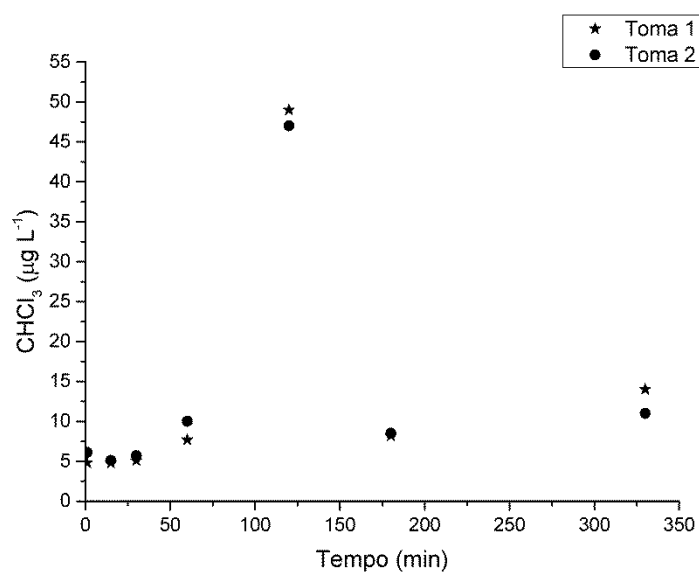
3.3.3 Cloragem de águas residuais artificiais e determinação de triclorometano

Na presente subsecção apresentam-se os resultados experimentais de triclorometano formado, COD, absorvência (aos 254 nm), absorvência específica e cloro residual, obtidos ao fim de cada um dos tempos de contacto, para cada uma das dosagens de cloro utilizadas, nos ensaios 1 a 5 (tabelas 3.10 a 3.14).

Em concordância com o disposto em vários trabalhos que têm sido efetuados sobre a formação de THM resultante de processos de desinfecção (ver capítulo 2), também foi possível comprovar, no presente estudo, a formação de triclorometano decorrente da cloragem de águas residuais (figuras 3.6 a 3.10), uma vez que todos os ensaios (à exceção dos brancos) indicam resultados positivos.

Tabela 3.10: Ensaio 1 – Amostra ARA1, cloro adicionado: 0,03 mg mL⁻¹

Tempo / min	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ Toma 1 / µg L ⁻¹	CHCl ₃ Toma 2 / µg L ⁻¹
1	0,032	18,84	0,383	2,03	4,8	6,1
15	0,029	18,88	0,381	2,02	4,8	5,1
30	0,039	17,29	0,388	2,24	5,1	5,7
60	0,040	18,89	0,410	2,17	7,7	10
120	0,030	19,98	0,302	1,51	49	47
180	0,024	19,02	0,397	2,09	8,2	8,5
330	0,026	19,51	0,381	1,95	14	11
Branco	0,000	16,96	0,234	1,38	<0,5	<0,5

Figura 3.6: Ensaio 1 – Amostra ARA1, cloro adicionado: 0,03 mg mL⁻¹Tabela 3.11: Ensaio 2 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,05 mg mL⁻¹

Tempo / min	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ Toma 1 / µg L ⁻¹	CHCl ₃ Toma 2 / µg L ⁻¹
1	0,042	18,25	0,323	1,77	12	12
15	0,047	18,83	0,364	1,93	5,2	8,5
30	0,042	17,88	0,388	2,17	36	42
60	0,050	18,63	0,213	1,14	64	66
120	0,038	19,55	0,326	1,67	11	8,5
180	0,038	18,33	0,332	1,81	13	8,4
330	0,031	18,66	0,262	1,40	15	16
Branco	0,000	13,20	0,142	1,08	<0,5	<0,5

Formação de Triclorometano em Águas Residuais Cloradas

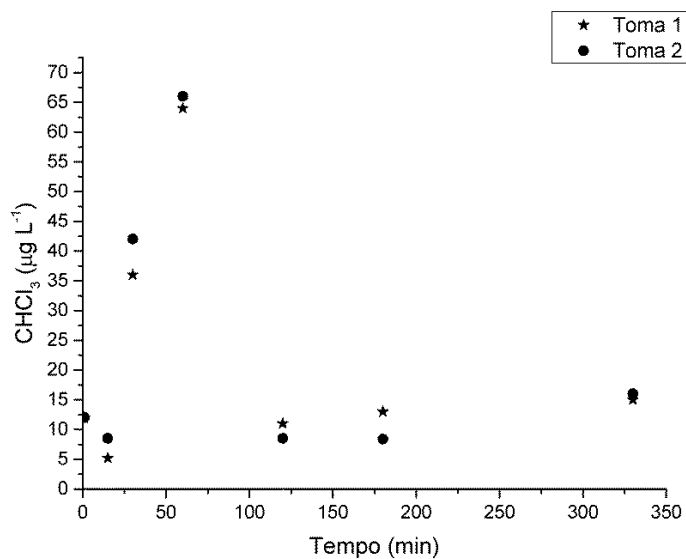


Figura 3.7: Ensaio 2 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,05 mg mL⁻¹

Tabela 3.12: Ensaio 3 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,20 mg mL⁻¹

Tempo / min	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ Toma 1 / µg L ⁻¹	CHCl ₃ Toma 2 / µg L ⁻¹
1	0,121	18,30	0,436	2,38	13	14
15	0,121	17,61	0,411	2,33	28	25
30	0,115	17,85	0,401	2,25	42	39
60	0,101	17,63	0,364	2,07	46	55
120	0,099	19,13	0,298	1,56	98	100
180	0,167	19,52	0,294	1,51	130	170
330	0,088	19,31	0,236	1,22	27 ^a	170
Branco	0,000	13,10	0,273	2,08	<0,5	<0,5

^a Este valor poderá dever-se a perdas por volatilização, não obstante não se terem observado bolhas de ar no frasco (informação atestada pela APA-LRA), pelo que o mesmo foi desprezado.

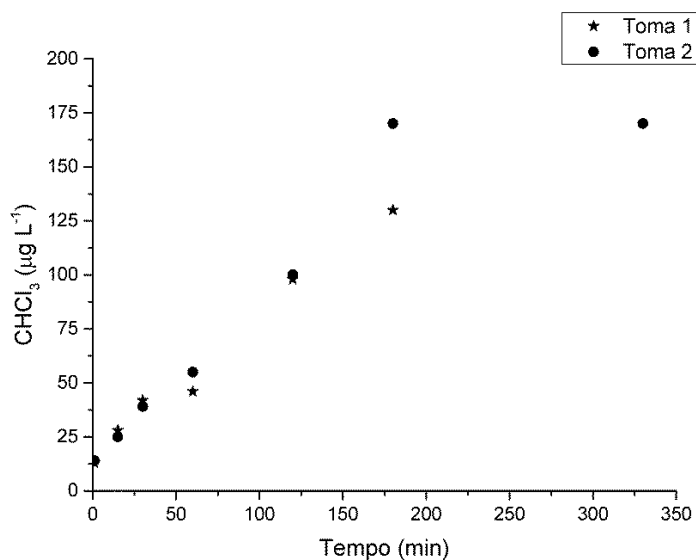
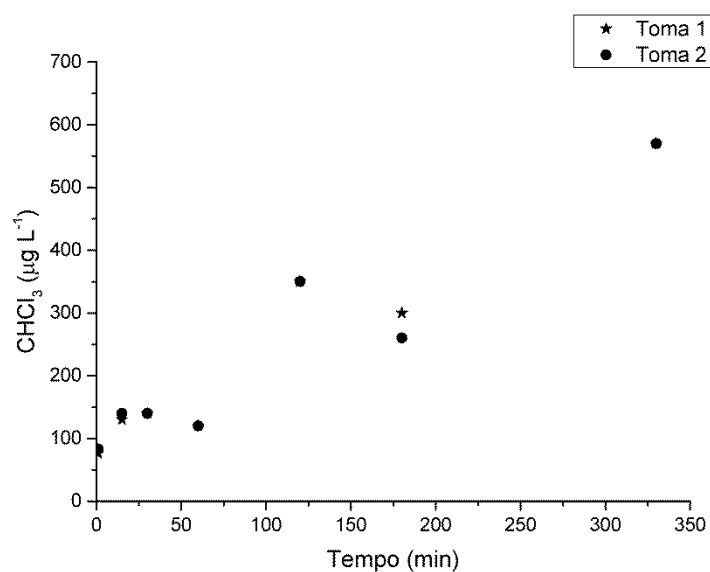


Figura 3.8: Ensaio 3 – Amostra ARA2, cloro adicionado: 0,20 mg mL⁻¹

Tabela 3.13: Ensaio 4 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 0,50 mg mL⁻¹

Tempo / min	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ Toma 1 / µg L ⁻¹	CHCl ₃ Toma 2 / µg L ⁻¹
1	0,319	19,97	0,534	2,67	76	83
15	0,453	20,73	0,599	2,89	130	140
30	0,152	21,86	0,351	1,61	140	140
60	0,098	22,36	0,354	1,58	120	120
120	0,369	25,57	0,466	1,82	350	350
180	0,406	22,94	0,478	2,08	300	260
330	0,349	26,46	0,443	1,67	570	570
Branco	0,000	16,36	0,262	1,60	<0,5	<0,5

Figura 3.9: Ensaio 4 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 0,50 mg mL⁻¹Tabela 3.14: Ensaio 5 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 5,0 mg mL⁻¹

Tempo / min	Cl ₂ residual / mg mL ⁻¹	COD / mg L ⁻¹ C	UVA ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA ₂₅₄ / L m ⁻¹ mg ⁻¹ C	CHCl ₃ Toma 1 / µg L ⁻¹	CHCl ₃ Toma 2 / µg L ⁻¹
1	5,00	35,25	3,678	10,4	99	100
15	4,62	31,13	3,517	11,3	380	390
30	4,52	32,36	3,611	11,2	640	640
60	4,59	31,20	3,526	11,3	750	760
120	4,48	35,82	3,544	9,89	1800	1800
180	4,52	33,70	3,452	10,2	1000	1000
330	4,73	32,26	3,611	11,2	2200	2100
Branco	0,00	16,67	0,262	1,57	<0,5	<0,5

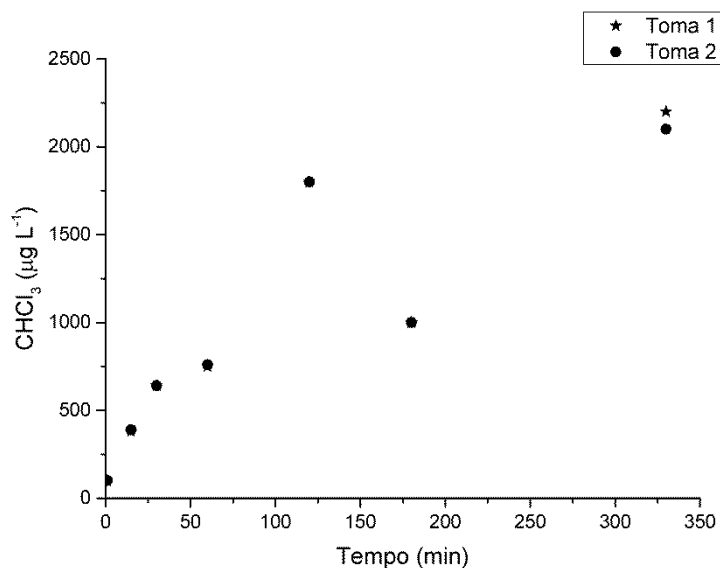


Figura 3.10: Ensaio 5 – Amostra ARA3, cloro adicionado: 5,0 mg mL⁻¹

De um modo geral, verifica-se que a formação de triclorometano tende a ser mais significativa após os primeiros 60 minutos de reação, tal como constatado por outros autores (ESPIGARES et al., 2013, KOUKOURAKI e DIAMADOPOULOS, 2003), ostentando a reação, a partir deste ponto, um comportamento mais errático, indiciando a presença de mais precursores de trihalometanos. Por outro lado, a observância dos resultados dos ensaios prévios de *breakpoint* e da carência de cloro, indica que a partir deste tempo de reação não foram necessárias doses adicionais de cloro para reagir com a matéria orgânica azotada. A conjugação destes aspetos assinala que o teor de triclorometano tende a aumentar após o *breakpoint*, à semelhança dos resultados de Espigares et al., Yang et al. e Zhang et al. (ESPIGARES et al., 2013, YANG et al., 2005, ZHANG et al., 2013).

Em todos os ensaios de cloração (1 a 5) observa-se que a formação de CHCl₃ aumenta com o incremento do teor de cloro adicionado, em concordância com o demonstrado em estudos anteriores (ESPIGARES et al., 2013, YANG et al., 2005, ZHANG et al., 2013). Após o tempo de reação de 330 minutos, o triclorometano formado varia entre 11 a 14 µg L⁻¹, para uma dose de cloro adicionado de 0,05 mg mL⁻¹, e 2100-2200 µg L⁻¹, para uma dose de cloro adicionado de 5,0 mg mL⁻¹ (figura 3.11). Estes resultados poderão evidenciar a transformação de substâncias facilmente oxidáveis em compostos hidrofóbicos, que apresentam uma grande afinidade para formar trihalometanos por apresentarem maior conteúdo aromático (XUE et al., 2008).

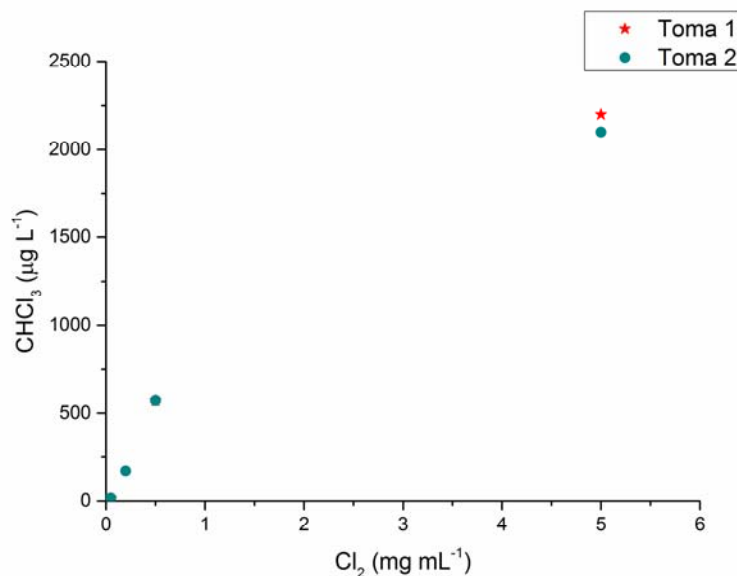
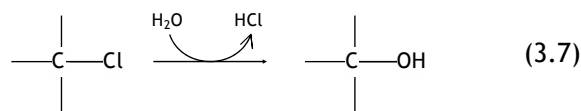


Figura 3.11: Formação de CHCl₃ em função do teor de cloro adicionado, ao tempo de reação de 330 min

A degradação de CHCl₃ após os picos de formação (visíveis nas figuras 3.6 a 3.10) poderá ser eventualmente explicada pela ocorrência de alguma degradação microbiana, designadamente, por desahalogenação hidrolítica (eq. 3.7), passível de ocorrer em alguns microrganismos capazes de se desenvolverem em compostos cloroalifáticos. Contudo este assunto tem sido pouco estudado (REINEKE, 2001).



A SUVA é vulgarmente utilizada como indicador do conteúdo aromático em águas, e por conseguinte do teor de precursores de formação de THM (MARHABA et al., 2006, METSÄMUURONEN et al., 2012), pelo que, um aumento da SUVA deveria indicar um maior conteúdo em compostos de elevado peso molecular e alta hidrofobicidade e consequentemente uma maior formação de triclorometano.

No entanto, no presente estudo a situação acima descrita não é comprovada. De facto, não é observada qualquer correlação entre a SUVA das amostras prévias à cloragem e o teor de triclorometano formado, em consonância com o apresentado por Xue et al. (XUE et al., 2009).

Salienta-se que a correlação entre a formação de THM e a SUVA está associada à análise estatística de um número muito significativo de dados existentes para as águas destinadas ao consumo humano, e que para as águas residuais os dados são limitados (ZHANG et al., 2013). De facto, segundo os estudos de Xue *et al.*, a SUVA não parece ser um bom indicador de precursores de THM em efluentes secundários, decorrente das várias frações de carbono

orgânico (dissolvido e coloidal) não apresentarem correlação com este indicador (XUE et al., 2009, XUE et al., 2008).

De igual modo, a observância da variação da SUVA ao longo da reação não indica qualquer interdependência com a formação de triclorometano. No entanto, no ensaio 3 verifica-se a existência de uma correlação direta entre as duas variáveis (figura 3.12), com um coeficiente ajustado (R^2)⁴¹ superior a 0,9. Este facto revela alguma importância na medida em que este estudo simula uma dosagem de cloro similar à carência de cloro da amostra.

Destaca-se ainda que, em todos os ensaios se observa uma subida da UVA_{254} após a adição de hipoclorito de sódio, sendo esta subida mais acentuada quanto maior é o teor de cloro adicionado, o que poderá ser essencialmente devido à degradação celular e de macromoléculas, apesar de simultaneamente poder ocorrer alguma interferência do ião hipoclorito, por este também absorver perto dos 250 nm, com uma absorvência máxima aos 292 nm (LARSON e WEBER, 1994, ZIMMERMAN e STRONG, 1957).

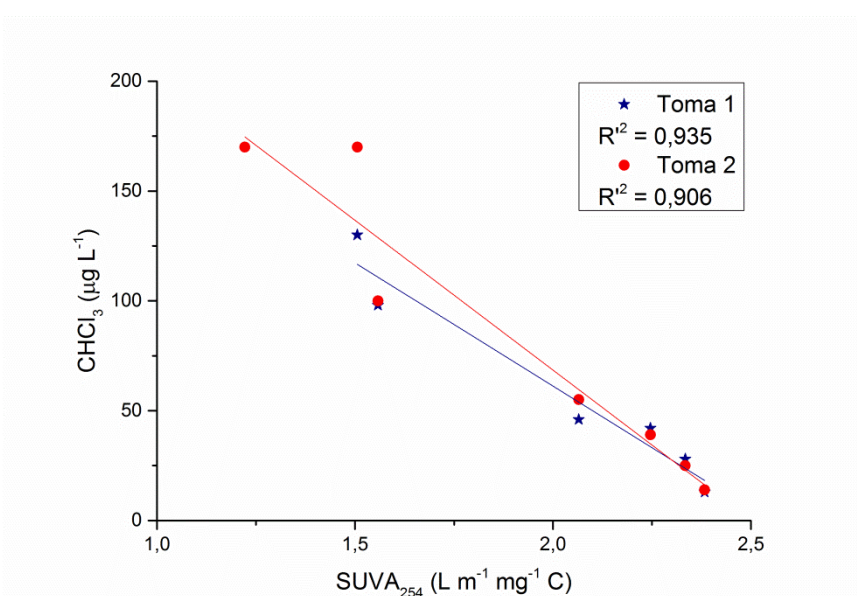


Figura 3.12: Relação entre a formação de $CHCl_3$ e a SUVA ao longo da reação (ensaio 3)

Um outro estudo efetuado neste trabalho foi a avaliação do COD ao longo do tempo, o qual demonstra que este parâmetro apenas sofre uma ligeira variação (tabela 3.15 e figura 3.13).

⁴¹ R^2 - Coeficiente de correlação corrigido ao número de varáveis e número de observações (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

Tabela 3.15: Cloro residual e carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de reação e às várias doses de cloro

Tempo /min	Cl ₂ adicionado / mg mL ⁻¹									
	0,03		0,05		0,20		0,50		5,0	
	Cl ₂ residual	COD	Cl ₂ residual	COD	Cl ₂ residual	COD	Cl ₂ residual	COD	Cl ₂ residual	COD
	mg mL ⁻¹	mg L ⁻¹ C	mg mL ⁻¹	mg L ⁻¹ C	mg mL ⁻¹	mg L ⁻¹ C	mg mL ⁻¹	mg L ⁻¹ C	mg mL ⁻¹	mg L ⁻¹ C
1	0,032	18,84	0,042	18,25	0,121	18,30	0,319	19,97	5,00	35,25
15	0,029	18,88	0,047	18,83	0,121	17,61	0,453	20,73	4,62	31,13
30	0,039	17,29	0,042	17,88	0,115	17,85	0,152	21,86	4,52	32,36
60	0,040	18,89	0,050	18,63	0,101	17,63	0,098	22,36	4,59	31,20
120	0,030	19,98	0,038	19,55	0,099	19,13	0,369	25,57	4,48	35,82
180	0,024	19,02	0,038	18,33	0,167	19,52	0,406	22,94	4,52	33,70
330	0,026	19,51	0,031	18,66	0,088	19,31	0,349	26,46	4,73	32,26
Branco	0,000	16,96	0,000	13,20	0,000	13,10	0,000	16,36	0,00	16,67

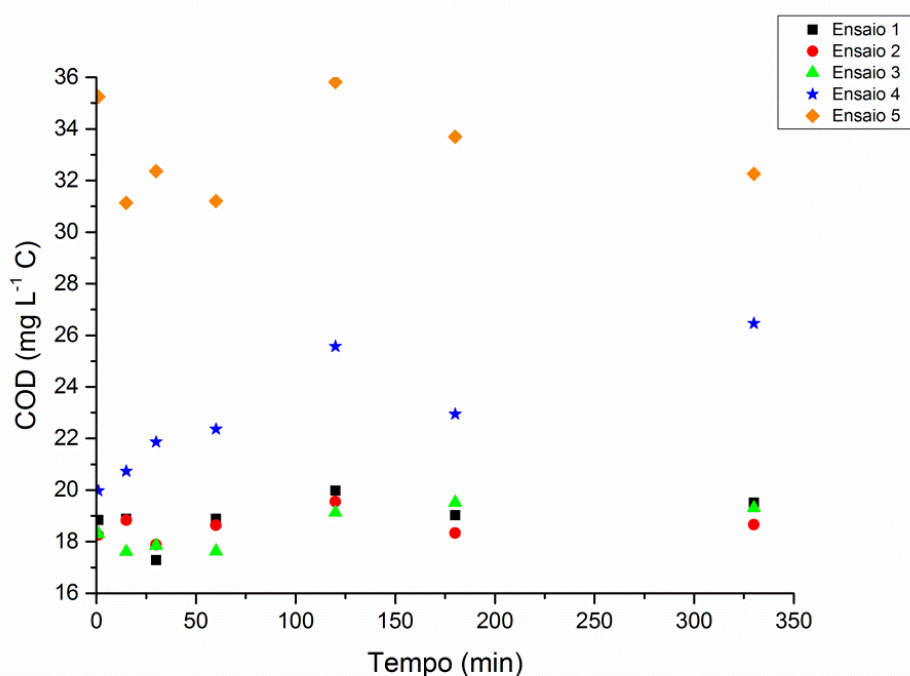


Figura 3.13: Variação de COD ao longo do tempo

Todavia, constata-se que o conteúdo de COD nas frações amostradas aumenta com o teor de cloro adicionado e este aumento, $COD_{\text{fração}}^{42}$, apresenta uma relação linear a partir dos 120 minutos de reação com o teor de cloro consumido (figura 3.14). Este facto pode indicar a oxidação de substâncias húmicas ou outras macromoléculas a compostos hidrofóbicos. Este incremento de precursores de THM é compatível com a variação de concentração de $CHCl_3$ anteriormente observada com o aumento da dosagem de cloro.

Esta relação entre o COD e o possível incremento de precursores de THM está em consonância com o descrito num estudo levado a cabo em efluentes secundários, o qual indicou que a

⁴² $COD_{\text{fração}} = COD_{\text{Amostra ao fim do tempo } t} - COD_{\text{Inicial (branco)}}$

maior reatividade para o potencial de formação de THM corresponde às frações de carbono orgânico dissolvido (XUE et al., 2008).

Resumindo, à medida que se aumenta o teor de cloro adicionado observa-se uma subida dos valores da UVA₂₅₄ e do COD, o que pode ser justificado pela oxidação de matéria particulada e macromoléculas. Note-se que a formação de moléculas de menores dimensões torna-as mais facilmente detetáveis, por compatibilidade com o equipamento de injeção do analisador de TOC (ARANA et al., 2000, LECHEVALLIER et al., 1992), ressaltando-se que, conforme descrito na subsecção 3.2.2, as amostras continham alguma matéria particulada, para uma melhor simulação de águas residuais tratadas.

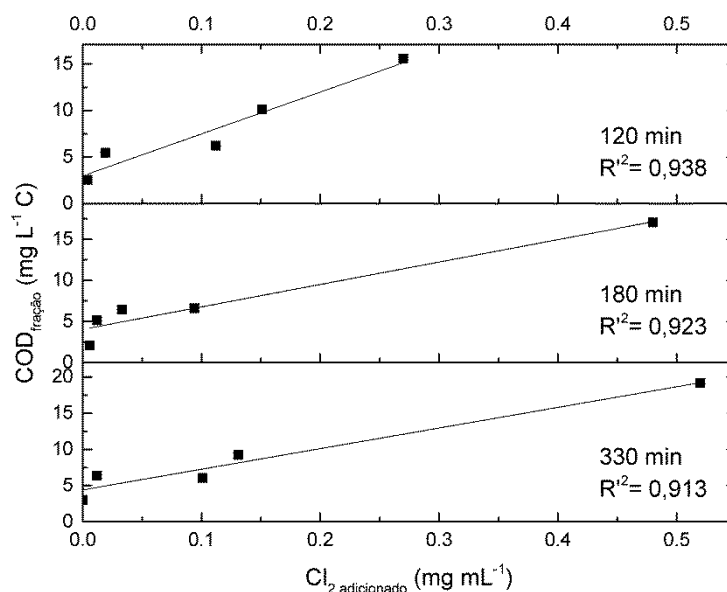


Figura 3.14: Aumento do teor de COD em função do consumo de cloro, ao fim de 120, 180 e 330 minutos

3.3.4 Influência da presença de ar na cloragem de águas residuais

Para avaliar a influência da presença de ar no consumo de cloro foi realizado um ensaio, nas mesmas condições de temperatura dos ensaios anteriores, para observar a variação do cloro residual, COD e absorvência “com e sem coluna de ar” (figura 3.15).

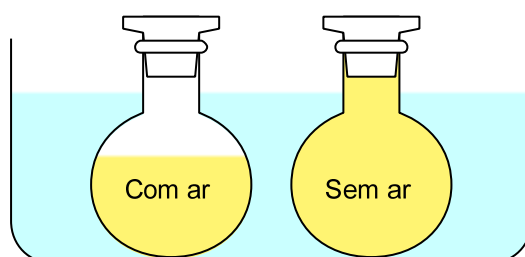


Figura 3.15: Estudo da influência de ar na cloragem

A dosagem de cloro foi de $0,05 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$ e foram efetuadas recolhidas de amostras nos mesmos tempos de reação dos ensaios 1 a 5. Os balões sem ar foram preparados de igual modo a estes ensaios, enquanto no ensaio na presença de ar o procedimento adotado foi:

- Adição de 0,08 ml de solução de NaOCl a 200 mL de amostra contida num balão de aproximadamente 295 mL. Foram preparados sete balões para as recolhidas a 1, 15, 30, 60, 120, 180 e 330 min, os quais foram mantidos fechados e a uma temperatura constante de $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados do ensaio realizado para avaliar a influência da presença de ar na cloração parecem indicar que, no balão contendo ar, todos os parâmetros observados (cloro residual, COD, UVA_{254} e SUVA_{254}), tendem a diminuir (tabelas 3.16 e 3.17), ao contrário do observado no ensaio sem ar.

Tabela 3.16: Resultados do ensaio da influência de ar na cloração - Ensaio sem ar (amostra ARA4, cloro adicionado: $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$)

Tempo / min	Cl_2 residual / mg mL^{-1}	COD / $\text{mg L}^{-1} \text{ C}$	UVA_{254} / cm^{-1}	SUVA_{254} / $\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$
1	0,042	23,83	0,336	1,41
15	0,041	23,98	0,336	1,40
30	0,036	24,00	0,341	1,42
60	0,040	24,36	0,329	1,35
120	0,038	24,41	0,317	1,30
180	0,043	25,36	0,321	1,27
330	0,031	24,83	0,319	1,29
Branco	0,000	20,17	0,160	0,79

Tabela 3.17: Resultados do ensaio da influência de ar na cloração - Ensaio com ar (amostra ARA4, cloro adicionado: $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$)

Tempo / min	Cl_2 residual / mg mL^{-1}	COD / $\text{mg L}^{-1} \text{ C}$	UVA_{254} / cm^{-1}	SUVA_{254} / $\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ C}$
1	0,056	25,98	0,300	1,16
15	0,049	25,64	0,377	1,47
30	0,050	25,99	0,358	1,38
60	0,042	25,24	0,358	1,42
120	0,034	25,64	0,319	1,24
180	0,035	24,85	0,315	1,27
330	0,014	23,84	0,201	0,84
Branco	0,000	20,17	0,160	0,79

As perdas de cloro residual por volatilização poderão assim ter alguma influência na formação de THM. Neste ensaio não foi possível comprovar esta situação, por não terem sido efetuadas determinações de CHCl_3 .

No entanto, a presença de ar poderá influenciar a formação de triclorometano. Este aspeto poderá ser relevante em situações reais de cloração de águas residuais, uma vez que estas tanto podem ocorrer em atmosferas fechadas (e.g., cloração em tubagem em carga, i.e., sem ar) ou em sistemas ao ar livre (e.g., tanques abertos), pelo que poderá ser um aspeto relevante e a explorar em futuros estudos.

Capítulo 4

Modelo de formação de triclorometano

4.1 Modelos de regressão linear múltipla

Como se referiu no capítulo 2, a informação disponível relativa à formação de SPD nas águas residuais cloradas é consideravelmente menor que a existente para as águas destinadas ao consumo humano. Para este tipo de matrizes, tem sido utilizada a quimiometria, com proposta de alguns modelos de regressão não-linear e regressão linear múltipla (ESPIGARES et al., 2013, KOUKOURAKI e DIAMADOPOULOS, 2003, SÉRODES et al., 2003, TANG et al., 2012, TOROZ e UYAK, 2005, WATSON et al., 2012, ZHANG et al., 2013). Em analogia a estudos efetuados em águas para consumo pretendeu-se avaliar a formação de triclorometano considerando como variável dependente a concentração de triclorometano e como variáveis independentes, a dosagem de cloro e o tempo de contacto.

Para o efeito, com recurso ao *software IBM SPSS Statistics version 20 (IBM, 2011b)* determinou-se um modelo de formação de triclorometano, através de regressão linear múltipla, a qual consiste na obtenção de uma correspondência matemática entre uma das variáveis estudadas, a variável dependente, e as restantes variáveis independentes ou explicativas (eq. 4.1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (4.1)$$

sendo β_0 - Constante

β_1 a β_n - Coeficientes de regressão que traduzem o declive ou acréscimo na variável dependente (Y) provocado pelo acréscimo unitário de cada uma das variáveis independentes (X_{1-n})

ε - Erro aleatório⁴³

No âmbito da análise estatística, o SPSS compreende um sistema de análises e manuseamento de dados, num ambiente gráfico, no qual a análise de dados se efetua em quatro etapas:

1. Definição de variáveis em estudo e a respetiva tipologia, i.e., definição da escala de medida da análise;
2. Seleção dos procedimentos estatísticos a utilizar;
3. Obtenção de resultados;

⁴³ Erros independentes que seguem distribuição normal com média nula e variância constante.

4. Interpretação de resultados.

A interpretação dos resultados carece da verificação dos princípios para utilização dos procedimentos estatísticos selecionados, uma vez que o SPSS não valida os pressupostos que são necessários observar para a utilização de determinados testes (IBM, 2011a, MAROCO, 2003).

Neste trabalho utilizou-se o processo *forward*, que consiste num método de inclusão progressiva de variáveis, do qual resulta um dado número de hipóteses de modelo similar ao número de variáveis estudadas. Neste método, o modelo inicial apenas inclui a constante (β_0) e no primeiro passo, a primeira variável independente a ser adicionada (X_1) é aquela que apresenta uma maior correlação com a variável independente (Y). A inclusão da segunda variável é determinada pela maior correlação com Y, depois de ajustados os efeitos de X_1 sobre Y, e assim consecutivamente (MAROCO, 2003). Para o efeito os dados, dos ensaios de cloragem, foram considerados para duas situações distintas, de acordo com as simulações de dosagem efetuadas (descritas na subsecção 3.2.4, do capítulo 3):

- Variante *Breakpoint* (var. BkP)
Simulação de desinfecção por técnicas de *breakpoint* (cloro adicionado \leq carência de cloro), com utilização dos dados dos ensaios 1, 2 e 3;
- Variante Supercloragem (var. SC)
Simulação de desinfecção por técnicas de supercloragem (cloro adicionado \geq carência de cloro), com utilização dos dados dos ensaios 3, 4 e 5.

Considerando o número de variáveis independentes estudadas no presente trabalho, a aplicação produz, para cada uma das variantes, duas hipóteses de modelo, escolhendo-se sempre a que apresenta maior coeficiente de correlação.

4.2 Modelo de formação de triclorometano - variante *breakpoint*

A adição de uma dose de cloro suficiente para reagir completamente com o azoto amoniacal consiste na desinfecção por *breakpoint*, conforme referido na subsecção 2.2.3.2, do capítulo 2. Assim, numa primeira análise, estudou-se a correlação direta entre as variáveis, sem desprezar qualquer dado para obtenção de uma equação do tipo:

$$[CHCl_3] = b_0 + b_1[Cl_2]_{(adicionado)} + b_2t \quad (4.2)$$

A primeira hipótese do modelo obtido, resultante do processo *forward* (tabelas 4.1 e 4.2), apresenta uma correlação fraca, com coeficiente de correlação menor que 0,40, enquanto a

segunda hipótese revela uma correlação moderada (FRANZBLAU, 1958). Note-se que, os coeficientes de correlação (R^2) elevados nem sempre são indicativos de que um dado modelo de regressão representa um bom ajustamento, pois a adição de uma variável aumenta sempre o valor deste coeficiente, sem ter em conta se a mesma apresenta ou não importância estatística. Deste modo, deve-se observar o valor de R^2 ajustado (R'^2), devido a que o mesmo engloba o número de variáveis e de observações (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

Tabela 4.1: Coeficientes referentes à equação 4.2 (var. BkP)

Modelo	Coeficientes de regressão (b_i) ^a		Erro padrão
1 ^a Hipótese	b_0	4,50	8,47
	b_1	336,09	72,01
2 ^a Hipótese	b_0	-10,18	9,40
	b_1	350,42	66,58
	b_2	0,13	0,05

^a b_i - Coeficientes b_0 , b_1 e b_2 .

Tabela 4.2: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 (var. BkP)

Modelo	R^2	R'^2	Erro padrão da estimativa
1 ^a Hipótese ^a	0,358	0,342	34,54
2 ^b Hipótese ^b	0,469	0,441	31,84

^a Varáveis independentes: Cl_2 (adicionado)-

^b Varáveis independentes: t e Cl_2 (adicionado)-

Este modelo, de acordo com os erros padrão observados para a estimativa, indica ainda que os desvios médios observados entre os valores reais e os valores estimados são elevados.

Com vista à otimização da variante procedeu-se à exclusão de valores extremos ou *outliers*, que são valores que apresentam resíduos que são consideravelmente superiores aos resíduos de outras observações (MAROCO, 2003). A seleção destes valores foi efetuada pela observação gráfica (ver figuras 3.6 a 3.10) e comprovação através de testes de exclusão disponíveis na aplicação informática SPSS. Os valores excluídos foram os relativos aos tempos de reação 120 minutos, no ensaio 1, e 30 e 60 minutos, no ensaio 2, tendo-se efetuado nova regressão com obtenção de novos dados (tabelas 4.3 e 4.4). Por outro lado, esta exclusão é justificada pelo facto de se pretender modelar a formação de $CHCl_3$ para a fase terminal da reação.

Tabela 4.3: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. BkP)

Modelo	Coeficientes de regressão (b _i) ^a		Erro padrão
	b ₀	b ₁	
1 ^a Hipótese	b ₀	-5,82	9,28
	b ₁	385,69	73,66
2 ^a Hipótese	b ₀	-24,54	9,69
	b ₁	409,41	64,17
	b ₂	0,16	0,05

^a b₁ - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

Tabela 4.4: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. BkP)

Modelo	R ²	R ²	Erro padrão da estimativa
1 ^a Hipótese ^a	0,454	0,437	34,05
2 ^b Hipótese ^b	0,603	0,578	29,50

^a Varáveis independentes: Cl₂ (adicionado).

^b Varáveis independentes: t e Cl₂ (adicionado).

Apesar de se observar uma melhoria na correlação, esta continua a apresentar um nível moderado e os desvios médios observados entre os valores reais e os valores estimados continuam a ser elevados, pelo que nenhuma das hipóteses de modelo se revela adequada.

Da observação dos coeficientes de variação, obtidos pelo rácio entre o desvio padrão e a média para cada uma das variáveis em estudo, constata-se que os mesmos são muito elevados (tabela 4.5), indicando a possibilidade de transformação das variáveis de modo a ampliar as alternativas de cálculo.

Tabela 4.5: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. BkP)

Parâmetros	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Nº de dados utilizados
CHCl ₃	32,30	45,40	140 %	35
Cl ₂ (adicionado)	0,10	0,08	80 %	35
t	104,74	112,70	108 %	35

Procedeu-se então à transformação de variáveis (tabela 4.6), com o objetivo de diminuir o respetivo coeficiente de variação, tendo-se obtido uma nova equação (eq. 4.3).

Tabela 4.6: Transformação de variáveis

Variável	Variável Transformada
CHCl ₃	ln(CHCl ₃)
Cl ₂ adicionado	$e^{-(Cl_2)_{adicionado}}$
t	ln(t)

$$\ln(CHCl_3) = b_0 + b_1 e^{-(Cl_2)_{adicionado}} + b_2 \ln(t) \quad (4.3)$$

As variáveis utilizadas na regressão anterior foram transformadas e foi efetuado novo cálculo no SPSS (IBM, 2011b), com exclusão de *outliers*, mantendo o mesmo método de inclusão de variáveis (*forward*) para obtenção de nova modelação (tabela 4.7).

Tabela 4.7: Coeficientes referentes à equação 4.3 (var. BkP)

Modelo	Coeficientes de regressão (b _i) ^a		Erro padrão
1 ^a Hipótese	b ₀	14,39	1,32
	b ₁	-12,74	1,45
2 ^a Hipótese	b ₀	13,72	1,01
	b ₁	-12,80	1,10
	b ₂	0,20	0,04

^a b_i - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

A primeira hipótese do modelo obtido apresenta uma correlação forte, com um R² entre 0,6 e 0,8, enquanto a segunda hipótese revela uma correlação muito forte (tabela 4.8), com um R² superior a 0,8 (FRANZBLAU, 1958).

Tabela 4.8: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.3 com exclusão de *outliers* (var. BkP)

Modelo	R ²	R' ²	Erro padrão da estimativa
1 ^a Hipótese ^a	0,701	0,691	0,60
2 ^b Hipótese ^b	0,833	0,823	0,45

^a Varáveis independentes: Cl₂ (adicionado).

^b Varáveis independentes: t e Cl₂ (adicionado).

Tendo em conta que neste exercício o R² aumenta com a inclusão de uma nova variável e o erro padrão da estimativa diminui, escolheu-se a segunda hipótese de modelo, que apresenta um desvio pouco expressivo entre os dados reais e os dados estimados.

Atendendo a que as diferentes variáveis expressam-se em unidades distintas, a dimensão do coeficiente de regressão não determina a importância da variável para o modelo (MAROCO, 2003). Porém, importa decidir se pelo menos alguma das variáveis independentes influencia

ou não a variável dependente. Assim, recorre-se a um dos tipos mais importantes da inferência estatística⁴⁴, ou seja, a um teste de hipóteses estatísticas, que permite comprovar (ou não) uma determinada hipótese, relativa a um ou mais parâmetros da população, a partir de uma ou mais estimativas obtidas na amostra (BOLFARINE e SANDOVAL, 2001, MAROCO, 2003).

Na aplicação deste tipo de testes são formuladas duas hipóteses: A hipótese nula (H_0) referente ao(s) valor(es) do(s) parâmetro(s) e uma hipótese alternativa (H_1), caso se rejeite a primeira. A H_0 é sempre a hipótese mais restritiva e só deve ser rejeitada caso exista evidência suficiente, a um nível significativo de que a mesma não é válida. Esta evidência consiste no nível de significância (α), o qual geralmente apresenta um valor de 0,05, podendo contudo também serem utilizados valores de 0,01 e 0,1 (BOLFARINE e SANDOVAL, 2001, MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010, SILVESTRE, 2007).

Conforme se referiu, no presente caso pretende-se inferir se alguma das variáveis independentes influencia ou não a variável dependente, formulando para o efeito duas hipóteses (H_0 e H_1) referentes aos coeficientes de regressão β (ver eq. 4.1), com um nível de significância de 0,05, ou seja:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

$$H_1: \text{Algum } \beta \neq 0$$

O passo seguinte do teste de hipóteses é o cálculo da estatística da análise da variância (ANOVA).

A variabilidade total da variável dependente Y , expressa pela soma dos quadrados dos desvios de Y a Y_{previsto} (SQT), divide-se em duas parcelas, uma explicada pelo modelo ajustado (SQR) e outra não explicada pelo modelo, mas sim pelos erros (SQE). Se a variância explicada pelo modelo for significativamente superior à variância não explicada, pode-se concluir que o modelo ajustado é significativo. O quociente obtido entre os quadrados médios da regressão e os dos erros (coeficiente F) permite validar a hipótese H_1 em detrimento da hipótese H_0 (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010). Em conclusão, a ANOVA indica uma significância inferior a α , podendo-se rejeitar a hipótese H_0 e admitir que, com pelo menos 95 % de confiança, a concentração de CHCl_3 está linearmente relacionada com a dosagem de cloro e o tempo de reação (tabela 4.9).

⁴⁴ Inferência estatística - Conjunto de métodos que permitem generalizar ou inferir os resultados de um conjunto de dados, i.e., a amostra, para um conjunto de dados mais amplo, ou seja a população ou universo (SILVESTRE, 2007).

Tabela 4.9: ANOVA (var. BkP)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Significância
SQR	32,65	2	16,32	79,80	0,00
SQE	6,55	32	0,21		
SQT	39,19	34			

A análise de resíduos comprova ainda que este modelo apresenta uma distribuição normal (figura 4.1) e que os erros são aleatórios (figura 4.2). A distribuição normal foi também comprovada pelo teste estatístico *Kolgomorov-Smirnov*⁴⁵ (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

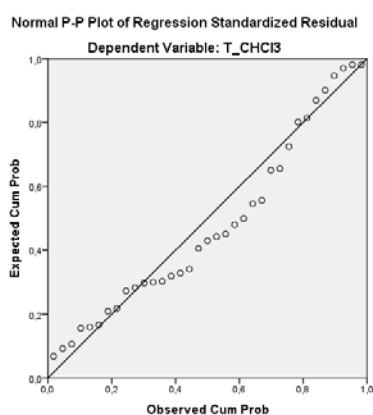
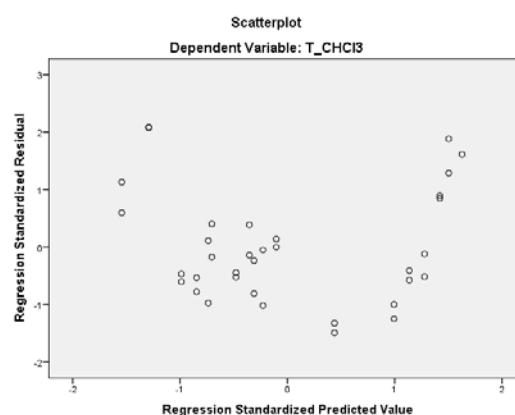
Figura 4.1: Gráfico de probabilidade normal (*normal p-p plot*), var. BkP

Figura 4.2: Dispersão de resíduos, var. BkP

Desta forma considera-se que esta hipótese de modelo poderá ser aceite, obtendo-se a seguinte equação que traduz a var. Bkp (anexo A.4):

$$\ln[CHCl_3] = 13,72 - 12,80e^{-[Cl_2]_{adicionado}} + 0,20\ln t \quad (4.4)$$

Os intervalos, com 95 % de confiança, para os coeficientes de regressão da equação 4.4 são (tabela 4.10):

Tabela 4.10: Intervalos de confiança para os coeficientes de regressão da equação 4.4

Coeficientes de regressão (b_i) ^a	Mínimo	Máximo
b_0	11,66	15,78
b_1	-15,04	-10,56
b_2	0,12	0,28

^a b_i - Coeficientes b_0 , b_1 e b_2 .

⁴⁵ Teste de hipóteses para averiguar se uma dada amostra, proveniente de uma população, apresenta uma certa distribuição (MAROCO, 2003).

A análise dos resultados experimentais *versus* os resultados previstos pela var. BkP (figura 4.3), expressa pela equação 4.4, apresenta um ajuste razoável, designadamente para as dosagens de cloro mais baixas (i.e., 0,03 e 0,05 mg mL⁻¹). Na dosagem 0,2 mg mL⁻¹ Cl₂ mantém-se o mesmo nível de ajuste até 60 minutos de reação, a partir do qual se verifica um desfaseamento entre os valores teóricos e os valores experimentais.

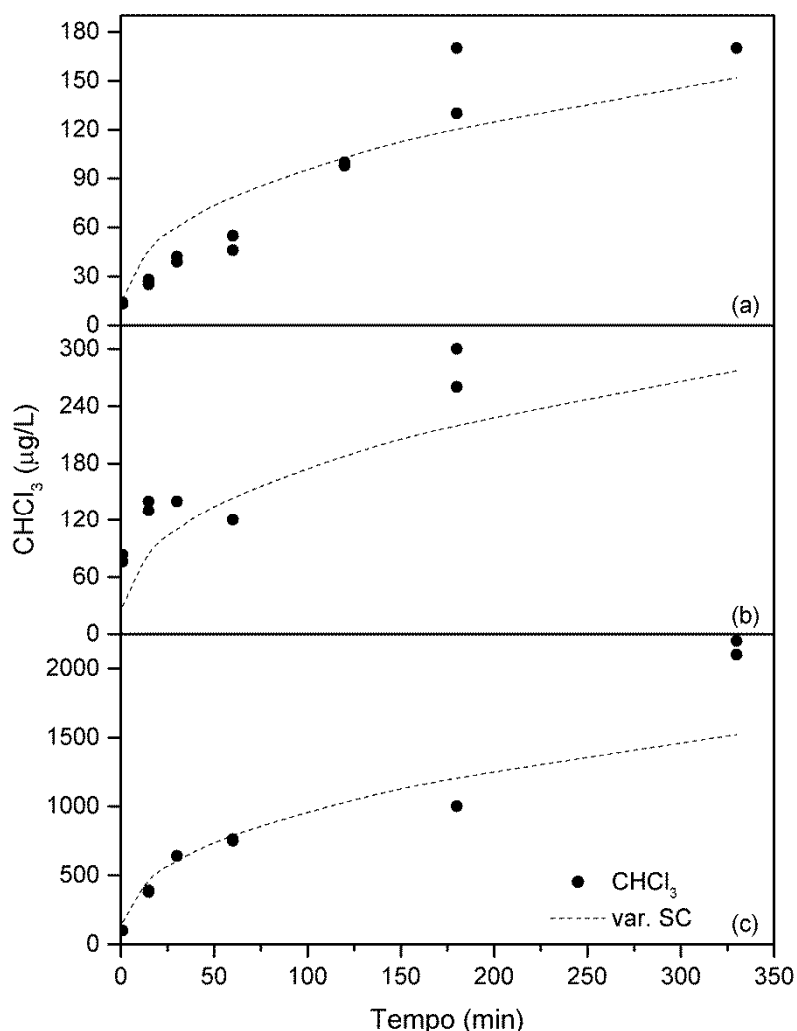


Figura 4.3: Var. BkP - Resultados obtidos *versus* os resultados previstos (a) Ensaio 1, cloro adicionado: 0,03 mg mL⁻¹; (b) Ensaio 2, cloro adicionado: 0,05 mg mL⁻¹; (c) Ensaio 3, cloro adicionado: 0,2 mg mL⁻¹

4.3 Modelo de formação de triclorometano - variante supercloragem

A adição de uma dose excessiva de cloro para promoção de uma rápida desinfecção consiste numa técnica de supercloragem, conforme aludido na subsecção 2.2.3.2, do capítulo 2.

À semelhança do estudo da var. BkP, numa primeira etapa estudou-se a correlação direta entre as variáveis, sem desprezar qualquer dado para obtenção de uma equação análoga à descrita pela expressão 4.2.

No primeiro exercício (tabelas 4.11 e 4.12) a segunda hipótese revela uma correlação forte (FRANZBLAU, 1958), mas os erros padrão observados para a estimativa são muito elevados, indicando a existência de um grande desfasamento entre os valores reais e os valores estimados.

Tabela 4.11: Coeficientes referentes à equação 4.2 (var. SC)

Modelo	Coeficientes de regressão (b _i) ^a		Erro padrão
1 ^a Hipótese	b ₀	93,66	89,24
	b ₁	177,11	30,37
2 ^a Hipótese	b ₀	-169,98	79,96
	b ₁	171,71	22,42
	b ₂	2,75	0,47

^a b_i - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

Tabela 4.12: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 (var. SC)

Modelo	R ²	R' ²	Erro padrão da estimativa
1 ^a Hipótese ^a	0,466	0,452	428,90
2 ^b Hipótese ^b	0,717	0,702	316,33

^a Varáveis independentes: Cl₂ (adicionado)-

^b Varáveis independentes: t e Cl₂ (adicionado)-

Para melhoria da regressão, procedeu-se, à exclusão de *outliers*, de modo similar à var. BkP, particularmente os valores relativos aos tempos de reação 120 e 330 minutos no ensaio 4 e 120 minutos no ensaio 5, tendo-se obtido novos dados (tabelas 4.13 e 4.14).

Tabela 4.13: Coeficientes referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. SC)

Modelo	Coeficientes de regressão (b _i) ^a		Erro padrão
1 ^a Hipótese	b ₀	53,62	88,81
	b ₁	157,12	30,18
2 ^a Hipótese	b ₀	-168,09	67,74
	b ₁	139,82	20,15
	b ₂	3,03	0,46

^a b_i - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

Tabela 4.14: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. SC)

Modelo	R ²	R' ²	Erro padrão da estimativa
1 ^a Hipótese ^a	0,451	0,434	396,37
2 ^b Hipótese ^b	0,767	0,752	262,31

^a Varáveis independentes: Cl₂ (adicionado)-

^b Varáveis independentes: t e Cl₂ (adicionado)-

Para a 2ª hipótese de modelo constata-se uma ligeira melhoria na correlação e no erro padrão da estimativa, face ao exercício com a inclusão da totalidade dos dados referentes aos ensaios 3, 4 e 5. Não obstante, os erros médios entre os valores reais e os valores estimados continuam a ser muito elevados, pelo que esta regressão também não se revela adequada.

A análise dos coeficientes de variação, também nesta situação, assinala valores muito elevados (tabela 4.15), superiores a 100 %.

Tabela 4.15: Coeficientes de variação referentes à equação 4.2 com exclusão de *outliers* (var. SC)

Parâmetros	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação	Nº de dados utilizados
CHCl ₃	357,09	526,98	148 %	35
Cl ₂ (adicionado)	1,93	2,25	117 %	35
t	84,17	98,56	117 %	35

Em analogia ao tratamento da var. BkP, as variáveis foram identicamente transformadas ao descrito na tabela 4.6, para incrementar as opções de cálculo, com obtenção de regressão similar à expressa na equação 4.3. Sucedeu-se novo cômputo no SPSS (IBM, 2011b), com manutenção da metodologia de inclusão de variáveis (*forward*), para consecução de nova modelação para a var. SC (tabela 4.16).

Tabela 4.16: Coeficientes referentes à equação 4.3 (var. SC)

Modelo	Coeficientes de regressão (b _i) ^a		Erro padrão
1ª Hipótese	b ₀	6,44	0,24
	b ₁	-2,88	0,40
2ª Hipótese	b ₀	5,10	0,17
	b ₁	-2,84	0,19
	b ₂	0,39	0,04

^a b₁ - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

A observância da segunda hipótese do modelo obtido revela uma correlação muito forte, acima da verificada para a var. BkP (tabela 4.17), com um R² superior a 0,9 (FRANZBLAU, 1958), com igual nível de erro padrão para a estimativa.

Tabela 4.17: Coeficientes de correlação referentes à equação 4.3 com exclusão de *outliers* (var. SC)

Modelo	R ²	R' ²	Erro padrão da estimativa
1ª Hipótese ^a	0,617	0,605	0,82
2ª Hipótese ^b	0,912	0,907	0,40

^a Varáveis independentes: Cl₂ (adicionado).

^b Varáveis independentes: t e Cl₂ (adicionado).

A ANOVA indica uma significância inferior a α (tabela 4.18), donde se conclui que, com pelo menos 95 % de confiança, também nesta variante, a concentração de CHCl_3 está linearmente relacionada com a dosagem de cloro e o tempo de reação (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

Tabela 4.18: ANOVA (var. SC)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Significância
SQR	53,30	2	26,65	165,84	0,00
SQE	5,14	32	0,16		
SQT	58,44	34			

A análise de resíduos também comprova que este modelo apresenta uma distribuição normal (figura 4.4) e que os erros são aleatórios (figura 4.5). A distribuição normal foi também comprovada pelo teste estatístico *Kolmogorov-Smirnov* (MAROCO, 2003, MILLER e MILLER, 2010).

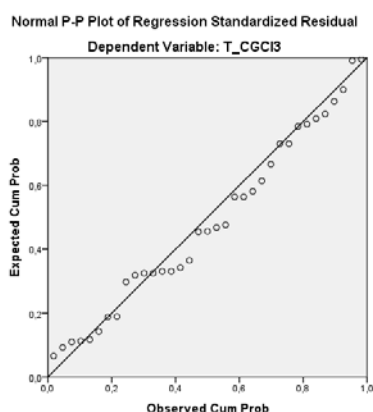
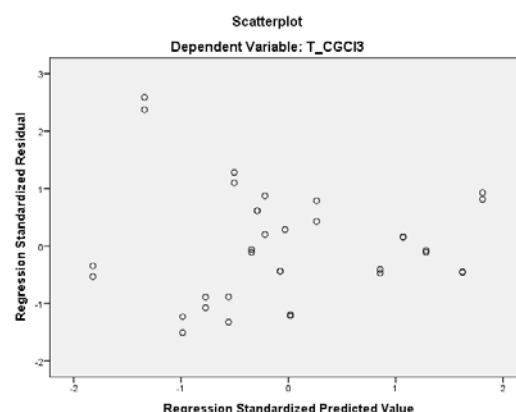
Figura 4.4: Gráfico de probabilidade normal (*normal p-p plot*), var. SC

Figura 4.5: Dispersão de resíduos, var. SC

Portanto, esta hipótese de modelo poderá ser admitida, alcançando-se a seguinte equação que traduz a var. SC (anexo A.5):

$$\ln[\text{CHCl}_3] = 5,10 - 2,84e^{-[\text{Cl}_2]_{\text{adicionado}}} + 0,39\ln t \quad (4.5)$$

Os intervalos, com 95 % de confiança, para os coeficientes de regressão da equação 4.5 são (tabela 4.19):

Tabela 4.19: Intervalos de confiança para os coeficientes de regressão da equação 4.5

Coeficientes de regressão (b _i) ^a	Mínimo	Máximo
b ₀	4,75	5,45
b ₁	-3,23	-2,45
b ₂	0,31	0,46

^a b_i - Coeficientes b₀, b₁ e b₂.

A apreciação comparativa entre os dados experimentais e os resultados previstos pela var. SC (figura 4.6), exposta na equação 4.5, demonstra a ocorrência de um ajuste razoável para as várias dosagens de cloro. Por sua vez, para a série temporal referente à dosagem de 0,2 mg·mL⁻¹, a var. SC apresenta um melhor ajuste do que a var. BkP.

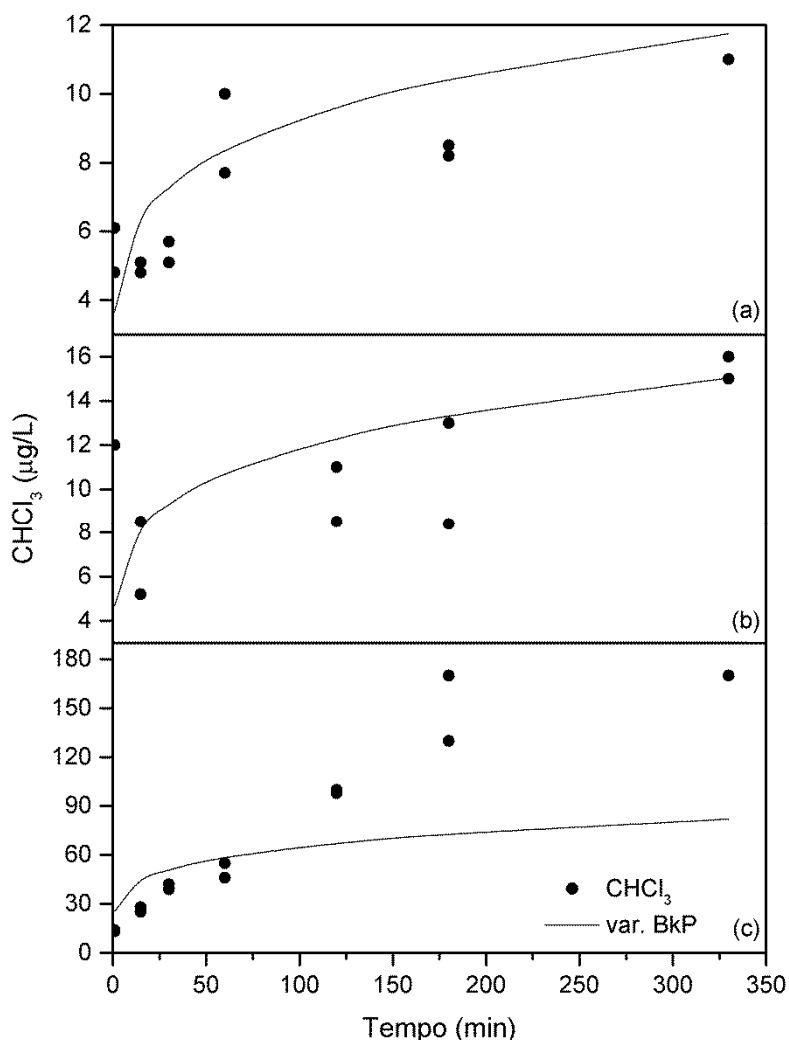


Figura 4.6: Var. SC - Resultados obtidos versus os resultados previstos (a) Ensaio 3, cloro adicionado: 0,2 mg mL⁻¹; (b) Ensaio 4, cloro adicionado: 0,5 mg mL⁻¹; (c) Ensaio 5, cloro adicionado: 5,0 mg mL⁻¹

Destarte, pode-se concluir que, para os ensaios efetuados, a formação de triclorometano pode ser plasmada através das var. BkP e var. SC. Na aplicação deste modelo a outros

efluentes similares deverá ser selecionada a variante que melhor se adequa, em função do teor de cloro a adicionar.

4.4 Aplicação do modelo de formação de triclorometano a efluentes reais

De acordo com o descrito na secção 2.5, a validação dos modelos de regressão linear múltipla pode ser conseguida mediante a aplicação das equações derivadas a dados experimentais não utilizados na modelação e comparação dos valores previstos com os dados medidos. Com este intuito, procedeu-se à aplicação das equações 4.4 (var. BkP) e 4.5 (var. SC) a dados reais de ETAR sitas na região do Algarve e aos dados do estudo de Espigares et al. (ESPIGARES et al., 2013), e respetiva comparação entre dados previstos e resultados obtidos. As ETAR selecionadas para a aplicação do modelo foram quatro, sitas no Algarve (ver subsecção 3.2.1), para as quais se dispunha de dados de monitorização (tabela 4.20).

Tabela 4.20: Dados de autocontrolo (pH, CQO, N_{Total} e CHCl_3) referentes a 4 ETAR sitas na região do Algarve

ETAR	pH	CQO / mg L ⁻¹ O ₂	N _{Total} / mg L ⁻¹ N	CHCl ₃ / µg L ⁻¹	ETAR	pH	CQO / mg L ⁻¹ O ₂	N _{Total} / mg L ⁻¹ N	CHCl ₃ / µg L ⁻¹
ETAR J	7,65	16	7	420	ETAR L	8,05	60	39	2,0
	7,54	28	13	27		8,10	47	24	2,0
	8,09	83	20	9,0		8,20	56	33	<1 (LQ)
	8,16	13	7,7	200		8,10	75	33	<1 (LQ)
	8,13	19	20	620		8,00	44	12	<1 (LQ)
	8,70	31	13	110		8,10	102	49	<1 (LQ)
	8,00	12	25	230		8,10	80	36	<1 (LQ)
	8,00	17	20	120		8,10	60	30	<1 (LQ)
	8,60	---	7	320		8,10	56	22	<1 (LQ)
	8,30	<5 (LQ ^a)	21	110		8,2	70	60	<5 (LQ)
	8,00	<50 (LQ)	9,4	90		---	---	---	---
	8,00	<100 (LQ)	8,9	42		---	---	---	---
ETAR K	8,00	33	20	4,0	ETAR M	8,00	55	10	2,0
	8,00	84	15	4,0		7,9	41	7	7,0
	8,10	31	3,4	5,0		8,2	80	36	<5 (LQ)
	8,00	24	8,5	6,0		7,9	50	34	<5 (LQ)
	7,80	27	2,4	14		8,0	79	51	<5 (LQ)
	8,30	27	1,7	24		8,0	70	35	<5 (LQ)
	8,00	36	7,5	24		8,0	51	13	<5 (LQ)
	7,88	21	22	<1 (LQ)		8,0	43	14	<5 (LQ)
	8,08	32	27	<1 (LQ)		7,8	27	7	<5 (LQ)
	8,10	28	20	<1 (LQ)		7,8	42	8	<5 (LQ)
	8,30	19	4,1	<1 (LQ)		---	---	---	---

^a LQ - Limite de Quantificação.

Fonte: APA-ARH Algarve, dados de autocontrolo realizado no âmbito das licenças de descarga de águas residuais pelas entidades gestoras.

Os dados reais disponíveis para a região do Algarve revelam uma grande amplitude de valores para o CHCl_3 , variando para um dos sistemas entre 9 a $620 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto noutra ETAR, o resultado mais elevado não excede $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta grande variação de dados, para além características inerentes à própria reação e constatadas no presente trabalho, poderá estar também relacionada com as dosagens e técnicas de cloração utilizadas, designadamente o recurso à supercloração, não seguida de descloração.

Por outro lado, os procedimentos de recolha de amostras também poderão ter influenciado alguns resultados obtidos para o triclorometano, atendendo a que quanto maior for o arejamento na zona de colheita, maior será a perda de THM por volatilização.

Aplicando a equação 4.4 (var. BkP) aos dados de projeto desta ETAR⁴⁶ obtêm-se valores de formação de CHCl_3 de aproximadamente $13 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$ (tabela 4.21), o qual que é muito baixo face aos valores reais encontrados na ETAR.

Tabela 4.21: ETAR J - Formação de CHCl_3 de acordo com a equação 4.4 (var. BkP) e dados de projeto

Tempo / min	Cl_2 (sol. NaOCl) ^a / mg mL^{-1}	Cl_2 (adicionado) / mg mL^{-1}	CHCl_3 / $\mu\text{g L}^{-1}$
60	120	0,060	12
70	120	0,060	12
60	150	0,075	14
70	150	0,075	15

^a Dados de projeto: utilização de solução comercial de hipoclorito de sódio com 12 a 15 % de cloro ativo.

No entanto, os caudais efetivamente tratados por esta ETAR (entre os anos 2007 e 2010) foram muito mais baixos que os dados de projeto, na ordem dos $0,95 \pm 0,24 \text{ m}^3/\text{hora}$ ⁴⁷, pelo que a adição de igual quantidade de NaOCl resulta num doseamento de aproximadamente $0,526$ a $0,658 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Cl}_2$. Esta dosagem encontra-se dentro da gama da desinfeção para supercloração, pelo que através da aplicação da var. SC expressa pela equação 4.5, obtêm-se um valor médio de $172 \pm 21 \mu\text{g L}^{-1}$ (tabela 4.22), da mesma ordem de grandeza da média dos valores reais observados, que apresentam uma média de $192 \mu\text{g L}^{-1}$ (ver tabela 3.1)⁴⁸.

⁴⁶ Elementos fornecidos pela APA-ARH Algarve.

⁴⁷ Elementos fornecidos pela APA-ARH Algarve. Foram excluídos valores extremos associados a fenómenos de elevada precipitação.

⁴⁸ No cálculo dos valores médios dos dados de autocontrolo foi utilizada a relação LQ/2, para valores menores que LQ (CE, 2009).

Tabela 4.22: ETAR J - Formação de CHCl_3 de acordo com a equação 4.5 (var. SC), dados de projeto e caudal real

Tempo / min	Cl_2 (solc. NaOCl) ^a /mg mL ⁻¹	Cl_2 (adicionado) /mg mL ⁻¹	CHCl_3 / $\mu\text{g L}^{-1}$
60	120	0,526	150
70	120	0,526	159
60	150	0,658	184
70	150	0,658	196

^a Dados de projeto: utilização de solução comercial de hipoclorito de sódio com 12 a 15 % de cloro ativo.

As ETAR K, L e M utilizam a desinfecção por cloro para afinação após o sistema de radiação por ultravioleta, para garantir a compatibilidade das águas residuais tratadas com o uso do meio recetor ou com a reutilização para rega. Nestas condições as dosagens de cloro são inferiores às utilizadas quando se preconiza a desinfecção integral por cloragem (caso da ETAR J) e os tempos de contato utilizados são muito inferiores, entre 5 a 15 minutos, dependendo da configuração das ETAR.

Para este tipo de desinfecção (afinação) a dosagem habitual, de *solução comercial de hipoclorito*, com cerca de 12 a 15 % de cloro ativo, é de 0,05 mL/hora, por cada litro de efluente tratado, que se traduz numa dose de 0,006 e 0,008 mg·mL⁻¹ Cl_2 . Apesar destes valores estarem fora da gama de concentrações utilizadas para o desenvolvimento do modelo, i.e., abaixo das concentrações estudadas, considerou-se a aplicação do modelo, por este ter demonstrado um bom ajuste durante o período inicial da reação. Assim, aplicando a equação 4.4 (var. BkP) a estes dados obtêm-se valores de formação de CHCl_3 de aproximadamente $4,2 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (tabela 4.23), similares aos valores médios reais observados nestas ETAR, que são de $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ETAR K, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para a ETAR L e $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para a ETAR M (ver tabela 3.1).

Tabela 4.23: ETAR K, L e M - Formação de CHCl_3 de acordo com a equação 4.4 (var. BkP)

ETAR	Tempo / min	Cl_2 (solc. NaOCl) /mg mL ⁻¹	Cl_2 (adicionado) /mg mL ⁻¹	CHCl_3 / $\mu\text{g L}^{-1}$
K, L e M	5	120	0,006	3,7
	15	120	0,008	3,8
K, L e M	5	150	0,006	4,7
	15	150	0,008	4,8

A comparação dos dados previstos pelo modelo com os resultados reais das ETAR revela assim um ajuste bastante razoável, comprovando a aplicabilidade das equações a este tipo de efluentes.

No estudo de Espigares et al., são efetuados quatro ensaios de cloragem, com tempos de reação de uma hora, e cujas dosagens de desinfetante foram definidas em função da carência

de cloro determinada, que foi 0,167 mg mL Cl₂ (ESPIGARES et al., 2013). A aplicação da equação 4.4 (var. BkP) aos dados deste estudo revela igualmente um bom ajuste (tabela 4.24). Salienta-se que para a dosagem 4/3 CCl, o maior valor obtido por Espigares et al. foi cerca de 53 µg L⁻¹.

Tabela 4.24: Efluentes do trabalho de Espigares et al. - Formação de CHCl₃ de acordo com a equação 4.4 (var. BkP)

Amostra ^a	Dosagem	Cl ₂ (adicionado) /mg mL ⁻¹	Tempo / min	CHCl ₃ previsto / µg L ⁻¹	CHCl ₃ medido / µg L ⁻¹
1	1/3 CCl ^b	0,056	60	11,4	12,8
2	2/3 CCl	0,111	60	21,9	23,1
3	3/3 CCl	0,167	60	40,8	34,0
4	4/3 CCl	0,222	60	72,8	39,5

^a Ref. (ESPIGARES et al., 2013).

^b CCl - Carência de Cloro.

Em síntese, infere-se que pela aplicação de quimiometria foi possível desenvolver-se algoritmos, os quais através da interpretação dos dados laboratoriais referentes a águas residuais artificiais, expressam de forma razoável a formação de triclorometano em águas residuais reais, validando de alguma forma o modelo desenvolvido no presente trabalho.

A observação dos dados relativos a águas residuais reais quando sujeitas a desinfecção por cloração revela que existe uma efetiva formação de triclorometano passível de ser emitida para o meio hídrico.

Capítulo 5

Valores limite de emissão

5.1 Introdução

O risco da presença de triclorometano nas águas residuais tratadas implica a necessidade da definição de medidas de controlo na fonte de emissão, designadamente, através de medidas de minimização a aplicar nas rejeições, como, por exemplo, a definição de Valores Limite de Emissão (VLE) ajustados às descargas.

A determinação de VLE através de estudos que envolvam processos de modelação complexos pode não ser viável, ponderando os respetivos custos e prazos legais definidos na legislação em vigor⁴⁹ e em consonância com o exposto na secção 2.6, do capítulo 2 (PORTUGAL, 2007b). Desta forma, importa desenvolver métodos expeditos, mas que sejam suficientemente robustos e sólidos que permitam, com alguma confiança, definir VLE adequados à escala da rejeição, de acordo com os seguintes princípios de abordagem combinada definida na DQA (CE, 2000, REBELO, 2011):

1. Avaliação do meio recetor
 - Análise das características do meio recetor: sensibilidade, vulnerabilidade, regime hidrológico, hidromorfologia, etc.;
 - Avaliação das normas de qualidade ambiental (NQA) definidas para a(s) massa(s) de água e presença de contaminação de fundo (de origem natural ou antropogénica);
 - Eliminação ou redução de descargas de certas substâncias - avaliar o grau de exigência em função do estado da(s) massa(s) de água;
2. Pressões (pontuais e de origem difusa)
 - Análise das pressões existentes na bacia drenante e necessidade de compatibilização de usos;
 - Avaliação da produção de cargas poluentes na bacia;
 - Avaliação da carga máxima que será possível descarregar para uma dada massa de água para não colocar em risco o estado da mesma;

⁴⁹ Uma licença de descarga terá que ser emitida no prazo de 45 dias úteis após o respetivo requerimento. Contudo, no prazo de 10 dias a contar da apresentação deste, a entidade competente terá de verificar se o pedido se encontra instruído com a totalidade dos elementos exigidos, podendo solicitar para esse efeito, por uma única vez, a prestação de informações ou elementos complementares, bem como o seu aditamento ou reformulação (PORTUGAL, 2007b).

3. Características das substâncias

- Propriedades físicas e químicas (FQ), incluindo propriedades intrínsecas⁵⁰;
- Degradação biótica e abiótica;
- Apreciação dos mecanismos de transporte da poluição para o meio recetor.

No presente estudo preconiza-se uma metodologia para a determinação de VLE com base em todos os dados recolhidos referentes aos três descritores indicados (figura 5.1), aferida ao conceito de zona de mistura (ZM), i.e., contemplando a diluição no meio recetor (JIRKA et al., 2004).

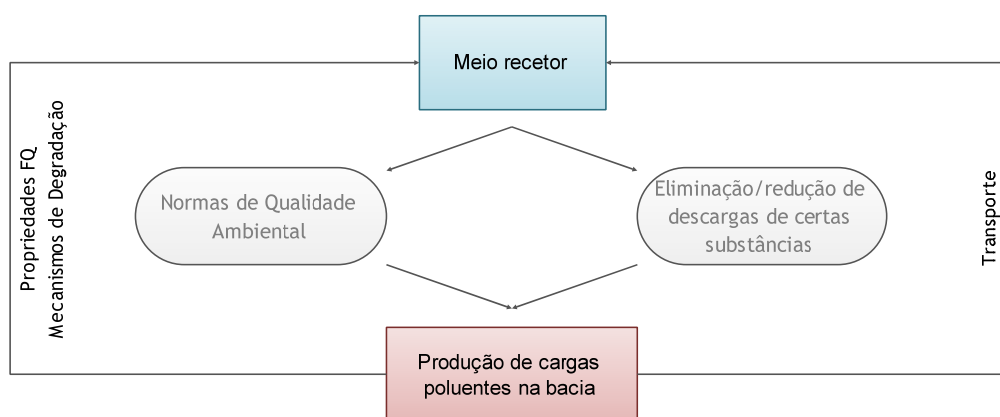


Figura 5.1: Abordagem combinada para a definição de VLE (REBELO, 2011)

Conforme se referiu na secção 2.7, as ZM deverão ser definidas com base numa abordagem sequencial por níveis, onde no menor nível (nível 0) é apenas observada a presença de um dado poluente suscetível de ser preocupante numa dada rejeição, incrementando o grau de análise, à medida que aumenta a complexidade da rejeição. Deste modo, com base no guia técnico da Comissão Europeia, para aferição da ZM deverá ser aplicado o modelo “*Discharge Test*” descrito no referido documento, para decidir se uma abordagem de nível 2 é suficiente. Ainda de acordo com este guia, sempre que no limite da extensão da ZM, o aumento da concentração do poluente em estudo no meio hídrico seja superior a 4 % da NQA (em pequenos cursos de água), deverá passar-se para uma abordagem de nível 2, e para que os critérios desta possam ser cumpridos, sem haver necessidade de estudos mais detalhados, no limite da ZM a concentração no meio deste poluente não pode exceder a NQA. Sempre que não seja possível satisfazer estes critérios, estudos mais complexos (abordagens de nível 3 e 4) terão de ser conduzidos (EUROPEAN COMMISSION, 2010b, EUROPEAN COMMISSION e DELTARES, 2011).

O *Discharge Test* consiste num modelo bidimensional, baseado numa abordagem de avaliação do pior cenário, que permite determinar a extensão longitudinal da ZM e a concentração do poluente em estudo, no limite da mesma (figura 5.2), possibilitando a derivação de uma

⁵⁰ Propriedades intrínsecas das substância passíveis de provocarem danos à saúde humana e/ou ao ambiente.

abordagem simples, para a diluição das águas residuais no meio hídrico em função da distância ao ponto de descarga (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010a, RIJKSWATERSTAAT e DELTARES, 2011). O modelo está disponível através de uma aplicação informática *online* (RIJKSWATERSTAAT e DELTARES, 2011) e através de um modelo de folha de cálculo do *MS Excel* (EUROPEAN COMMISSION, 2010b). Este último formato foi utilizado no presente trabalho.

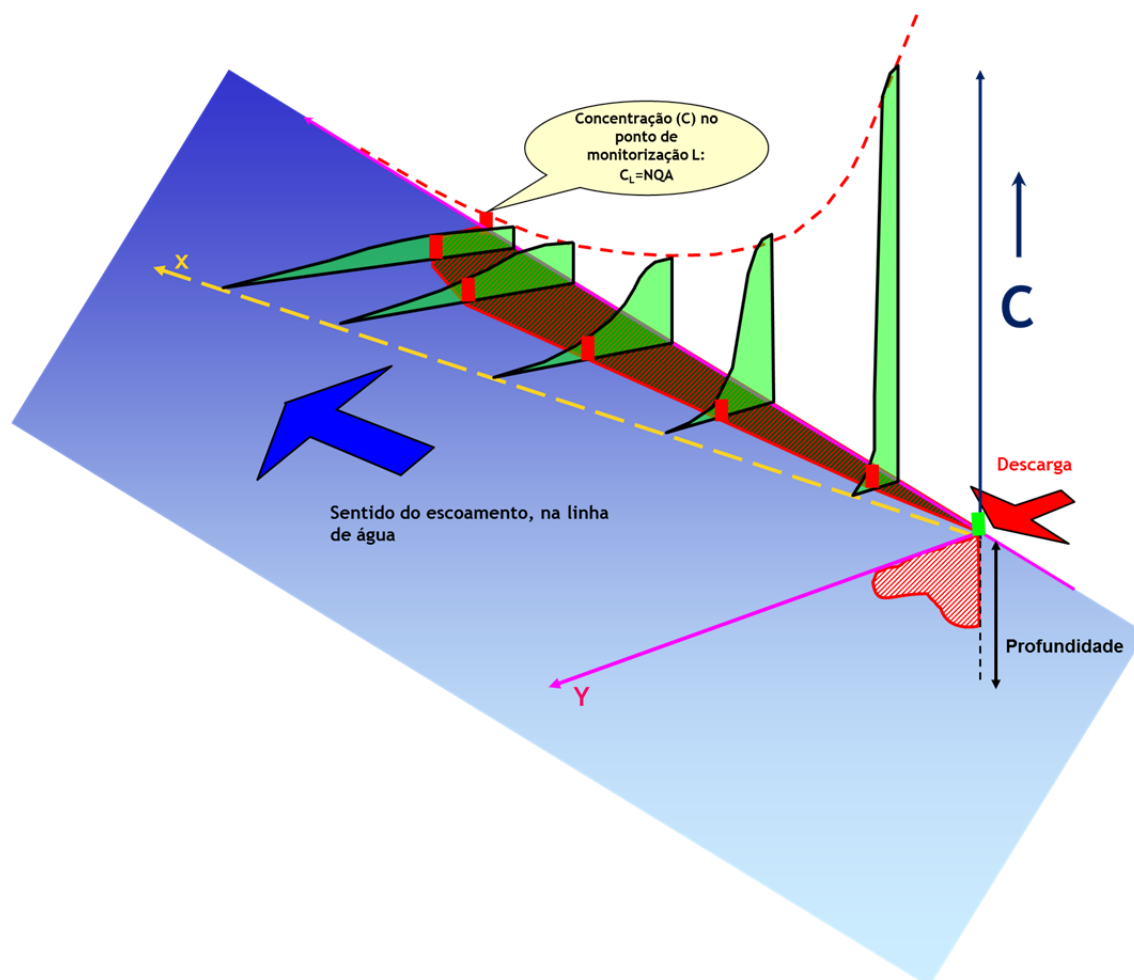


Figura 5.2: Mistura de uma rejeição num curso de água (adaptado de EUROPEAN COMMISSION e DELTARES, 2011)

Os dados de entrada utilizados no *Discharge Test* são as características da rejeição, da linha de água e dos poluentes rejeitados. No primeiro caso, os elementos a considerar compreendem o caudal máximo de descarga ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) e a concentração mais elevada a rejeitar ($\mu\text{g L}^{-1}$), para cômputo da carga máxima, e o diâmetro do coletor de descarga, para determinação da respetiva tipologia (pluma ou jacto de água). Relativamente à linha de água, os dados usados consistem na profundidade, largura e rugosidade de fundo. Este último parâmetro encontra-se pré-definido, uma vez que o modelo foi desenvolvido para diversas tipologias de massas de água superficiais, nomeadamente, águas interiores (rios, ribeiras, canais e lagos/albufeiras), águas de transição (águas sujeitas à influência das marés: estuários e portos) e águas costeiras, contemplando a mistura dos poluentes no meio hídrico, mas não a respetiva

degradação. Quanto aos poluentes, os dados de entrada são a norma de qualidade ambiental e a concentração máxima admissível (UE, 2013). A modelação matemática para cálculo da diluição em função da distância no meio hídrico é efetuada com base nas equações de Fisher (EUROPEAN COMMISSION, 2010a, 2010b, SOCOLOFSKY e JIRKA, 2005):

$$\varphi(x,y) = \frac{W}{a \cdot u \cdot \sqrt{\pi \cdot K_y \cdot \frac{x}{u}}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} e^{\left[\frac{y-2 \cdot n \cdot B^2}{4 \cdot K_y \cdot \frac{x}{u}} \right]} \quad (5.1)$$

sendo $\varphi(x,y)$ - Concentração do poluente em estudo a uma distância x,y do ponto de descarga

x - Distância horizontal ao ponto de descarga, com um valor máximo de L (m)

y - Distância ao ponto de descarga, na direção y a partir da linha de margem da linha de água (m)

W - Carga de poluente rejeitada (g/s)

a - Profundidade da linha de água (m)

B - Largura da linha de água (m)

u - Velocidade de escoamento da linha de água (m/s)

n - n.º de fontes poluidoras que contribuem para a contaminação da linha de água, na área em estudo

K_y - Coeficiente de dispersão transversal na direção y

O coeficiente de dispersão transversal é calculado pela equação 5.2:

$$K_y = \max\left(\alpha \cdot u \cdot a \cdot \sqrt{10/C_{Chezy}}; 0,001\right) \quad (5.2)$$

sendo α - Coeficiente igual a 0,6

C_{Chezy} - Constante de Chezy

A Constante de Chezy é dada pela equação 5.3:

$$C_{Chezy} = 18 \cdot \log \left[\frac{\left(\frac{12 \cdot B \cdot a}{B + 2 \cdot a} \right)}{k} \right] \quad (5.3)$$

sendo k - Coeficiente de rugosidade (varia entre 0,05 para rios e 0,1 para canais)

Os fatores de diluição na linha de água são determinados, de forma distinta, conforme se trate de uma mistura sob a forma de pluma ou de jacto de água (figura 5.3).

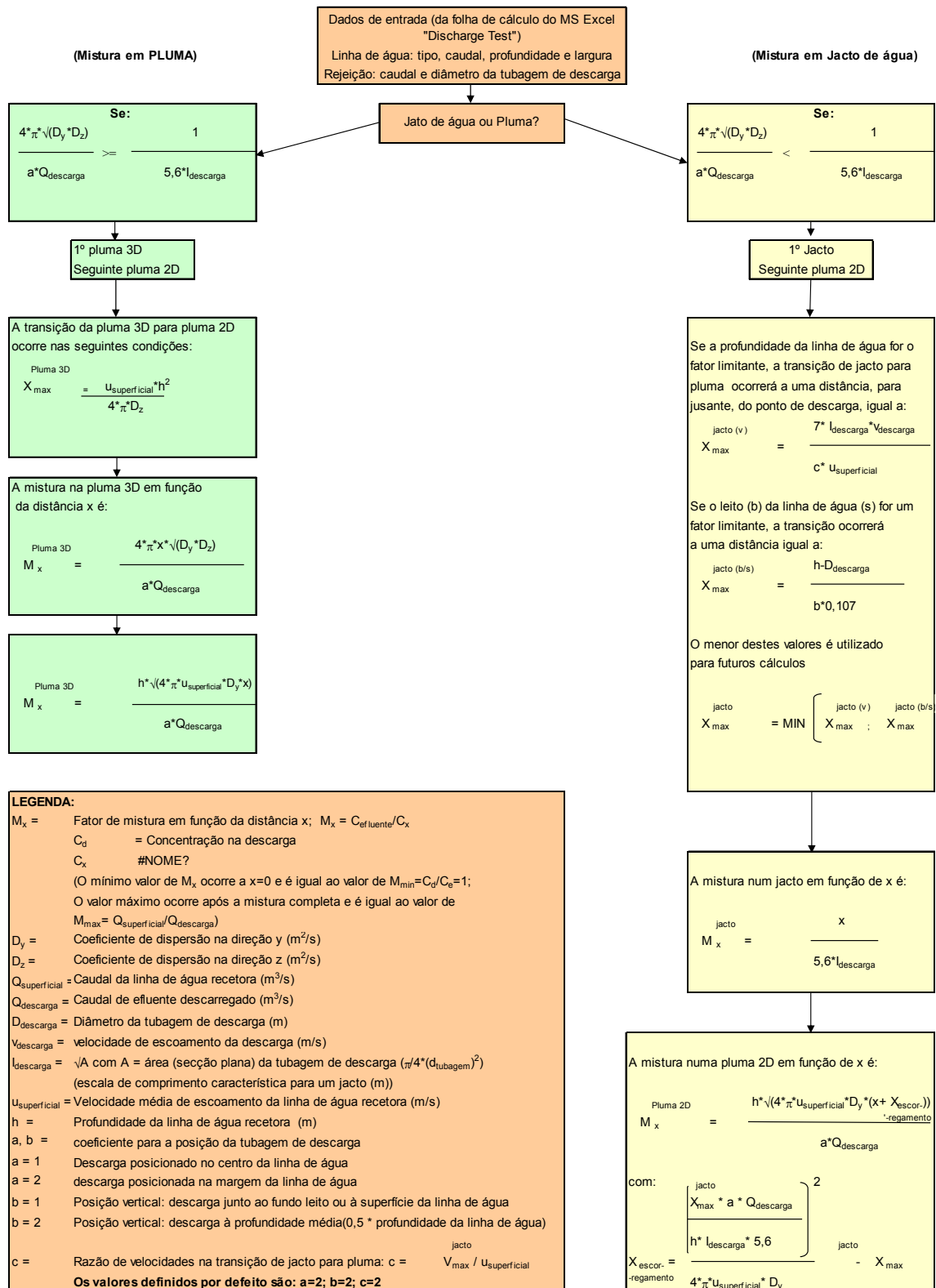


Figura 5.3: Discharge Test: Modelação matemática (adaptado de RIJKSWATERSTAAT e DELTARES, 2011)

De forma a garantir que a excedência da NQA na proximidade da rejeição não coloca em risco a restante massa de água e para que a zona de mistura seja o mais localizada possível, o

Discharge Test contempla uma abordagem preventiva, em que a extensão da ZM, sem uso de qualquer outro tipo de avaliação, corresponde a (COMISSÃO EUROPEIA, 2010):

- 10 vezes a largura da linha de água ou a 1000 m, desde que a ZM não corresponda a mais de 10 % da totalidade da massa de água, no caso dos valores médios anuais;
- 0,25 vezes a largura da linha de água ou a 25 m, desde que a ZM não corresponda a mais de 10 % da totalidade da massa de água, no caso de se pretender determinar a concentração máxima diária.

Por outro lado, esta ferramenta também possibilita a variação da extensão da zona de mistura, devendo nestes casos acautelar-se que, no limite do valor a adotar, é cumprida a premissa de que a concentração do poluente neste ponto (C_L) é menor ou igual que a NQA.

Salienta-se que a mistura de uma rejeição no meio hídrico é variável caso-a-caso e no que concerne às linhas de água (ou estuários estreitos), a mistura completa de uma descarga, proveniente de uma fonte pontual, ao longo da secção de corte, pode estender-se por vários quilómetros ou pode nem sequer ter lugar quando se verificam concentrações muito elevadas.

Se os critérios do *Discharge Test* não puderem ser cumpridos, i.e., se no limite da ZM não for possível obter-se uma concentração menor ou igual que a NQA, então, outros estudos deverão ser conduzidos, nomeadamente, uma avaliação pormenorizada da ZM, com consideração detalhada da variação espacial e temporal da zona de excedência da NQA no meio hídrico, i.e., uma abordagem de nível 3, e eventual aprofundamento destes estudos para validação de dados nas situações que resultem em incertezas elevadas, ou seja uma abordagem de nível 4 (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

5.2 Metodologia para a determinação de VLE

Conforme abordado no capítulo 2, a rejeição de águas residuais não poderá colocar em causa o cumprimento das NQA para os contaminantes passíveis de estarem presentes nestes mesmos efluentes, designando-se estas substâncias como Poluentes alvo de Preocupação (PaP).

Considerando o tempo de semivida ($t_{1/2}$) de cada PaP, i.e., o tempo que metade da quantidade de poluente, presente no meio, leva a degradar-se (VACCARI et al., 2006), então, num dado intervalo de tempo (Δt), degradar-se-á uma determinada quantidade de cada PaP, admitindo que apenas ocorre degradação em meio aquoso (REBELO, 2004).

Admitindo que o decaimento de cada PaP, no meio hídrico, segue o modelo cinético mais utilizado em reações ambientais, ou seja, uma cinética de primeira ordem, então, ao fim de um intervalo de tempo Δt , a concentração de PaP é dada pela expressão (VACCARI et al., 2006):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = kC \Leftrightarrow -\int_{C_0}^C \frac{1}{C} \partial C = k \int_0^t \partial t \Leftrightarrow C = C_0 e^{-kt} \quad (5.4)$$

sendo C - Concentração de PaP ao fim de um período Δt

C_0 - Concentração inicial de PaP

k - constante cinética

Δt - Intervalo de tempo, expresso em dias

A constante cinética relaciona-se com o tempo de semivida, de acordo com a seguinte equação (VACCARI et al., 2006):

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (5.5)$$

Na situação ideal, a concentração máxima possível a descarregar será igual à concentração que se degrada durante o intervalo de tempo Δt , ou seja (REBELO, 2004):

$$VLE(t) = X \quad (5.6)$$

sendo $VLE(t)$ - Valor limite de emissão em função do tempo

X - Quantidade de PaP que se degrada no intervalo de tempo Δt

Nestas circunstâncias, está-se perante uma rejeição de “efeito nulo”, em que todo o PaP rejeitado se degrada. Nas condições limite, o $VLE(t)$ irá tender para a NQA acrescida da quantidade que se degrada no intervalo de tempo considerado, ou seja, em meios recetores sem contaminação de fundo, o $VLE(t)$ situa-se entre os seguintes limites (REBELO, 2004):

$$X \leq VLE(t) < NQA + X \quad (5.7)$$

Deste modo, pretende-se que quando a concentração inicial (C_0) for igual a $NQA+X$, a mesma tenda para a NQA, ao fim de um período Δt , ou seja, substituindo na equação 5.4 obtém-se a equação 5.8:

$$NQA = (NQA + X) e^{-k\Delta t} \quad (5.8)$$

Expressando-se a NQA em concentração média anual, o valor limite de emissão a cumprir (também expresso em concentração média anual) obtém-se a partir das equações 5.8 e 5.5, i.e.:

$$NQA + X = VLE(t) = \frac{NQA}{e^{-\frac{\ln 2}{\Delta t} t/2}} \quad (5.9)$$

Com esta metodologia, o VLE obtido a partir da equação 5.9 não contempla a atenuação (diluição) do meio recetor. Em cursos de água intermitentes ou efémeros, este fator não deve ser considerado, designadamente, durante a época estival. No entanto, em linhas de água perenes, pode usar-se a expressão 5.10 (WARREN, 2008):

$$VLE(t)_{\text{Corrigido}} = VLE(t) \times \frac{Q_{\text{Bacia}} + Q_{\text{Descarregado}}}{Q_{\text{Descarregado}}} \quad (5.10)$$

sendo $Q_{\text{Descarregado}}$ - Caudal total descarregado na bacia

$VLE(t)_{\text{Corrigido}}$ - VLE aplicado a cada descarga individual na bacia

Q_{Bacia} - Caudal da bacia (pode ser o caudal mínimo, mediano ou caudal médio obtido considerando 75 % ou 90 % das medições - Percentil 75 ou 90, dependendo da situação que se pretende retratar)

O caudal total descarregado na bacia, num dado intervalo de tempo Δt , é dado pela seguinte expressão (REBELO, 2004):

$$Q_{\text{Descarregado}} = \sum Q_i \quad (5.11)$$

sendo Q_i - Caudal unitário de descarga de efluentes contendo PaP, considerando apenas as descargas diretas no meio recetor.

A aplicação da equação 5.11 resulta em três situações limite:

$$Q_{\text{Bacia}} \ll Q_{\text{Descarregado}} \Rightarrow Q_{\text{Bacia}} + Q_{\text{Descarregado}} \approx Q_{\text{Descarregado}} \Rightarrow VLE(t)_{\text{Corrigido}} = VLE(t)$$

$$Q_{\text{Bacia}} \gg Q_{\text{Descarregado}} \Rightarrow Q_{\text{Bacia}} + Q_{\text{Descarregado}} \approx Q_{\text{Bacia}} \Rightarrow VLE(t)_{\text{Corrigido}} \gg VLE(t)$$

$$Q_{\text{Bacia}} \approx Q_{\text{Descarregado}} \Rightarrow Q_{\text{Bacia}} + Q_{\text{Descarregado}} \approx 2 \cdot Q_{\text{Descarregado}} \Rightarrow VLE(t)_{\text{Corrigido}} = 2 \cdot VLE(t)$$

Por último, os VLE assim obtidos deverão ainda ser aferidos às condições do meio recetor (JIRKA et al., 2004) mediante o uso do *Discharge Test (RIJKSWATERSTAAT e DELTARES, 2011)*, utilizando um processo iterativo. Neste procedimento, em função das características do meio hídrico, pode-se fixar uma distância como zona de mistura admissível e variar o valor do $VLE(t)_{\text{Corrigido}}$ até se obter o valor mais alto possível, que garanta o cumprimento da NQA imediatamente a jusante da zona de mistura ou variar a zona de mistura, para o valor do

$VLE(t)_{\text{Corrigido}}$, de modo a determinar a extensão mínima de influência da rejeição no meio hídrico.

Observando a primeira hipótese, o $VLE(t)_{\text{Corrigido}}$ pode ser aferido em termos de média anual a que a descarga terá de obedecer. Contudo, em função do carácter tóxico, persistente e do potencial de bioacumulação dos PaP deve também ser estabelecido um valor máximo diário, passível de ser descarregado, para prevenção dos efeitos agudos sobre o meio hídrico. Concludentemente, o processo deve ser repetido, utilizando um intervalo de tempo diário ($\Delta t=1d$) e as condições máximas de descarga, para determinação da concentração máxima diária (CMD). Para este efeito, deve ser considerado o caudal máximo de descarga e o caudal típico da linha de água em que ocorrem estas rejeições, atendendo às características do meio hídrico (e.g., linhas de água intermitentes, efémeras ou perenes).

Este processo iterativo permite a definição de “condições fronteira” a aplicar às descargas, i.e., o $VLE(t)$ expresso em média anual e a CMD, expressa em valor máximo diário.

Nas situações em que existe contaminação de fundo (CF), o $VLE(t)$ terá de ser corrigido, de modo a que nas condições limite seja deduzida essa mesma contaminação, ou seja:

$$VLE(t) = NQA + X - CF \quad (5.12)$$

Quando há contaminação de fundo podem ocorrer duas situações: $CF \leq NQA$ ou $CF > NQA$. No que concerne ao primeiro caso, constata-se que ainda é possível efetuar rejeições controladas, de modo a permitir a recuperação do meio. O cálculo dos VLE e respetiva correção são efetuados de modo igual aos dos meios sem contaminação de fundo.

Uma vez que a aplicação informática *Discharge Test* contempla a possibilidade de integração da concentração de fundo no cálculo da norma de rejeição, a determinação do VLE pode ser efetuada de duas formas:

- Através da equação 5.12, refinando os valores de acordo com o conceito de zona de mistura, sem contemplar no “*Discharge Test*” a contaminação de fundo;
- Através do limite superior da expressão 5.7 ($NQA+X$), refinando os valores de acordo com o conceito de zona de mistura, contemplando no “*Discharge Test*” a contaminação de fundo.

Notando que a aplicação informática *Discharge Test* engloba o hidrodinamismo do meio recetor e as características da descarga, considera-se que se deve utilizar, preferencialmente, a segunda hipótese de cálculo.

Nas situações em que a contaminação de fundo excede a NQA tem que ser obrigatoriamente prevista a recuperação do meio recetor, pelo que preferencialmente não devem ser autorizadas descargas do PaP. Não obstante, em algumas situações, esta superação ainda permite, mesmo com rejeição, a possibilidade de recuperação da massa de água, tendo em conta a degradação da substância.

Portanto, podem adotar-se eventuais rejeições de poluente nestes meios recetores desde que cumprida a seguinte condição:

$$CF - NQA < X \quad (5.13)$$

A correção dos VLE aos caudais do meio recetor faz-se de forma igual às situações anteriormente descritas. Cabe ainda salientar que, nos casos em que há contaminação de fundo, se se optar pela solução ideal, ou seja, quando a quantidade máxima possível descarregar (i.e., o VLE) corresponder à quantidade que se degrada (X), num mesmo intervalo de tempo, não haverá recuperação do meio hídrico, pelo que o valor real a adotar tem de ser sempre inferior a X e ser tão mais restritivo quanto maior for o grau de contaminação.

As situações em que haja contaminação de fundo devem ser avaliadas caso-a-caso e se se justificar a delimitação da ZM poderá ser efetuada com recurso aos níveis de avaliação superiores (ver secção 2.7) previstos no guia da Comissão Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

5.3 Determinação de VLE para rejeição de águas residuais

Com vista a avaliar a aplicabilidade da metodologia descrita, procedeu-se à utilização da mesma em duas situações distintas, nomeadamente, na determinação de VLE referentes a duas rejeições em linha de água e na avaliação de VLE aplicados a águas residuais destinadas à reutilização para rega de áreas verdes de uso público (rega paisagística).

Em função das características e usos do meio hídrico recetor, as águas residuais tratadas, a um nível secundário, poderão carecer de um nível de tratamento mais avançado, como é o caso da desinfecção, sempre que as rejeições ocorram em zonas passíveis de afetar, e.g., águas para consumo humano, águas balneares ou zonas de produção de moluscos bivalves destinados ao consumo.

O sistema de tratamento mais usual para promoção da desinfecção das águas residuais tratadas é o uso da radiação ultravioleta. Contudo, por necessidade de afinação suplementar, por problemas no sistema de UV ou por questões económicas, a utilização de cloragem constitui uma alternativa apelativa e frequente, devido à respetiva simplicidade e baixo custo (ver capítulo 2).

A aplicação da metodologia descrita a rejeições de águas residuais, contendo triclorometano, determina a necessidade de se conhecer a concentração inicial deste poluente (C_0), i.e., a concentração passível de estar presente nas águas residuais a rejeitar, as quais conseguem ser preditas através do modelo descrito no capítulo 4 (var. BkP e var. SC), em função da dosagem de cloro e tempo de reação. A conjugação destes resultados com a metodologia proposta no presente capítulo possibilita, assim, a determinação da concentração (C) ao fim de um intervalo de tempo Δt e por comparação desta com os $VLE(t)_{\text{corrigidos}}$, avaliar o risco que estas rejeições apresentam para o cumprimento da NQA referente ao $CHCl_3$ ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

A aferição do VLE a impor a uma dada rejeição será efetuada com recurso ao *Discharge Test*, com base na aproximação das “condições fronteira” entre o $VLE(t)_{\text{corrigido}}$ e o valor obtido para a concentração de triclorometano, ao fim de um tempo t , em função do respetivo modelo de formação aplicável (var. BkP ou var. SC) decorrente das condições de cloragem (ver capítulo 4).

Em síntese, pode-se corrigir as técnicas de cloragem na fonte, de modo a que as concentrações de SPD (triclorometano) estimadas para o efluente a rejeitar sejam compatíveis com as NQA estipuladas para o meio recetor. Para controlo das emissões de triclorometano decorrentes da rejeição de águas residuais cloradas procedeu-se, então, ao cálculo de VLE aplicados a duas situações: à descarga de uma ETAR tipicamente urbana (ETAR L) e à descarga de uma ETAR que serve uma população predominantemente rural (ETAR J).

Para efeitos de cálculo, considera-se os seguintes elementos e pressupostos:

- Os dados relativos aos recursos hídricos⁵¹ (Tabela 5.1) foram obtidos através do SNIRH⁵² (INAG, 1995-2013) e tratados estatisticamente com recurso ao *software IBM SPSS Statistics 20* (IBM, 2011b) para determinação dos caudais e níveis médios das linhas de água;
- A linha de água recetora dos efluentes tratados na ETAR L não dispõe de estação de monitorização descrita no SNIRH, pelo que se recorreu ao uso de dados de outra estação de monitorização relativos a uma linha de água na mesma área (dentro da sub-bacia da zona central das Ribeiras do Algarve), com características topográficas e regime semelhantes;
- As linhas de água recetoras constituem pequenos cursos de água estreitos. As larguras adotadas foram de 1 m para o curso de água recetor da descarga da ETAR J e 1,5 m para o curso de água recetor da descarga da ETAR L⁵³;
- As tubagens de descarga apresentam um diâmetro de 0,20 m na ETAR J e 0,40 m na ETAR L⁵⁴.

⁵¹ Dados disponíveis a partir de 01-10-1998.

⁵² SNIRH - Sistema Nacional de Informação dos Recursos Hídricos.

⁵³ Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

- Não existem fontes de contaminação de clorofórmio a montante das descargas;
- O tempo de semivida considerado foi de 60 dias (valor retirado da tabela 2.4), pelo que k é igual a $0,012 \text{ d}^{-1}$.
- Para o cálculo do VLE, expresso em termos de média anual, utilizaram-se os dados referentes ao percentil 75, por representar o caudal médio considerando o período húmido, e para o cálculo da CMD, utilizaram-se os valores da mediana, por excluírem os valores mais elevados e por conseguinte ser representativa do caudal em período seco, tendo em conta o carácter torrencial e efémero das linhas de água na região do Algarve;
- As desinfecções de afinação são, geralmente, efetuadas em linha, sem existência de tanques de contacto, pelo que os tempos de reação são diminutos, dependendo apenas da capacidade hidráulica do sistema de tratamento entre o ponto de desinfecção e o ponto de descarga no meio recetor. Deste modo, os tempos de reação considerados foram 60 e 70 minutos para a ETAR J, de acordo com o definido no projeto da ETAR⁵⁵, e 5 e 15 minutos para a ETAR L, uma vez que se trata de uma desinfecção para afinação, com tempos de reação geralmente curtos (ver secção 4.4);
- As dosagens de cloro consideradas foram 0,01, 0,03, 0,05 $\text{mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$ e a concentração de CHCl_3 foi calculada pelo modelo descrito na equação 4.4, var. BkP (tabela 5.2).

Tabela 5.1: Dados dos meios recetores (INAG, 1995-2013)

Estação de monitorização (código)	Origem das águas residuais	Parâmetro	Média	Desvio padrão	Percentil 75	Mediana
30J/01HA	ETAR J	Caudal médio diário / m^3s^{-1}	0,07	0,01	0,05	0,00
		Nível médio diário / m	0,25	0,01	0,25	0,13
31H/02H	ETAR L	Caudal médio diário / m^3s^{-1}	1,52	0,16	0,92	0,03
		Nível médio diário / m	0,88	0,01	0,94	0,76

⁵⁴ Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.⁵⁵ Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

Tabela 5.2: Determinação da concentração de triclorometano (C_0)

ETAR	t_{contacto} / min	Cl_2 adicionado / mg mL^{-1}	C_0 / $\mu\text{g L}^{-1}$
ETAR J	60	0,01	6,5
	60	0,03	8,3
	60	0,05	11
	70	0,01	6,7
	70	0,03	8,6
	70	0,05	11
ETAR L	5	0,01	3,9
	5	0,03	5,1
	5	0,05	6,5
	15	0,01	4,9
	15	0,03	6,3
	15	0,05	8,1

Em função das concentrações de CHCl_3 obtidas (C_0) e das características do meio hídrico obtiveram-se os $\text{VLE}(t)_{\text{corrigidos}}$ a partir das equações 5.9 e 5.10 (tabelas 5.3 e 5.4).

Tabela 5.3: ETAR J (população rural) - Determinação de $\text{VLE}(t)_{\text{Corrigido}}$

Tipo de VLE	C_0 / $\mu\text{g L}^{-1}$	C^a / $\mu\text{g L}^{-1}$	$X(t)$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{VLE}(t)$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{VLE}(t)_{\text{corrigido}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$
$\text{VLE}_{\text{Anual}}$	6,5	0,1	6,4	8,9	201
	8,3	0,1	8,2	11	242
	11	0,2	11	13	301
	6,7	0,1	6,6	9,1	206
	8,6	0,1	8,5	11	249
	11	0,2	11	13	301
CMD	6,5	6,4	0,1	2,6	2,6
	8,3	8,2	0,1	2,6	2,6
	11	11	0,0	2,5	2,5
	6,7	6,6	0,1	2,6	2,6
	8,6	8,5	0,1	2,6	2,6
	11	11	0,0	2,5	2,5

^a C - Concentração de CHCl_3 , ao fim do tempo Δt .

Tabela 5.4: ETAR L (população urbana) - Determinação de $VLE(t)_{\text{Corrigido}}$

Tipo de VLE	C_0 / $\mu\text{g L}^{-1}$	C / $\mu\text{g L}^{-1}$	$X(t)$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	$VLE(t)$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	$VLE(t)_{\text{Corrigido}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$
VLE _{Anual}	3,9	0,1	3,8	6,3	65
	5,1	0,1	5,0	7,5	78
	6,5	0,1	6,4	8,9	92
	4,9	0,1	4,8	7,3	76
	6,3	0,1	6,2	8,7	90
	8,1	0,1	8,0	11	109
CMD	3,9	3,9	0,0	2,5	3,3
	5,1	5,0	0,1	2,6	3,4
	6,5	6,4	0,1	2,6	3,4
	4,9	4,8	0,1	2,6	3,4
	6,3	6,2	0,1	2,6	3,4
	8,1	8,0	0,1	2,6	3,4

^a C - Concentração de CHCl_3 , ao fim do tempo Δt .

Seguindo a abordagem por níveis para a definição das ZM, descrita no guia técnico da Comissão Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2010a), e descrita na capítulo 2 (ver secção 2.7), constatou-se que as rejeições para as quais se pretende definir VLE cumprem o disposto no nível 0, i.e., comprova-se a existência de CHCl_3 nas águas residuais, pelo que se passou a uma abordagem de nível 1, em que se avaliou a contribuição do processo (CP) através da equação 5.14:

$$CP = \frac{(PaP)_{\text{efluente}} \times Q_{\text{descarregado}}}{(Q_{\text{descarregado}} + Q_{\text{bacia}})} \quad (5.14)$$

sendo $(PaP)_{\text{efluente}}$ - Concentração de poluente alvo de preocupação no efluente

$Q_{\text{descarregado}}$ - Caudal total descarregado na bacia

Q_{bacia} - Caudal da bacia (caudal mediano ou caudal médio obtido considerando 75 % das medições - Percentil 75, dependendo da situação que se pretende retratar)

Considerando que $(PaP)_{\text{efluente}}$ corresponde ao $VLE(t)_{\text{Corrigido}}$, então CP condiz com o VLE(t), em concordância com a equação 5.10, que é sempre superior à NQA (ver tabelas 5.3 e 5.4), pelo que se deverá observar o efeito destas rejeições no meio, através de uma abordagem de nível 2, sempre que o aumento da concentração do PaP no meio hídrico seja superior a 4 % da NQA (em pequenos cursos de água, (EUROPEAN COMMISSION, 2010a), conforme já referido início do presente capítulo.

Através do *Discharge Test* determinaram-se as “condições fronteira” para os VLE (tabelas 5.5 e 5.6), ou seja, os intervalos em que estes se devem situar, em função do cumprimento ou não cumprimento das condições do teste (figuras 5.4 a 5.8).

Em consequência da ETAR J descarregar numa linha de água efêmera, onde na época estival não existe qualquer caudal, não é possível determinar a CMD com base na mediana, ou seja, durante o período seco, o VLE a definir não contempla qualquer correção devida às condições do meio recetor.

Tabela 5.5: ETAR J (população rural) - Definição das “condições fronteira”

VLE(t) corrigido / $\mu\text{g L}^{-1}$	Critérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2) ^a	C_L^b / $\mu\text{g L}^{-1}$	C_o / $\mu\text{g L}^{-1}$	Critérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2)	C_L / $\mu\text{g L}^{-1}$	“Cond. fronteira” / $\mu\text{g L}^{-1}$
201	Não cumpre	12	6,5	Cumpre	0,39	$11 \leq VLE_{\text{Real}}$ (VLE_{Anual}) <201
242	Não cumpre	15	8,3	Cumpre	0,50	
301	Não cumpre	18	11	Cumpre	0,67	
206	Não cumpre	12	6,7	Cumpre	0,41	
249	Não cumpre	15	8,6	Cumpre	0,52	
301	Não cumpre	18	11	Cumpre	0,67	
2,6	na ^c	na	6,5	na	na	VLE_{Real} (CMD) $\leq 2,6$
2,6			8,3			
2,5			11			
2,6			6,7			
2,6			8,6			
2,5			11			

^a Aumento da concentração de CHCl_3 no meio hídrico < $0,04 \cdot \text{NQA}$.

^b C_L - Concentração de CHCl_3 no limite da zona de mistura, sendo L o comprimento da ZM ($L=10 \text{ m}=10 \cdot \text{largura}$ da linha de água).

^c na - não aplicável.

Tabela 5.6: ETAR L (população urbana) - Definição das “condições fronteira”

VLE(t) corrigido / $\mu\text{g L}^{-1}$	Critérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2) ^a	C_L^b / $\mu\text{g L}^{-1}$	C_o / $\mu\text{g L}^{-1}$	Critérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2)	C_L / $\mu\text{g L}^{-1}$	“Cond. fronteira” / $\mu\text{g L}^{-1}$
66	Não cumpre	6,4	3,9	Cumpre	0,4	$8,1 \leq VLE_{\text{Real}}$ (VLE_{Anual}) < 66
77	Não cumpre	7,4	5,1	Cumpre	0,5	
92	Não cumpre	8,9	6,5	Cumpre	0,6	
76	Não cumpre	7,3	4,9	Cumpre	0,5	
90	Não cumpre	8,7	6,3	Cumpre	0,6	
108	Não cumpre	10	8,1	Cumpre	0,8	
3,3	Cumpre	1,6	3,9	Cumpre	2,0	$3,4 \leq VLE_{\text{Real}}$ (CMD) < 5,1
3,3	Cumpre	1,6	5,1	Não Cumpre	2,6	
3,4	Cumpre	1,7	6,5	Não Cumpre	3,2	
3,3	Cumpre	1,6	4,9	Cumpre	2,4	
3,4	Cumpre	1,7	6,3	Não Cumpre	3,2	
3,4	Cumpre	1,7	8,1	Não Cumpre	4,0	

^a Aumento da concentração de CHCl_3 no meio hídrico < $0,04 \cdot \text{NQA}$.

^b C_L - Concentração de CHCl_3 no limite da zona de mistura, sendo L o comprimento da ZM ($L = 15 \text{ m} = 10 \cdot \text{largura}$. da linha de água no caso de VLE_{Anual} e $L = 0,375 \text{ m} = 0,25 \cdot \text{largura}$ da linha de água no caso de CMD).

Formação de Triclorometano em Águas Residuais Cloradas

INPUT DATA SURFACE WATER			
		river	
		canal	
		ditch or small canal	
		lake	
flow	Q _{opp.}	0,92	m ³ /s
depth	h	0,94	m
width	b	1,5	m
upstream conc.	C _w	0,000000	µg/l
L	=	15	m

Figura 5.4: Input para a linha de água (ETAR L, condições anuais)

INPUT DATA DISCHARGE			LIST OF SUBSTANCES	
existing discharge			simazine (fresh + tidal)	
reduced discharge			tributyltin compounds (fresh + tidal)	
flow	Q discharge	354,2	m ³ /hr	trichloro-ethylene (fresh + tidal)
diameter pipe	D	0,4	m	trichlorobenzenes
substance		trichloromethane (chloroform)		trichloromethane (chloroform)
effluent concentration	C _e	66,00	µg/l	trifluralin (fresh + tidal)
substance: trichloromethane (chloroform)			brominated diphenylethers -pe	
Is MAC-value available? Yes			M ₀ (C _e /delta C ₀) = 9,35	
EQS = 2,5000 µg/l			delta C ₀ = 6,3764 µg/l	
			C ₀ = 6,3764 µg/l	
			M _L (= C _e /delta C _L) = 9,35	
			delta C _L = 6,3764 µg/l	

Figura 5.5: Input para a rejeição (ETAR L, descarga de 66 µg L⁻¹, condições anuais)

Delta C after complete mixing: 255,06 % of EQS

DISCHARGE-TEST EXISTING DISCHARGE		trichloromethane (chloroform)	C _L = 6,3764 µg/l
Tier 0	C _e >= EQS?		
	↓		
	YES		
Tier 1	delta C-compl-mix > 0,04*EQS?	attention CL > EQS!	Tier 1 criteria cannot be met!
	↓		
	YES		
	↓		
	upstream conc. C _w known?		(rough) estimate of available space downstream on water body or river basin level based on complete mixing: 0 comparable discharges
	↓		
	YES		
Tier 2	delta C + C _w > EQS?	→ YES	Water body: C-compl-mix > EQS! criteria of discharge test cannot be met
Complete mixing is not sufficient to meet criteria of EQS mixing zone!			
criteria of EQS-mixing zone cannot be met: length of mixing zone: unlimited > (L: 6 m)			
(if necessary a complex calculation i.e.w. the competent authorities can be carried out by the company responsible for the discharge (TIER 3 assessment))			
EQS-mixing zone is limiting; to identify critical conditions run discharge test with (low) flow conditions adequate for testing EQS criteria			

Figura 5.6: Output do Discharge Test (ETAR L, descarga de 66 µg L⁻¹, condições anuais)

INPUT DATA DISCHARGE		
existing discharge reduced discharge		
flow Q discharge	354,2	m ³ /hr
diameter pipe D	0,4	m
substance	trichloromethane (chloroform)	
effluent concentration C _e	8,10	µg/l
substance: trichloromethane (chloroform)		

LIST OF SUBSTANCES		
simazine (fresh + tidal)		
tributyltin compounds (fresh + tidal)		
trichloro-ethylene (fresh + tidal)		
trichlorobenzenes		
trichloromethane (chloroform)		
trifluralin (fresh + tidal)		
brominated diphenylethers -pe		

Is MAC-value available? **Yes**

EQS = 2.5000 µg/l

M₀ (C_e/delta C₀) = 9,35
 delta C₀ = 0,7826 µg/l
 C₀ = 0,7826 µg/l
 M_L (= C_e/delta C_L) = 9,35
 delta C_L = 0,7826 µg/l

Figura 5.7: *Input* para a rejeição (ETAR L, descarga de 8,1 µg L⁻¹, condições anuais)

Delta C after complete mixing: 31,3 % of EQS

DISCHARGE-TEST EXISTING DISCHARGE		trichloromethane (chloroform)	C _L = 0,7826 µg/l
Tier 0	C _e >= EQS ?	YES	
Tier 1	delta C-compl-mix > 0,04*EQS ?	YES	Tier 1 criteria cannot be met!
	upstream conc. C _w known?	YES	(rough) estimate of available space downstream on water body or river basin level based on complete mixing: 2 comparable discharges
Tier 2	delta C + C _w > EQS?	YES	discharge meets criteria of discharge test
Criteria of EQS-mixing zone can be met: length of mixing zone: 3 m < (L: 6 m)			
EQS-mixing zone is limiting; to identify critical conditions run discharge test with (low) flow conditions adequate for testing EQS criteria			

Figura 5.8: *Output* do *Discharge Test* (ETAR L, descarga de 8,1 µg L⁻¹, condições anuais)

Uma vez definidos os intervalos para os VLE, determinaram-se os VLE reais a partir da definição de valores hipotéticos, os quais foram validados através do *Discharge Test* (tabelas 5.7 e 5.8).

Como se demonstrou, os VLE são determinados para os caudais máximos de descarga, porém não contemplam a previsão da implantação de novas rejeições contendo o PaP, na área de influência da zona em apreço, e que podem contribuir para a alteração das condições da ZM. Por outro lado, os caudais da linha de água são variáveis no tempo em função das condições meteorológicas.

Assim, uma situação real de descarga poderá ser efetivamente distinta da retratada teoricamente, apesar da abordagem por níveis para definição das ZM ser bastante restritiva e tender a retratar os cenários mais desfavoráveis (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010a, 2010b). Para fazer face a estas incertezas, poder-se-á passar a uma abordagem de nível superior (nível 3 ou 4), mas, como se referiu anteriormente, os processos

envolvidos poderão ser bastante morosos e incompatíveis com os prazos legais para emissão dos títulos de descarga, pelo que a alternativa deverá ser a adoção de uma margem extra de segurança dada pela equação 5.15 (tabelas 5.7 e 5.8).

$$\alpha = \frac{NQA - C_L}{NQA} \times 100 \quad (5.15)$$

sendo α - Coeficiente de segurança

C_L - Concentração de CHCl_3 no meio recetor a uma distância L (extensão da zona de mistura) a jusante de rejeição

Tabela 5.7: ETAR J (população rural) - Validação de VLE

"Condições fronteira" / $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{VLE}_{\text{Hipotético}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	Crítérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2)	C_L / $\mu\text{g L}^{-1}$	α / %
$11 \leq \text{VLE}_{\text{Real}}$ ($\text{VLE}_{\text{Anual}} < 200$)	100	Não cumpre	6,0	-140
	50	Não cumpre	3,0	-20
	40	Não cumpre	2,4	4
	39	Não cumpre	2,4	4
	38	Cumpre	2,3	8
	37	Cumpre	2,2	12
	36	Cumpre	2,2	12
	35	Cumpre	2,1	16
	33	Cumpre	2,0	20
30	Cumpre	1,8	28	
VLE_{Real} ($\text{CMD} \leq 2,6$)	2,6	na ^a	na	---

^a na - não aplicável.

Tabela 5.8: ETAR L (população urbana) - Validação de VLE

“Condições fronteira” / $\mu\text{g L}^{-1}$	$\text{VLE}_{\text{Hipotético}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	Critérios do <i>Discharge</i> <i>Test</i> (Nível 2)	C_L / $\mu\text{g L}^{-1}$	α / %
$8,1 \leq \text{VLE}_{\text{Real}}$ ($\text{VLE}_{\text{Anual}} < 66$)	33	Não cumpre	3,2	-28
	30	Não cumpre	2,9	-16
	25	Não cumpre	2,4	3
	24	Não cumpre	2,3	7
	23	Cumpre	2,2	11
	22	Cumpre	2,1	15
	21	Cumpre	2,0	19
	20	Cumpre	1,9	23
$3,4 \leq \text{VLE}_{\text{Real}}$ ($\text{CMD} < 5,1$)	5,0	Não cumpre	2,5	0
	4,7	Cumpre	2,4	6
	4,5	Cumpre	2,3	10
	4,0	Cumpre	2,0	20
	3,7	Cumpre	1,9	24
	3,5	Cumpre	1,8	28
	3,4	Cumpre	1,7	32

Através deste processo de avaliação de VLE deduz-se a razão VLE/NQA que determina a diluição que é necessária obter através da mistura física no meio hídrico, para garantir os objetivos de qualidade da água. Todavia, esta diluição também depende do decaimento biológico e dos processos de transformação química, pelo que a razão em causa também descreve o impacto dos poluentes nos ecossistemas, preconizando o VLE a proteção contra os efeitos agudos nos organismos, enquanto a NQA determina a proteção contra efeitos a longo prazo ou efeitos crónicos (JIRKA et al., 2004).

De um modo geral, para a razão VLE/NQA podem ser utilizadas gamas teóricas entre 5 a 1000 para a maioria dos parâmetros químicos e físicos (JIRKA et al., 2004). Porém, as características das rejeições e dos cursos de água poderão determinar a necessidade de se utilizarem razões adaptadas caso-a-caso, conforme se demonstrou ao longo do presente capítulo. Segundo Jirka et al., para o triclorometano a razão típica entre o VLE e a NQA é igual a 10, o que levaria a um VLE global de $25 \mu\text{g L}^{-1}$. Com a utilização deste valor como VLE e com recurso ao *Discharge Test*, verifica-se que no caso da ETAR J há cumprimento, ou seja, a concentração de CHCl_3 no limite da ZM é menor ou igual que a NQA. No entanto na ETAR L, esta premissa já não é satisfeita, observando-se um valor superior a este objetivo na extensão limite da ZM (tabela 5.9).

Tabela 5.9: Avaliação de cumprimento de condições do *Discharge Test* para rejeição com VLE cumprindo a razão $VLE=10 \cdot NQA$

ETAR	Tipo de VLE	Crítérios do <i>Discharge Test</i> (Nível 2)	C_L / $\mu\text{g L}^{-1}$	α / %
J	VLE_{Anual}	Cumpre	1,5	40
L	VLE_{Anual}	Não cumpre	2,4	4

A observação da margem de segurança (α), calculada através da equação 5.15 e disposta na tabela anterior, revela uma grande amplitude. Atendendo a que toda a abordagem descrita ao longo do presente capítulo se centra na descrição das situações mais desfavoráveis, poderão ser adotadas margens de segurança mais permissivas, desde que se garanta que os cenários avaliados reflitam a variação de forma adequada para a salvaguarda do meio hídrico, sem no entanto se imporem limitações demasiado severas às rejeições (COMISSÃO EUROPEIA, 2010, EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

Desta forma, propõe-se a adoção de um coeficiente de segurança α intermédio, dentro do intervalo determinado para um VLE de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ (i.e., $4 < \alpha < 40$), que corresponde a um $\alpha_{\text{médio}}$ de 22 %, devendo os valores reais serem escolhidos entre os que mais se aproximam desta média desde que cumpram os critérios do *Discharge Test*.

Face aos resultados obtidos, foi então possível estabelecer um VLE_{Anual} e uma CMD para ambas as ETAR, acima da NQA, tendo-se selecionado os VLE que cumprem um coeficiente mínimo de segurança de 20 %. A observância dos VLE deverá ser em função do ano hidrológico⁵⁶, decorrente das características torrenciais das linhas de água. Deste modo, o valor correspondente ao valor médio anual deverá ser cumprido durante o período húmido, não devendo no período seco ser ultrapassada a CMD (tabela 5.10).

Tabela 5.10: VLE propostos

ETAR	VLE_{Anual} / $\mu\text{g L}^{-1}$	Período do ano em que deve ser cumprido	VLE_{CMD} / $\mu\text{g L}^{-1}$	Período do ano em que deve ser cumprido
J	33	Outubro a março (período húmido)	2,6	Abril a setembro (período seco)
L	20		4,0	

A observação das CMD revela valores bastante restritivos, muito próximos da NQA, o que se deve principalmente às características das linhas de água no período estival que praticamente não permitem a mistura física. Este facto revela a importância de serem encontrados usos alternativos para as águas residuais tratadas, em particular durante os períodos mais quentes, como por exemplo a reutilização. Conquanto, também esta prática apresenta risco de

⁵⁶ Ano hidrológico - Período de doze meses entre duas estações de chuva consecutivas, o que, tipicamente, não coincide com o ano civil. Em Portugal, considera-se, geralmente, o ano hidrológico de outubro a setembro (INAG, 1995-2013).

emissão de subprodutos de desinfecção, incluindo CHCl_3 , para o meio hídrico, na forma de emissões difusas (WATSON et al., 2012, ZHANG et al., 2013), pelo que também para esta prática deverão ser estabelecidos VLE (SALGOT et al., 2006).

Relativamente à ETAR J observa-se que os valores de formação teóricos de CHCl_3 , obtidos no capítulo 4 (ver secção 4.4), com base nos elementos de projeto desta ETAR (valor médio de $13 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$), cumprem o VLE encontrado de $33 \mu\text{g L}^{-1}$, em termos de média anual. Contudo, os caudais efetivamente tratados (entre os anos 2007 e 2010) foram muito mais baixos que os dados do projeto, o que terá resultado a aplicação de dosagens excessivas de cloro (supercloragem), que se traduziram em valores reais muito acima deste limiar, nomeadamente, na ordem de $170 \mu\text{g L}^{-1}$ de CHCl_3 , nas águas residuais tratadas nesta ETAR.

5.4 Determinação de VLE para reutilização de águas residuais

Conforme já se referiu ao longo do presente trabalho, a reutilização de águas residuais tratadas constitui uma boa prática, sendo atualmente encarada como um pilar na gestão sustentável dos recursos hídricos (ASANO, 2007, BIXIO et al., 2008, MONTE e ALBUQUERQUE, 2010). Um dos principais objetivos da reutilização consiste no aumento da capacidade de abastecimento de água através de meios alternativos aos recursos hídricos, protegendo os mesmos contra a sobre-exploração. Alguns outros benefícios deste tipo de práticas poderá ser a melhoria da produção agrícola, redução de consumos energéticos associados ao tratamento e distribuição de águas e redução das cargas químicas rejeitadas para as águas recetoras (ANDERSON, 2003, BIXIO et al., 2006, HUERTAS et al., 2008, USEPA e USAID, 2012).

A região do Algarve apresenta uma escassez acentuada de recursos hídricos, com uma precipitação média anual de aproximadamente 500 mm, inferior ao valor médio de Portugal Continental que é de 900 mm (MIRANDA et al., 2006), pelo que uma das práticas que tem vindo a ser promovida e incentivada é a reutilização de águas residuais tratadas para rega de campos de golfe, tendo presente que esta atividade exhibe um elevado consumo de água o qual, num futuro próximo, poderá ser equivalente a cerca de 200 000 habitantes. (MONTE e ALBUQUERQUE, 2010).

No que concerne à prática da reutilização, a definição de VLE não contempla a correção à diluição no meio recetor, por não ocorrer mistura em linha de água. Consequentemente, a aplicação direta das equações 5.7, 5.8 e 5.9 determina valores muito restritivos, que poderão ser incomportáveis face à necessidade de manutenção de um nível de desinfetante residual para prevenção de recontaminação da água. Nesta situação, a aplicação da razão VLE/NQA igual a 10 (JIRKA et al., 2004) poderá ser uma alternativa. Através da utilização de modelos de formação de triclorometano pode-se otimizar as condições de dosagem de cloro e tempo de contacto. Destarte, o VLE base a aplicar à reutilização será de $25 \mu\text{g L}^{-1}$.

No presente trabalho, estudou-se a aplicação desta hipótese para a definição das condições de cloração acima indicadas através do modelo desenvolvido no capítulo 4, var. BkP e var. SC (equações 4.4 e 4.5, respetivamente) às águas residuais artificiais, ARA, descritas no capítulo 3, simulando-se condições de supercloração e de cloração de *breakpoint*. Os tempos de contacto estudados foram 1, 15, 30, 60, 120, 180 e 330 minutos.

Para os tempos de reação considerados observa-se que, para a var. BkP, os teores máximos de cloro a adicionar situam-se dentro dos intervalos estudados no capítulo 3, enquanto a técnica de supercloração só apresenta viabilidade no menor tempo de contacto (tabela 5.11), o que traduz o risco de formação de precursores de trihalometanos neste tipo de prática de desinfecção, conforme já salientado por outros autores (ESPIGARES et al., 2013, KOUKOURAKI e DIAMADOPOULOS, 2003).

Tabela 5.11: Determinação do cloro a adicionar para aplicação de técnicas de *breakpoint* e supercloração

CHCl ₃ / µg L ⁻¹	t / min	Cl ₂ a adicionar / mg mL ⁻¹	
		Tec. <i>Breakpoint</i>	Tec. Supercloração
25	1	0,198	0,412
	15	0,148	na ^a
	30	0,135	na
	60	0,123	na
	120	0,111	na
	180	0,104	na
	330	0,093	na

^a na - não aplicável (fora do limite do método).

A observação dos dados reais de formação de triclorometano revela a ocorrência de valores acima de 25 µg L⁻¹, para as dosagens de cloro dentro das ordens de grandeza determinadas (0,05 mg mL⁻¹ ≤ Cl₂ ≤ 0,5 mg mL⁻¹), em particular a partir da dosagem de 0,2 mg mL⁻¹ Cl₂ (ver tabelas 3.12 a 3.14 do capítulo 3).

Uma vez que a formação de CHCl₃ tende a aumentar com o teor de cloro adicionado, conforme demonstrado no capítulo 3, evidenciando a transformação de substâncias facilmente oxidáveis em compostos hidrofóbicos, com elevada afinidade para formar trihalometanos (XUE et al., 2008), os valores de cloro a adicionar deverão ser selecionados dentro das gamas que revelam uma formação de CHCl₃ inferior a 25 µg L⁻¹, ou seja, entre 0,03 e 0,05 µg L⁻¹, de acordo com os resultados obtidos para os ensaios 1 e 2, com exclusão de *outliers*, ambos descritos no capítulo 3 (figura 5.9).

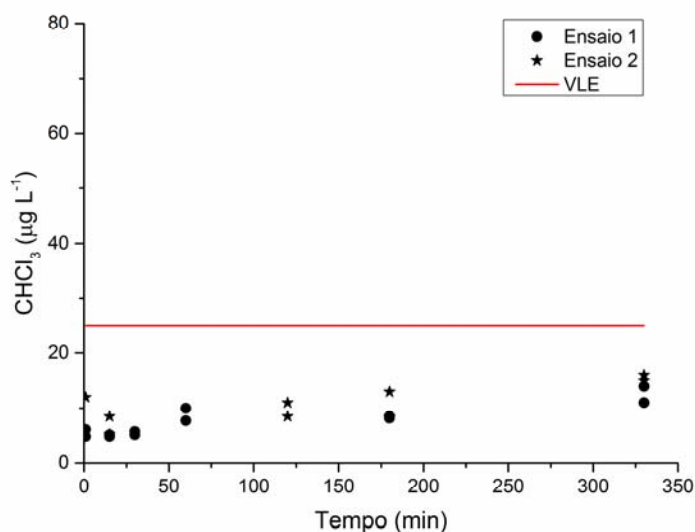


Figura 5.9: Formação de CHCl_3 com cloro adicionado de 0,03 e 0,05 mg mL^{-1}

A comparação destes valores de dosagem com os valores obtidos para a carência de cloro das águas residuais artificiais (ver tabela 3.9 do capítulo 3) revela que a dosagem deverá ser entre 1/6 a 1/4 do total da carência (tabela 5.12). Por outro lado, Espigares et al., definiram uma razão aproximada de 1/3 como sendo suficiente para garantir a inativação bacteriana. Estes autores apenas estudaram três séries de adição de cloro, nomeadamente 1/3, 2/3 e 3/3 da carência total (ESPIGARES et al., 2013), enquanto no presente estudo se avaliaram dosagens mais restritivas. A conjugação destas conclusões evidencia que a aplicação de dosagens de cloro abaixo da respetiva carência (eventualmente inferiores a 1/3) serão suficientes para garantir a desinfeção e, conseqüentemente, minimizar a formação de CHCl_3 . Destarte, a determinação prévia da carência de cloro será determinante no desenho de um sistema de desinfeção de águas residuais.

Tabela 5.12: Razão carência de cloro/dosagem de cloro

Dosagem de Cl_2 / mg mL^{-1}	Carência de cloro / mg mL^{-1}	Razão Carência Cl_2 /Dose Cl_2
0,03	0,18	6
0,05	0,18	4

As técnicas de cloragem a aplicar deverão ser de *breakpoint* e os tempos de reação otimizados para minimizar a formação de triclorometano, que tende a ser mais expressiva após o *breakpoint*, de acordo com o sugerido pelos resultados descritos no capítulo 3 e conforme descrito noutros estudos (ESPIGARES et al., 2013, ZHANG et al., 2013).

Para uma melhor gestão dos procedimentos associados à cloragem de águas residuais destinadas à rejeição no meio hídrico ou à reutilização, deveriam ser aplicadas metodologias

de avaliação de risco, que englobem a avaliação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

Capítulo 6

Avaliação de risco

6.1 Introdução

A percepção de que o manuseio de substâncias perigosas, na ausência de rotinas apropriadas de gestão ambiental, pode originar emissões passíveis de provocarem a contaminação do meio hídrico, por longos períodos de tempo, evidencia a necessidade de se aplicarem metodologias de avaliação de risco.

De um modo geral, os modelos de avaliação de risco ambiental recorrem ao uso de metodologias complexas de modelação matemática, para avaliar condições hidrológicas, degradação de substâncias, mobilidade de poluentes nos meios recetores e tendem a utilizar um conjunto significativo de dados na produção de respostas morosas e algo complexas (ALMASRI e KALUARACHCHI, 2005, CHEN et al., 2010, GUTIÉRREZ et al., 2009, LI et al., 2012, SIZIRICI et al., 2011, ZHAO et al., 2008)

Destarte, torna-se frutuoso a definição de ferramentas simples para avaliação de risco para os recursos hídricos, que auxiliem e suportem a tomada de decisão e que possam ser utilizadas em situações reais de acidente ou em situações de rotina de avaliação de instalações ou fiscalização.

Numa estação de tratamento de águas residuais com desinfecção por cloragem, para além do risco de formação de SPD nas águas residuais tratadas rejeitadas ou reutilizadas, ocorre a armazenagem e manuseamento de substâncias químicas, como é o caso dos produtos clorados. Nas secções seguintes do presente capítulo será descrita uma metodologia de avaliação de risco e a respetiva aplicação a estas situações.

6.2 Metodologia de avaliação de risco para os recursos hídricos

Uma metodologia possível de ser aplicada nos sistemas de tratamento de águas residuais é o Modelo de Avaliação de Risco para os Recursos Hídricos (MARRH), que é baseado numa análise multicritério, que permite identificar as zonas passíveis de virem a ser afetadas em caso de acidente e o possível grau de afetação, em função da definição de uma escala de risco associada quer aos recursos hídricos em presença, quer às características das fontes de perigo.

Este modelo pretende também identificar diversas opções de atuação possíveis, face a diferentes cenários, de forma a auxiliar as autoridades competentes e os responsáveis pelas

fontes de perigo, na tomada de decisões para contrariar os efeitos adversos, particularmente ao nível de práticas adequadas para prevenção da contaminação das massas de água, definição de medidas de mitigação para reduzir os riscos inerentes à fonte de perigo e definição de planos de monitorização para seguimento de situações de acidente (REBELO et al., 2014).

O MARRH baseia-se nos princípios gerais da avaliação de risco ambiental (FAIRMAN et al., 1998, LOHANI et al., 1997, SCHAEFFER et al., 2009, TRISTÁN et al., 2000), com base numa análise de decisão de multicritérios (ELIASSON et al., 2003, HUANG et al., 2011). O modelo desenvolve-se em três fases (fatores críticos; análise e avaliação; seguimento), e integra uma metodologia de avaliação ambiental estratégica (GORMLEY et al., 2011, MARSHALL e FISCHER, 2005, SLATER e JONES, 1999). Este modelo pretende auxiliar os operacionais, na tomada de decisão técnica de uma forma rápida e expedita, podendo ser aplicado a fontes fixas (e.g., unidades industriais, ETAR) ou a fontes móveis (transporte rodovio e ferroviário). De seguida descreve-se a estrutura do modelo (REBELO et al., 2014):

1º Fase: Fatores Críticos

Na primeira fase identificam-se os Fatores Críticos (FC) para o objeto de avaliação (Recurso Hídrico), ou seja, as questões fundamentais sobre as quais devem incidir os procedimentos de avaliação de risco. Os FC selecionados são: identificação, localização e quantificação da fonte de perigo.

Inicialmente identifica-se o tipo de fonte (indústria, serviços, transporte ou outra) e as substâncias perigosas que são armazenadas e/ou manuseadas nessa mesma unidade. O enquadramento espacial da fonte de perigo permite caracterizar os recursos hídricos existentes na respetiva envolvente (águas subterrâneas e superficiais) com recurso a sistemas de informação geográfica, para determinação das respetivas condicionantes, i.e., instrumentos de gestão territorial, e.g., planos de ordenamento municipal, planos de região hidrográfica, cartas de vulnerabilidade à poluição, áreas protegidas, zonas sensíveis, etc. (SHAMSI e AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS, 2002, TRISTÁN et al., 2000) e usos.

O último passo desta fase consiste na determinação das quantidades armazenadas e/ou manuseadas na fonte de perigo em estudo, devendo ser obtidos, sempre que possível, dados de quantidades médias diárias presentes na unidade e de capacidades máximas de armazenamento, para se caracterizar quer a situação normal, quer o cenário mais crítico.

2ª Fase: Análise e Avaliação

A segunda fase preconiza a avaliação da eventual ocorrência de perigo, atendendo ao risco de exposição do meio hídrico a substâncias perigosas e ao potencial destas para provocarem

danos (GORMLEY et al., 2011), sendo para o efeito propostas quatro etapas: Avaliação das emissões, cenários de exposição, caracterização do risco e gestão do risco.

Nas duas primeiras etapas é efetuada a avaliação das condições de armazenamento e práticas de manuseamento das substâncias perigosas, sendo a probabilidade de ocorrência de acidente tanto maior quanto maiores forem as deficiências nestes procedimentos. A existência e manutenção, nas devidas condições de funcionamento de sistemas de segurança para fazer face a situações de acidente, nomeadamente, barreiras de segurança, para evitar a escorrência para linhas de água ou solos, diminuem a probabilidade de contaminação dos recursos hídricos.

No que concerne às águas subterrâneas, o risco depende da vulnerabilidade destas à poluição, ou seja, ao impacte na qualidade das águas subterrâneas a uma dada carga poluente, em função exclusiva das características intrínsecas do aquífero (OLIVEIRA et al., 1997, PATHAK et al., 2009, PAVLIS et al., 2010, SAIDI et al., 2010).

A informação recolhida até este ponto permitirá a delimitação das massas de água passíveis de virem a ser afetadas, o estabelecimento de um horizonte temporal teórico de afetação, com base nas quantidades, tempos de semivida das substâncias presentes na unidade e mobilidade das substâncias na água, e nos solos e a determinação da transferência de risco a terceiros em função dos usos das massas de água. Este tipo de avaliação é no entanto sujeita a um elevado grau de incerteza, dado que depende de diversos fatores externos à fonte de perigo, tais como, características dos aquíferos e solos existentes na zona, captações de água subterrânea e caudais em extração e condições climatéricas, donde resulta que os limites temporais e espaciais que se definam pela aplicação do MARRH possam ter de ser retificados em situação real de acidente (REBELO, 2009).

O passo seguinte do MARRH (figura 6.1) consiste na caracterização do risco que preconiza a quantificação e priorização do risco resultante dos fatores associados à fonte de perigo, atrás descritos, e o risco decorrente da interferência com os recursos hídricos em presença.

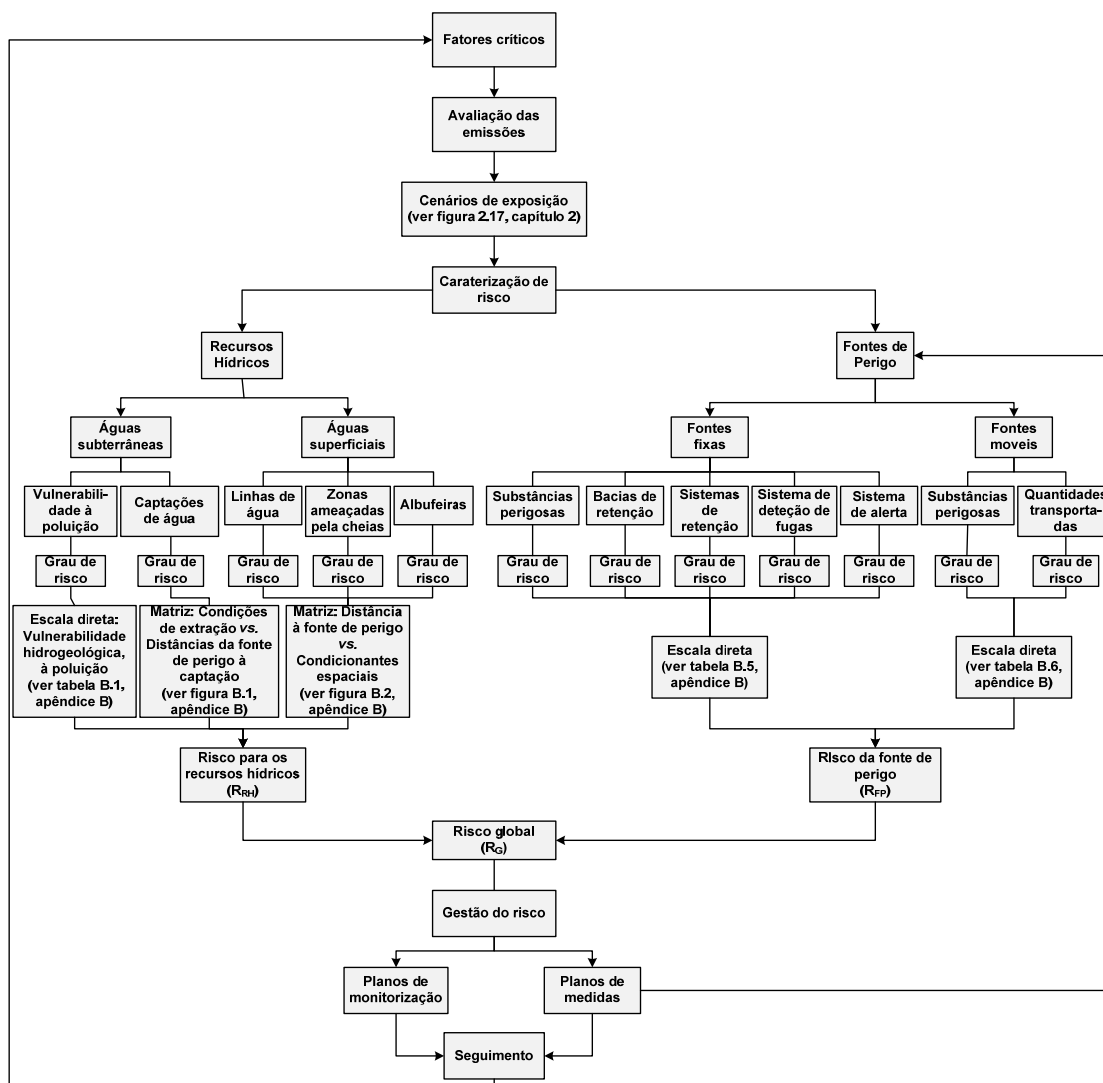


Figura 6.1: Modelo de Avaliação de Risco para os Recursos Hídricos (adaptado de REBELO et al., 2014)

A quantificação do risco é determinada pelo cálculo de riscos parciais afetos à fonte de perigo e aos recursos hídricos, recorrendo a matrizes e escalas específicas de risco (FAIRMAN et al., 1998, GOULDSON et al., 2009, LOHANI et al., 1997). Estas são aplicadas ao meio hídrico, considerando a avaliação das características das massas de água na envolvente da fonte de perigo, e à fonte de perigo (fixa ou móvel), ponderando a avaliação das características e condições de segurança (tabela 6.1).

Tabela 6.1: Parâmetros usados para a definição das escalas específicas de risco para fontes de perigo

Recursos hídricos (x_i)	Fontes de perigo (fixas) (y_i) _{FFixas}	Fontes de perigo (móveis) (y_i) _{FMóveis}
Vulnerabilidade à poluição	Substâncias perigosas	Substâncias perigosas
Captações de água subterrânea	Bacias de retenção (no sistema de armazenamento)	Quantidades transportadas
Linhas de água	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	---
Albufeiras	Sistemas de deteção de fugas	---
Zonas ameaçadas pelas cheias	Sistemas de alerta	---

Cada um destes parâmetros é quantificado pelo uso de uma escala específica de risco, com base num processo de análise hierárquica (ISHIZAKA e LUSTI, 2006, RAMANATHAN e RAMANATHAN, 2010), de acordo com a seguinte correlação:

<i>Magnitude de risco</i>		<i>Valor associado</i>
Desprezável	→	0
Marginal	→	2
Crítico	→	4
Severo	→	6

Na atribuição do valor numérico (grau de risco) a cada parâmetro são tidos em conta vários aspetos (apêndice B), nomeadamente (REBELO et al., 2014):

- A avaliação espacial é efetuada com recurso a sistemas de informação geográfica (SIG);
- A vulnerabilidade à poluição é dada por uma escala direta (ver figura 6.1): Baixa (0), média (2), elevada (4) e muito elevada (6);
- O grau de risco para as captações de água subterrânea é obtido através de uma matriz, em que se cruzam os usos das captações e as respetivas características com a distância destes pontos de água às fontes de perigo (figura 6.2);
- O grau de risco para as águas superficiais (linhas de Água, zonas estuarinas ou costeiras, áreas ameaçadas pelas cheias e albufeiras) é obtido através de uma matriz (figura 6.3);

Formação de Triclorometano em Águas Residuais Cloradas

	(1)	(2)	(3)	(4)
Captação sem extração (exceto captações de reserva para abastecimento público)	0	0	2	4
Captação com extração mínima (consumo humano) ou rega de áreas inferiores a 1 ha	0	2	4	4
Captação com extração (rega agrícola superior a 1 ha, campos de golfe e uso industrial)	2	4	4	6
Captações com grande extração (captações para abastecimento público)	4	6	6	6

Distância da captação à fonte de perigo (d):

(1) $d > 500$ m; (2) $300 \text{ m} < d < 500$ m; (3) $50 \text{ m} < d < 300$ m; (4) $d \leq 50$ m

Figura 6.2: Matriz para definição do grau de risco para as captações de água subterrânea (adaptado de REBELO et al., 2014)

	(1) ^a	(2) ^a	(3) ^a	(4) ^a
Zonas não classificadas	0	2	4	6
Zonas adjacentes a zonas sensíveis ou a áreas protegidas	2	2	4	6
Zonas sensíveis e/ou Áreas protegidas e/ou Zonas de risco de erosão hídrica	2	4	4	6
Zonas sensíveis e/ou Áreas protegidas e Zonas de risco de erosão hídrica	4	4	6	6

^a Distância à fonte de perigo (d):

Linhas de água, zonas estuarinas ou costeiras – (1) $d > 50$ m; (2) $25 \text{ m} < d < 50$ m; (3) $10 \text{ m} < d < 25$ m; (4) $d \leq 10$ m

Áreas ameaçadas pelas cheias - (1) $d > 50$ m; (2) $10 \text{ m} < d < 50$ m; (3) $d \leq 10$ m; (4) Dentro da área

Albufeiras sitas a jusante da fonte de perigo - (1) $d > 100$ m; (2) $50 \text{ m} < d < 100$ m; (3) $25 \text{ m} < d < 50$ m; (4) $d \leq 25$ m

Figura 6.3: Matriz para definição do grau de risco para as águas superficiais (adaptado de REBELO et al., 2014)

- Os graus de risco para as fontes de perigo fixas e móveis são obtidos a partir de escalas diretas (tabelas 6.2 e 6.3).

Tabela 6.2: Escalas de risco relativas às fontes de perigo fixas (adaptado de REBELO et al., 2014)

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Substâncias Perigosas	Substâncias Perigosas não enquadradas na legislação específica para a água	0
	Substâncias Perigosas não designadas pela Comissão como pertencentes à Lista II, mas enquadradas dentro das famílias de substâncias designadas na Diretiva 76/464/CEE	2
	Substâncias Prioritárias ou Substâncias da Lista II	4
	Substâncias Prioritárias Perigosas ou Substâncias da Lista I	6
Bacias de Retenção (Armazenamento)	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação e/ou sem capacidade adequada (min. 80 % da capacidade total do sistema de armazenamento)	4
	Ausente	6
Sistemas Retenção (Sistema de águas pluviais)	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4
	Ausente	6
Sistemas de Detecção de Fugas	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4
	Ausente	6
Sistemas de Alerta (Alarmes)	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4
	Ausente	6

Tabela 6.3: Escalas de risco relativas às fontes de perigo móveis (adaptado de REBELO et al., 2014)

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Substâncias Perigosas	Substâncias Perigosas não enquadradas na legislação específica para a água	0
	Substâncias Perigosas não designadas pela Comissão como pertencentes à Lista II, mas enquadradas dentro das famílias de substâncias designadas na Diretiva 76/464/CEE	2
	Substâncias Prioritárias ou Substâncias da Lista II	4
	Substâncias Prioritárias Perigosas ou Substâncias da Lista I	6
Quantidades Transportadas	---	0
	Inferior ao limite de isenção ADR ^a	2
	Igual ou superior ao limite de isenção ADR, exceto mercadorias perigosas de alto risco ^a	4
	Mercadorias perigosas de alto risco ^a	6

^a Classificação de acordo com Acordo Europeu relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada - ADR (PORTUGAL, 2008, 2007a).

A partir da aplicação do procedimento descrito, são determinados os riscos parciais para os recursos hídricos (R_{RH}) e para a fonte de perigo (R_{FP}), os quais são obtidos através do quociente entre o somatório dos valores de risco para os diversos parâmetros e o valor de

risco máximo (risco severo), para a normalização à situação mais crítica (ISHIZAKA e LUSTI, 2006).

Tendo presente que o MARRH tem por base a avaliação do risco para proteção do recurso hídrico, propõe-se a ponderação dos fatores (AHLROTH et al., 2011, RAMANATHAN e RAMANATHAN, 2010) associados à água (f_{RH}), face aos fatores associados à fonte de perigo (f_{FP}), os quais são calculados com base na escala de 1 a 9 proposta por Saaty (SAATY, 1980). Segundo esta escala, a cada parâmetro da tabela 6.1 é atribuído um valor empírico baseado na respetiva importância relativa (tabela 6.4) e os fatores de ponderação são determinados pelas expressões 6.1 e 6.2.

Tabela 6.4: Escala de importância relativa para os fatores associados aos recursos hídricos, x_i , e às fontes de perigo, y_i (adaptado de REBELO et al., 2014)

Recursos hídricos	x_i^a	Fontes de perigo (fontes fixas)	$Y_{i \text{ FFixas}}^a$	Fontes de perigo (fontes móveis)	$Y_{i \text{ FMóveis}}^a$
Vulnerabilidade à poluição	7	Substâncias perigosas	9	Substâncias perigosas	9
Captações de água subterrânea	9	Bacias de retenção (no sistema de armazenamento)	3	Quantidades transportadas	9
Linhas de água	9	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	3	---	---
Albufeiras	5	Sistemas de deteção de fugas	3	---	---
Zonas ameaçadas pelas cheias	9	Sistemas de alerta	3	---	---

^a Escala de Saaty (SAATY, 1980): Importância desprezável - 1; importância fraca - 3; Importância forte - 5; Importância muito forte - 7; Importância absoluta - 9; Níveis intermédios entre duas apreciações adjacentes - 2, 4, 6, ou 8 (AHLROTH et al., 2011, RAMANATHAN e RAMANATHAN, 2010).

$$f_{RH} = \frac{\sum x_i}{\sum (x_i + y_i)} \quad (6.1)$$

$$f_{FP} = \frac{\sum y_i}{\sum (x_i + y_i)} \quad (6.2)$$

Assim, para as fontes fixas, estima-se um fator de ponderação de 65 % para os recursos hídricos e um fator de 35 % para a fonte poluidora (fontes fixas). No caso das fontes móveis, a ponderação é ligeiramente diferente (68 % para os recursos hídricos e 32 % para a fonte de perigo), subsequente de só serem considerados dois parâmetros na escala específica de risco. Esta ponderação serve também como fator de compensação face aos graus de incerteza presentes e difíceis de quantificar à semelhança do previsto por alguns modelos de avaliação

britânicos, i.e., esta ponderação também traduz um fator de segurança que engloba as incertezas aleatórias associadas aos sistemas naturais e por conseguinte não passíveis de serem quantificadas (GORMLEY et al., 2011). Por outro lado, as incertezas e a variabilidade dos parâmetros presentes no processo de avaliação de risco deverão ser tidas em consideração de modo a suportarem a confiança nas decisões tomadas (HEISE e FÖRSTNER, 2007).

De um modo geral, a avaliação de risco baseia-se na análise química de substâncias específicas, por não existir nenhum método suficientemente desenvolvido que considere as interações entre as substâncias presentes em misturas complexas (BADERNA et al., 2011). Apesar do MARRH não incluir as interações entre poluentes, considera o risco cumulativo de todas as substâncias presentes numa determinada fonte de perigo com base na classificação de risco inerente às propriedades intrínsecas das próprias substâncias.

Os riscos parciais são obtidos a partir das seguintes equações:

$$R_{RH} = \frac{\sum r_{RH}}{r_{severo}} \times f_{RH} \quad (6.3)$$

$$R_{FP} = \frac{\sum r_{FP}}{r_{severo}} \times f_{FP} \quad (6.4)$$

sendo r_{RH} - Fator de risco associado aos recursos hídricos

r_{FP} - Fator de risco associado à fonte de perigo

r_{severo} - Valor máximo da escala de riscos parciais ($r_{severo} = 6$)




f_{RH} - Fator de ponderação para os recursos hídricos ($f_{RH} = 0,65$)

f_{FP} - Fator de ponderação para a fonte de perigo ($f_{FP} = 0,35$)

A partir da soma dos riscos parciais afetos aos recursos hídricos (R_{RH}) e à fonte de perigo (R_{FP}) obtém-se o risco global (R):

$$R = R_{RH} + R_{FP} \quad (6.5)$$

Resumindo, R pode variar entre um valor nulo e um valor máximo de cinco, para as fontes fixas, dado o número de parâmetros descritos na tabela 6.1 e a gama de valores da banda fixa considerada. A priorização do risco é efetuada com base nos resultados obtidos, através da expressão (6.5) numa escala qualitativa (GREAT BRITAIN, 2005, 1999), seguindo a seguinte correspondência:

Riscos Inaceitáveis	$R \geq 4$	
Riscos Intermédios	$2 \leq R < 4$	
Riscos Aceitáveis	$R < 2$	

No que concerne às fontes móveis, o cálculo do risco parcial inerente à fonte de perigo só depende das características das substâncias e das respetivas quantidades transportadas, pelo que o valor máximo para o risco global é 4,04 (risco inaceitável).

Uma vez identificado o grau de risco associado às unidades, o modelo propõe a definição de planos de gestão que permitam a redução, retenção, transferência ou eliminação do risco. Sempre que possível, os riscos deverão ser reduzidos para o mais baixo valor razoavelmente possível (GREAT BRITAIN, 2005, 1999), através da implementação de barreiras e procedimentos de segurança.

Sempre que se justifique, o plano deverá definir diretrizes para a retenção de riscos (assunção da cobertura dos custos em caso de danos) ou transferência de riscos (transposição do risco para apólices de seguro ou garantias financeiras para cobertura de danos, em caso de acidente). Sempre que se verifiquem situações críticas de riscos inaceitáveis, em que as medidas de redução, retenção ou transferência não sejam passíveis de serem aceites, o risco deverá ser eliminado.

Os planos de gestão devem ainda incluir a definição de planos de monitorização ao nível dos equipamentos e procedimentos de segurança para fazer face a situações de avaria ou acidente, bem como ao nível dos recursos hídricos, sempre que se justifique.

3ª Fase: Seguimento

A terceira fase do modelo continua a corresponder à gestão do risco, prevendo uma fase de seguimento, onde se pretende a definição de um programa de ação para os recursos hídricos afetados ou passíveis de virem a ser afetados em caso de acidente, com diferentes níveis de atuação e alerta. De acordo com o modelo, os resultados desta fase serão utilizados para nova avaliação de risco, num processo iterativo, para análise das opções tomadas. Esta fase contempla a análise dos resultados do processo de minimização dos riscos para avaliação das opções tomadas e verificação dos novos cenários de risco face às mesmas, e dos dados de monitorização, com adaptação dos respetivos planos, sempre que se justifique.

Esta fase torna-se muito útil para a determinação do nível de recuperação pretendida no curto, médio e longo prazo (SANSCARTIER et al., 2010), devendo, se necessário, ser definidos critérios de recuperação, e.g., limpeza de zonas afetadas, remediação de solos e ou descontaminação de águas subterrâneas. Os resultados da avaliação de risco, em particular os

da última fase deverão conduzir às melhores opções, quer a nível local quer ao nível da bacia hidrográfica (HEISE e FÖRSTNER, 2007).

Com vista a avaliar o risco associado à cloração de águas residuais, procedeu-se à aplicação do MARRH a duas situações distintas, nomeadamente, a avaliação do risco associado à prática da reutilização de águas residuais tratadas para irrigação de campos de golfe e à avaliação do risco associado ao armazenamento de produtos clorados dentro das ETAR.

6.3 Cálculo do risco associado ao uso de produtos de desinfeção

6.3.1 Avaliação do risco associado à prática da reutilização

Os recursos hídricos (superficiais e subterrâneos) presentes numa dada área, atendendo às suas características e vulnerabilidades, contêm um determinado risco inerente ao facto de poderem ser afetados em caso de acidente ou más práticas no manuseamento de substâncias perigosas ou de produtos contendo este tipo de poluentes (fontes de perigo).

As águas residuais tratadas destinadas à rega terão de cumprir determinadas normas de qualidade em termos microbiológicos (MONTE e ALBUQUERQUE, 2010, PORTUGAL, 1998, WATSON et al., 2012) de modo a não colocar em risco a saúde pública. Por forma a prevenir a reinfeção dos efluentes ao longo dos sistemas de rega, estes são geralmente sujeitos a tratamentos de afinação para garantir a existência de um nível de desinfetante residual (ESPIGARES et al., 2013, ZHANG et al., 2013). Considerando a formação de SPD, as águas residuais sujeitas a cloração podem por conseguinte constituir uma fonte de perigo para o meio hídrico. Para avaliar este tipo de risco (risco parcial relativo à possibilidade dos recursos hídricos serem afetados por determinada fonte de perigo), procedeu-se à aplicação do MARRH a dois golfe situados na região do Algarve (tabelas 6.5 e figuras 6.4 e 6.5), designadamente, a um campo (Golfe A) que promove a rega com águas residuais tratadas em complemento com outras origens (águas subterrâneas)⁵⁷ e a outro campo (Golfe B) onde esta prática está prevista (MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2006).

Tabela 6.5: Campos de golfe avaliados

Campo	N.º de Buracos	Área do Campo	Área regada	Concelho/Freguesia
Golfe A	18	446710 m ²	425472 m ²	Loulé/Almancil
Golfe B	2x18	716059 m ² 674640 m ²	236014 m ² 282951 m ²	Silves/Alcantarilha

⁵⁷ Informação cedida pela APA-ARH Algarve.



Figura 6.4: Implantação do campo de Golfe A (Fonte: APA-ARH Algarve)

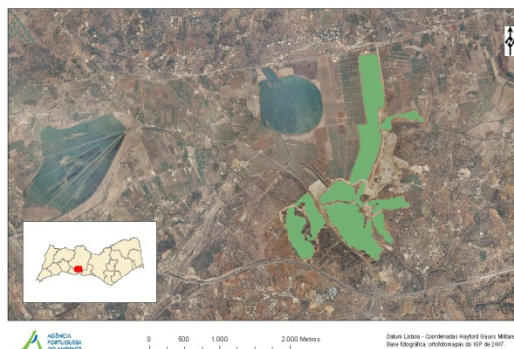


Figura 6.5: Implantação do campo de Golfe B (Fonte: APA-ARH Algarve)

Pela aplicação do exposto na figura 6.1, conjugada com as escalas de risco descritas, determina-se o fator de risco associado a cada parâmetro referente aos recursos hídricos. A aplicação da equação 6.3 possibilita o cômputo dos respetivos riscos parciais (tabela 6.6).

Tabela 6.6: Risco parcial associado a práticas de reutilização (recursos hídricos)

Fatores de Risco	Risco Parcial			
	Campo de Golfe A (r_{RH})	Observações	Campo de Golfe B (r_{RH})	Observações
Vulnerabilidade à Poluição (NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)	4	Vulnerabilidade média a alta	4	Vulnerabilidade média a alta
Captações de Água Subterrânea ^a	6	Existência de captações para rega do campo, na área do mesmo	6	Existência de captações para rega do campo, na área do mesmo
Linhas de Água ^a	6	Atravessamento do campo por um ou mais cursos de água	6	Atravessamento do campo por um ou mais cursos de água
Albufeiras ^a	0	Não existem albufeiras e/ou barragens na área do golfe, nem a jusante do mesmo	0	Não existem albufeiras e/ou barragens na área do golfe, nem a jusante do mesmo
Zonas Ameaçadas Pelas Cheias (ZAC) ^a	6	Parte de área do campo delimitada como ZAC	6	Parte de área do campo delimitada como ZAC
$R_{\text{Recursos Hídricos}}^b$	2,4		2,4	

^a Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

^b Cálculo efetuado através da equação 6.3.

O risco parcial associado à fonte de perigo em causa (águas residuais cloradas) não foi determinado uma vez que não se trata de substâncias “puras” ou soluções concentradas. Não obstante, se se utilizarem concentrações muito elevadas de cloro poderão formar-se concentrações significativas de CHCl_3 , e.g., como observado no ensaio efetuado na ARA com

uma dosagem de $5,0 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$ (capítulo 3), que revelou um teor máximo de CHCl_3 na ordem de miligramas por litro, muito acima da NQA ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$).

Ambos os golfs apresentam um risco parcial para os recursos hídricos de nível intermédio, pelo que deverão ser adotadas medidas para garantir a redução do risco para um nível aceitável, designadamente, por se tratar de zonas com alguma vulnerabilidade hidrogeológica (figura 6.6). Assim, deverão ser adotadas boas práticas, e.g., ao nível do controlo das técnicas de desinfecção para minimização da formação de SPD de modo a não se comprometer a qualidade da água.

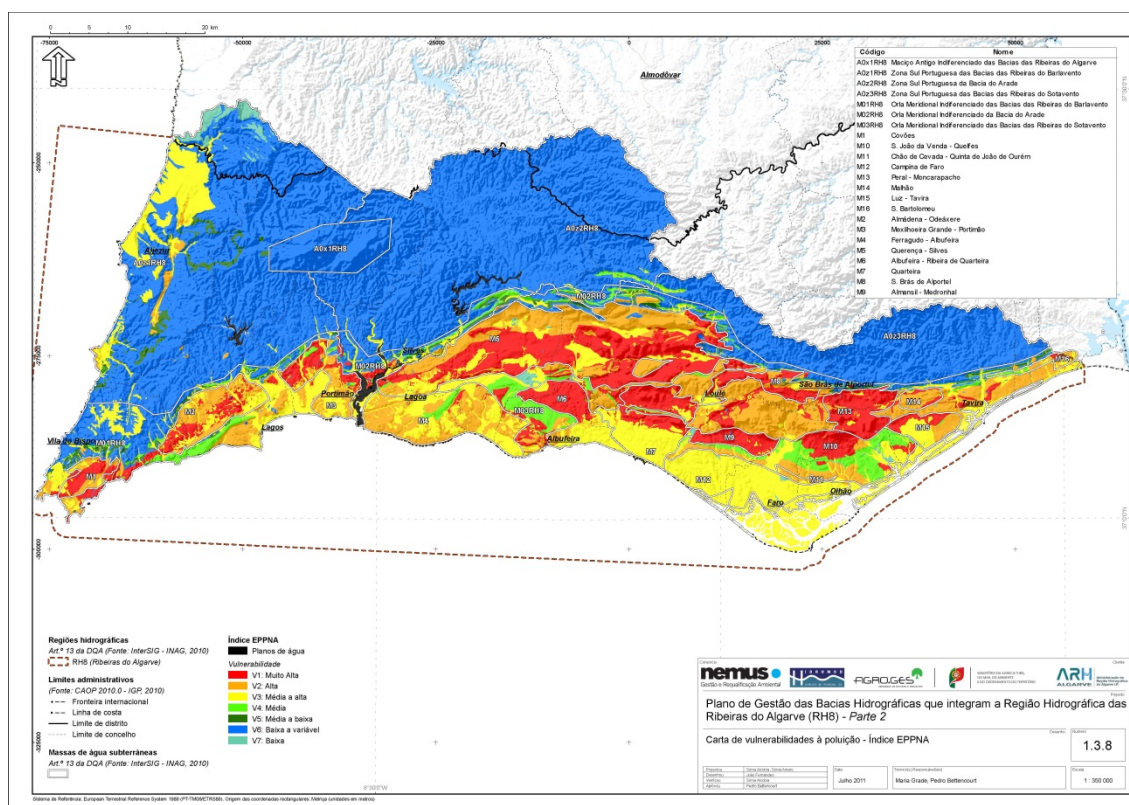


Figura 6.6: Carta de vulnerabilidade à poluição (in NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)

6.3.2 Avaliação do risco associado ao armazenamento de NaOCl para cloração em ETAR

Numa estação de tratamento de águas residuais com desinfecção por cloração ocorre a armazenagem e manuseamento de substâncias químicas, como é o caso dos produtos clorados, estando associado a estas práticas um determinado nível de risco.

No presente estudo efetuou-se o cálculo do risco (tabelas 6.7 a 6.10) associado à presença de sistemas de armazenagem da *solução comercial de hipoclorito* (vulgarmente utilizada para procedimentos de desinfecção) em quatro ETAR (figuras 6.7 a 6.10), considerando a infraestrutura de tratamento e respetiva rejeição, para as quais se dispõe de dados reais de formação de triclorometano (ver tabela 4.20). Para efeitos do cálculo do risco associado à

fonte de perigo⁵⁸ foi considerada a existência de um tanque de armazenamento de NaOCl, sem qualquer sistema de redundâncias para fazer face a situações de acidente, i.e., pretendeu-se avaliar a situação mais desfavorável.

Tabela 6.7: ETAR J - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl

Recursos Hídricos			Fonte de Perigo		
Fatores de risco	Classificação (r _{RH})	Observações	Fatores de risco	Classificação (r _{FP})	Observações
Vulnerabilidade à Poluição (NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)	2	Vulnerabilidade média a baixa	Substâncias perigosas	0	O NaOCl não está identificado na lista de substâncias perigosas para a água
Captações de Água Subterrânea ^a	4	Captação pública entre 500 e 1000 m	Bacias de retenção	6	Ausente
Linhas de Água ^a	6	Rejeição em linha de água	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	6	Ausente
Albufeiras ^a	0	Não existem albufeiras e/ou barragens a jusante da rejeição	Sistemas de deteção de fugas	6	Ausente
Zonas Ameaçadas Pelas Cheias (ZAC) ^a	0	A ETAR não interseta ZAC; Não existem ZAC a jusante da rejeição	Sistemas de alerta (alarmes)	6	Ausente
R _{RH} ^b	1,3		R _{FP} ^c	1,4	
R ^d				2,7	

^a Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

^b Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.3.

^c Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.4.

^d Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.5.



Figura 6.7: ETAR J (Fonte: Bing Maps)

⁵⁸ Considera-se como fonte de perigo a rejeição da ETAR e o sistema de armazenamento como parte da infraestrutura de tratamento.

Tabela 6.8: ETAR K - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl

Recursos Hídricos			Fonte de Perigo		
Fatores de risco	Classificação (r_{RH})	Observações	Fatores de risco	Classificação (r_{FP})	Observações
Vulnerabilidade à Poluição (NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)	4	Vulnerabilidade média a alta	Substâncias perigosas	0	O NaOCl não está identificado na lista de substâncias perigosas para a água
Captações de Água Subterrânea ^a	0	Sem captações a menos de 500 m	Bacias de retenção	6	Ausente
Linhas de Água ^a	6	Rejeição em linha de água	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	6	Ausente
Albufeiras ^a	0	Não existem albufeiras e/ou barragens a jusante da rejeição	Sistemas de deteção de fugas	6	Ausente
Zonas Ameaçadas Pelas Cheias (ZAC) ^a	6	ETAR/rejeição em ZAC	Sistemas de alerta (alarmes)	6	Ausente
R_{RH} ^b	1,7		R_{FP} ^c	1,4	
R^d			3,1		

^a Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

^b Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.3.

^c Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.4.

^d Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.5.



Figura 6.8: ETAR K (Fonte: Google earth)

Tabela 6.9: ETAR L - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl

Recursos Hídricos			Fonte de Perigo		
Fatores de risco	Classificação (r_{RH})	Observações	Fatores de risco	Classificação (r_{FP})	Observações
Vulnerabilidade à Poluição (NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)	4	Vulnerabilidade média a alta	Substâncias perigosas	0	O NaOCl não está identificado na lista de substâncias perigosas para a água
Captações de Água Subterrânea ^a	4	Captação particular (a menos de 300 m)	Bacias de retenção	6	Ausente
Linhas de Água ^a	6	Rejeição em linha de água	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	6	Ausente
Albufeiras ^a	0	Não existem albufeiras e/ou barragens a jusante da rejeição	Sistemas de deteção de fugas	6	Ausente
Zonas Ameaçadas Pelas Cheias (ZAC) ^a	6	ETAR/rejeição em ZAC	Sistemas de alerta (alarmes)	6	Ausente
R_{RH} ^b	2,2		R_{FP} ^c	1,4	
R^d			3,6		

^a Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

^b Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.3.

^c Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.4.

^d Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.5.



Figura 6.9: ETAR L (Fonte: Google earth)

Tabela 6.10: ETAR M - Risco global associado ao armazenamento local de NaOCl

Recursos Hídricos			Fonte de Perigo		
Fatores de risco	Classificação (r_{RH})	Observações	Fatores de risco	Classificação (r_{FP})	Observações
Vulnerabilidade à Poluição (NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, 2012)	4	Vulnerabilidade média a alta	Substâncias perigosas	0	O NaOCl não está identificado na lista de substâncias perigosas para a água
Captações de Água Subterrânea ^a	6	Captação pública (entre 300 e 500 m)	Bacias de retenção	6	Ausente
Linhas de Água ^a	6	Rejeição em linha de água	Sistemas de retenção (nas redes de águas pluviais)	6	Ausente
Albufeiras ^a	0	Não existem albufeiras e/ou barragens a jusante da rejeição	Sistemas de deteção de fugas	6	Ausente
Zonas Ameaçadas Pelas Cheias (ZAC) ^a	6	ETAR/rejeição em ZAC	Sistemas de alerta (alarmes)	6	Ausente
R_{RH}^b	2,4		R_{FP}^c	1,4	
R^d			3,8		

^a Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

^b Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.3.

^c Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.4.

^d Cálculo efetuado de acordo com a equação 6.5.



Figura 6.10: ETAR M (Fonte: Google earth)

A observação dos resultados obtidos revela um nível de risco intermédio, o qual tende a aumentar com a vulnerabilidade hidrogeológica do local, pelo que na autorização de desinfecção com recurso a produtos clorados, deverá ter-se em conta a localização do sistema de tratamento, de modo a serem definidas medidas de minimização para manter o nível de risco para o meio hídrico o mais baixo possível.

Refira-se que, em contacto com o solo, o NaOCl tende a reagir com a MON presente, formando THM e outros SPD, conforme comprovado no estudo realizado por Jackman e Hughes, onde valores entre 12 e 2450 $\mu\text{g L}^{-1}$ de CHCl_3 foram detetados em eluatos de solos tratados com uma lixívia comercial diluída⁵⁹ (JACKMAN e HUGHES, 2010). Esta situação torna-se mais premente nos sistemas que descarregam em pequenas linhas de água, com regime torrencial⁶⁰, tendo em conta que poderão ocorrer fenómenos de infiltração, lixiviação e/ou percolação de SPD para a matriz subterrânea, à semelhança do que poderá acontecer durante a irrigação de áreas verdes ou agrícolas com águas residuais cloradas. Segundo Carter et al. (CARTER et al., 2012), a presença de THM nas águas subterrâneas poderá essencialmente dever-se à difusão da desinfecção por cloragem, podendo também ser indicativo da eventual existência de outro tipo de SPD (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

A avaliação dos casos selecionados permite avaliar a aplicação do MARRH, baseado em avaliação estratégica e análise cartográfica, de uma forma expedita para a perceção do risco para os recursos hídricos, associado à utilização da desinfecção por cloragem.

A utilização de SIG apresenta-se como uma vantagem na medida em que permite integrar uma grande quantidade de informação proveniente de diversas fontes, através de procedimentos para armazenar e manipular dados georreferenciados, produzindo resultados acessíveis e de fácil leitura (TRISTÁN et al., 2000).

Em síntese, o uso deste tipo de ferramentas na análise de dados relativos a fontes de poluição química para água (e.g., o uso de efluentes sujeitos a cloragem), constitui uma importante mais-valia para dar cumprimento às medidas necessárias à gestão sustentável dos recursos hídricos (MAHOQUE, 2012).

⁵⁹ Diluição entre 1:1000, 1:100 e 1:10 obtidas a partir de uma lixívia comercial com concentração de 6 % em NaOCl.

⁶⁰ Linhas de água intermitentes com caudais nulos ou muito reduzidos durante uma parte do ano, correspondente ao período de estiagem.

Capítulo 7

Conclusões

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar a formação de triclorometano durante a desinfecção de águas residuais. Para o efeito foram simuladas laboratorialmente águas residuais comparáveis a efluentes urbanos tratados, destinados à reutilização para rega de espaços verdes, e.g., campos de golfe.

Com base em dados da literatura (PROCHASKA e ZOUBOULIS, 2003) e por comparação com valores reais de ETAR urbanas sitas na região do Algarve⁶¹ foram estudadas onze hipóteses de formulação de água residual artificial, tendo-se optado pela formulação que melhor satisfazia os requisitos propostos em termos de caracterização qualitativa. Para verificação da existência de precursores de triclorometano foi efetuado um primeiro ensaio de cloração que comprovou a formação desta substância. Neste ensaio também se confirmou a ausência de formação de outros THM, designadamente compostos organobromados, uma vez que as águas residuais não eram passíveis de conter ião brometo.

A avaliação da carência de cloro foi efetuada através de ensaios de curvas de *breakpoint* (ao fim de 60 e 180 min) e por determinação direta da carência. Os resultados permitiram observar que cada tempo de contacto produziu uma curva distinta e ao fim de 60 minutos foi obtido o menor teor de cloro residual ($0,003 \text{ mg mL}^{-1}$), o que poderá evidenciar uma maior reatividade entre o cloro e o azoto amoniacal a este tempo de reação. A determinação direta da carência de cloro revelou que a partir de 60 minutos não foram necessárias doses adicionais de desinfetante para reagir com a matéria orgânica azotada. O resultado obtido para este parâmetro, cerca de $0,18 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$, é similar aos valores observados por outros autores (aproximadamente $0,17 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$) em estudos efetuados com efluentes reais (ESPIGARES et al., 2013).

Os ensaios de cloração de amostras de águas residuais artificiais permitiram comprovar a formação de triclorometano, a qual variou quer em função do teor de cloro adicionado, quer em função do tempo de reação. A partir de 60 minutos de reação, a formação de triclorometano foi mais expressiva e os resultados mais erráticos, indiciando a presença de um maior teor de precursores de trihalometanos. A ligação entre este comportamento reacional e os resultados obtidos nos ensaios de *breakpoint* e de carência de cloro demonstram que o teor de triclorometano tende a aumentar após o *breakpoint*. Por outro lado, os ensaios de cloração das águas residuais artificiais também revelaram que a

⁶¹ Dados cedidos pela APA-ARH Algarve.

concentração de CHCl_3 tende a aumentar com o incremento da dosagem de desinfetante. Os valores de CHCl_3 variaram entre $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$, para o menor tempo de reação (1 min) no ensaio de menor dosagem de cloro, e $2200 \mu\text{g L}^{-1}$, no ensaio de maior dosagem de desinfetante, para o maior tempo de reação (330 min).

Estes factos, concordantes com os estudos levados a cabo por outros autores (ESPIGARES et al., 2013, YANG et al., 2013, ZHANG et al., 2013), poderão indicar a transformação de substâncias facilmente oxidáveis em compostos hidrofóbicos, os quais apresentam uma grande tendência para formar trihalometanos, por apresentarem maior conteúdo aromático.

Com o aumento do teor de cloro adicionado observou-se uma subida dos valores da UVA_{254} e do COD, o que pode ser justificado pela oxidação de matéria particulada e macromoléculas.

No presente trabalho foi também possível observar que o conteúdo de COD nas frações amostradas aumentou com o teor de cloro adicionado e este aumento apresentou uma relação linear, a partir dos 120 minutos de reação com o teor de cloro consumido, revelando a hipótese de oxidação de substâncias húmicas ou outras macromoléculas a compostos hidrofóbicos. Este incremento de precursores de THM é, também, compatível com a variação de concentração de CHCl_3 que se observou com a variação da dosagem de cloro.

Esta relação, entre o COD e o possível incremento de precursores de THM, bem como a inobservância de correlação entre a SUVA das amostras prévias à cloragem e o teor de triclorometano formado são concordantes com o verificado por outros autores (XUE et al., 2008).

Com os resultados dos vários ensaios procedeu-se ao desenvolvimento de um modelo de formação de triclorometano, para aplicar a águas residuais tratadas sujeitas a cloragem. Através do programa informático *IBM SPSS Statistics version 20* (IBM, 2011b) desenvolveu-se uma regressão linear múltipla, tendo-se observado que a formação de CHCl_3 depende da dosagem de cloro e do tempo de reação.

Foram estudadas várias hipóteses de correlação e as equações que traduziram melhores resultados derivaram da aplicação de transformação de variáveis, com exclusão de valores extremos (*outliers*). Esta exclusão é justificada pelo facto de se pretender modelar a formação de CHCl_3 para a fase terminal da reação.

Foi assim possível obter um modelo de formação de CHCl_3 com duas variantes: A var. BkP ajustada a técnicas de desinfecção de *breakpoint* (adição de cloro abaixo da carência total) e a var. SC adaptada às técnicas por supercloragem (adição de cloro em excesso). Ambas as variantes do modelo apresentaram correlação muito fortes, i.e., acima de 0,8, designadamente obtiveram-se coeficientes de correlação ajustados de 0,823 (var. BkP) e de

0,907 (var. SC). As mesmas foram validadas mediante inferência estatística através de testes de hipóteses.

As duas variantes do modelo revelaram um ajuste razoável aos resultados experimentais, tendo a var. BkP produzido um melhor ajuste nas menores dosagens de cloro (ensaios 1 e 2) enquanto a var. SC se adequou mais aos ensaios com maior teor de cloro adicionado (ensaios 4 e 5), conforme expectado. Também esta variante pareceu adequar-se melhor ao ensaio 3, cujo teor de desinfetante se situou dentro da ordem de grandeza da carência de cloro, não obstante, durante os primeiros 60 minutos de reação, a var. BkP parece ter tido um ajuste mais razoável.

O modelo desenvolvido foi aplicado a dados reais de quatro ETAR, sitas na região do Algarve, e aos dados do estudo de Espigares et al. (ESPIGARES et al., 2013). A comparação entre os dados previstos e os resultados obtidos demonstrou a obtenção de valores muito próximos, dentro da mesma ordem de grandeza. Conclui-se assim, que através do presente estudo foi possível desenvolver algoritmos, os quais mediante interpretação dos dados laboratoriais referentes a águas residuais artificiais, expressam de forma razoável a formação de triclorometano em águas residuais reais, validando de alguma forma o modelo desenvolvido no presente trabalho.

Com vista à definição de medidas de controlo na fonte de emissão, desenvolveu-se uma metodologia para definição de Valores Limite de Emissão (VLE) ajustados às descargas, para aplicação nas rejeições diretas para os cursos de água e para a reutilização para fins de irrigação. A metodologia desenvolvida baseou-se numa abordagem combinada entre o poluente (triclorometano) e as respetivas propriedades, nomeadamente o tempo de semivida (substância persistente), as características da rejeição (concentrações, caudais), as características do meio recetor e a diluição das águas residuais neste, em função da distância ao ponto de descarga (conceito de zona de mistura). Esta última parte foi realizada através da definição de "condições fronteira" com recurso a modelação matemática, através da aplicação informática *Discharge Test (RIJKS WATERSTAAT e DELTARES, 2011)*, de modo a garantir que as rejeições não coloquem em risco o cumprimento das normas de qualidade ambiental estabelecidas em diplomas comunitários para o meio hídrico.

Este trabalho foi aplicado a duas ETAR urbanas, situadas na região do Algarve, tendo sido definidos valores limite de emissão em termos de médias anuais (33 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) e em termos de concentrações máximas diárias (2,6 e 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Uma vez que a observância dos VLE deverá ser em função do ano hidrológico, o valor correspondente ao valor médio anual deverá ser cumprido durante o período húmido, não devendo no período seco ser ultrapassada a CMD.

Todos os VLE determinados situam-se acima da NQA estabelecida para o CHCl_3 ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, para as águas de superfície). Em termos de CMD os valores são muito próximos da NQA, o que determina a necessidade de redução dos caudais clorados a rejeitar, em particular para linhas de água intermitentes nos períodos de menor pluviosidade que são frequentes no Algarve. Esta redução pode ser conseguida através da promoção de práticas de reutilização.

Na aplicação da metodologia para a definição de VLE, para as frações de águas residuais a reutilizar, propôs-se a aplicação da razão VLE/NQA igual a 10 (i.e., $\text{VLE}=25 \mu\text{g L}^{-1}$) e validou-se esta hipótese através da definição das condições de cloragem (dosagem de cloro e tempo de contacto) a aplicar às águas residuais tratadas com recurso ao modelo (var. BkP e var. SC). Os resultados obtidos permitem concluir que as dosagens a aplicar deverão situar-se entre $0,03$ e $0,05 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Cl}_2$, de modo a garantir valores de CHCl_3 inferiores a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ nas águas residuais destinadas à rega, mesmo com tempos de contacto mais longos. Deste modo, deverão ser preferencialmente utilizadas técnicas de cloragem de *breakpoint* e a dosagem de cloro deverá situar-se entre $1/6$ a $1/4$ do total da carência de cloro. A conjugação desta conclusão com o proposto por outros autores (ESPIGARES et al., 2013), que definiram uma razão aproximada de $1/3$ com sendo necessária para a inativação bacteriana, evidencia que a aplicação de dosagens de cloro abaixo da respetiva carência será suficiente para garantir a desinfecção e minimizar a formação de CHCl_3 . Assim, a determinação prévia da carência de cloro será determinante no desenho de um sistema de desinfecção de águas residuais.

Com o propósito de uma melhor aplicação das técnicas de cloragem, procedeu-se ainda à avaliação de risco para os recursos hídricos associada à prática da desinfecção, possível de ocorrer na região algarvia:

- Em dois campos de golfe (um onde existe utilização de águas residuais tratadas em complemento com águas subterrâneas e outro onde a prática está prevista de acordo com o processo de Avaliação de Impacte Ambiental);
- Em quatro ETAR, considerando o armazenamento de hipoclorito de sódio para a desinfecção dos efluentes.

Os resultados obtidos revelam a existência de um nível de risco intermédio (acima do nível aceitável), para as seis situações consideradas, por se tratar de zonas com alguma vulnerabilidade hidrogeológica, comprovando a necessidade de controlo das técnicas de cloragem. Neste sentido, o desenvolvimento de modelos de formação de triclorometano apresenta-se como uma mais-valia na gestão da utilização e rejeição de águas residuais tratadas.

A avaliação dos casos selecionados permitiu constatar a aplicabilidade do MARRH de uma forma expedita para a análise do risco para os recursos hídricos, associado à utilização da desinfecção por cloragem. Contudo, a aplicação deste modelo conceptual com recurso a

Sistemas de Informação Geográfica (SIG) implica a necessidade de se dispor de informação fidedigna associada a este sistema, nomeadamente ao nível das utilizações dos recursos hídricos. Este tipo de análise permite definir atempadamente e com o menor nível de risco possível, as melhores zonas para a prática da reutilização e a seleção de locais (e respetivas medidas de proteção) para armazenamento de produtos clorados destinados à desinfecção.

No âmbito da aplicação da Diretiva-Quadro da Água e da necessidade de aplicação de programas de medidas com vista à manutenção do bom estado da água, o trabalho desenvolvido ao longo do presente estudo poderá apresentar-se como uma ferramenta útil para a gestão da desinfecção por cloragem, designadamente para afinação de efluentes tratados a um nível mais avançado que secundário, uma vez que:

- O modelo de formação desenvolvido permite a determinação de dosagens de cloro, de modo a não colocar em risco o cumprimento de valores limite de emissão, em águas residuais destinadas à rega;
- A utilização de metodologias de avaliação de risco permitem controlar a técnica de modo a não comprometer os objetivos de qualidade dos recursos hídricos.

O modelo de formação de triclorometano permite ainda a determinação de valores limite de emissão a aplicar a rejeições de efluentes clorados para as linhas de água, o que poderá revelar-se bastante útil na implementação do comércio de emissões, conforme sugerido na literatura (MACKENZIE et al., 2008, SUN et al., 2010) e previsto na legislação nacional referente ao regime de utilização dos recursos hídricos (PORTUGAL, 2007b). Este tipo de práticas de gestão poderá contribuir para o desenvolvimento económico sustentável ao nível das bacias hidrográficas.

Atendendo a que a reação de formação de trihalometanos é complexa e dependente das características das matrizes aquosas (especificidades da matéria orgânica natural) considera-se que futuramente as metodologias desenvolvidas (modelos de formação de triclorometano, definição de VLE e avaliação de risco) deverão ser aprofundadas considerando:

- Águas residuais urbanas tratadas reais, destinadas à rejeição direta em meio hídrico ou à reutilização direta;
- Misturas de águas residuais urbanas tratadas reais com águas de lagos de enquadramento paisagístico (frações reutilizadas nos campos de golfe).

Outros contributos importantes para futuros estudos são a avaliação da formação de:

- Restantes trihalometanos, designadamente os compostos bromados, e a influência da presença de compostos azotados, em particular nas misturas de águas destinadas à reutilização;

- Outro tipo de subprodutos de desinfecção, distintos dos trihalometanos, e respectivo estudo da aplicação de valores limite de emissão e de avaliação de risco para os recursos hídricos;
- Trihalometanos na presença e ausência de ar durante a reação, para otimização das técnicas de desinfecção nos sistemas de tratamento de águas residuais, i.e., em atmosferas fechadas (e.g., cloração em tubagem em carga, i.e., sem ar) ou em sistemas ao ar livre (e.g., tanques abertos).

Referências Bibliográficas

ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; GIACOMINO, A.; MENTASTI, E. - The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review: Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 688, n.º 2 (2011), p. 104-121.

ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ROLDAN, G. - Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Res.* Vol. 44, n.º 14 (2010), p. 4158-4170.

AHLROTH, S.; NILSSON, M.; FINNVEDEN, G.; HJELM, O.; HOCHSCHORNER, E. - Weighting and valuation in selected environmental systems analysis tools - Suggestions for further developments. *J. Clean. Prod.* Vol. 19, n.º 2-3 (2011), p. 145-156.

AIZENBERG-GERSHTEIN, Y.; VAIZEL-OHAYON, D.; HALPERN, M. - Structure of bacterial communities in diverse freshwater habitats. *Can. J. Microbiol.* Vol. 58, n.º 3 (2012), p. 326-35.

AL-SHAMMA'A, A. I.; PANDITHAS, I.; LUCAS, J. - Low-pressure microwave plasma ultraviolet lamp for water purification and ozone applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 34, n.º 18 (2001), p. 2775-2781.

ALKHATIB, E.; PETERS, R. - Wet weather impact on trihalomethane formation potential in tributaries to drinking water reservoirs. *Environ. Monit. Assess.* Vol. 139, n.º 1-3 (2008), p. 173-181.

ALMASRI, M. N.; KALUARACHCHI, J. J. - Multi-criteria decision analysis for the optimal management of nitrate contamination of aquifers. *J. Environ. Manage.* Vol. 74, n.º 4 (2005), p. 365-381.

ALONSO, E.; SANTOS, A.; RIESCO, P. - Micro-organism re-growth in wastewater disinfected by UV radiation and ozone: A micro-biological study. *Environ. Technol.* Vol. 25, n.º 4 (2004), p. 433-441.

ALPENDURADA, M. F. - Solid-phase microextraction: A promising technique for sample preparation in environmental analysis. *J. Chromatogr. A.* Vol. 889, n.º 1-2 (2000), p. 3-14.

AMY, G. L.; CHADIK, P. A.; KING, P. H.; COOPER, W. J. - Chlorine utilization during trihalomethane formation in the presence of ammonia and bromide. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 18, n.º 10 (1984), p. 781-786.

ANDERSON, J. - The environmental benefits of water recycling and reuse. *Water Supply*. Vol. 3, n.º 4 (2003), p. 1-10.

ARANA, I.; SANTORUM, P.; MUELA, A.; BARCINA, I. - Effect of disinfection upon dissolved organic carbon (DOC) in wastewater: bacterial bioassays. *Lett. Appl. Microbiol.* Vol. 31, n.º 2 (2000), p. 157-162.

ASANO, T. - *Water reuse: Issues, technologies, and applications*. 1st ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2007.

ASHBOLT, N. J. - Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions. *Toxicol.* Vol. 198, n.º 1-3 (2004), p. 229-238.

ASHBOLT, N. J.; GRABOW, W. O. K.; SNOZZI, M. - Indicators of microbial water quality. In FEWTRELL, L.; BARTRAM, J. - *Water quality: Guidelines, standards and health*. Geneva: World Health Organization, 2001. p. 289-316.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P. - Applicability of the compound independent calibration method for the chromatographic quantitation of trihalomethanes with atomic emission detection. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 9, n.º 1 (1998), p. 43-46.

AWWA - *Water chlorination/chloramination practices and principles*. 2nd ed. Denver, CO: American Water Works Association, 2006.

BADERNA, D.; MAGGIONI, S.; BORIANI, E.; GEMMA, S.; MOLTENI, M.; LOMBARDO, A.; COLOMBO, A.; BORDONALI, S.; ROTELLA, G.; LODI, M.; BENFENATI, E. - A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: Chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environ. Res.* Vol. 111, n.º 4 (2011), p. 603-613.

BARKER, S. F.; PACKER, M.; SCALES, P. J.; GRAY, S.; SNAPE, I.; HAMILTON, A. J. - Pathogen reduction requirements for direct potable reuse in Antarctica: Evaluating human health risks in small communities. *Sci. Total Environ.* Vol. 461-462 (2013), p. 723-733.

BARTRAM, J.; BALLANCE, R.; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME; WORLD HEALTH ORGANIZATION - *Water quality monitoring: A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. 1st ed. London: E & FN Spon, 1996.

BERG, G. - *Indicators of viruses in water and food*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1978.

BITTON, G. - *Wastewater microbiology*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley-Liss, 2005.

BIXIO, D.; THOEYE, C.; DE KONING, J.; JOKSIMOVIC, D.; SAVIC, D.; WINTGENS, T.; MELIN, T. - Wastewater reuse in Europe. *Desalination*. Vol. 187, n.º 1-3 (2006), p. 89-101.

BIXIO, D.; THOEYE, C.; WINTGENS, T.; RAVAZZINI, A.; MISKA, V.; MUSTON, M.; CHIKUREL, H.; AHARONI, A.; JOKSIMOVIC, D.; MELIN, T. - Water reclamation and reuse: Implementation and management issues. *Desalination*. Vol. 218, n.º 1-3 (2008), p. 13-23.

BLACK & VEATCH - *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 5th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.

BLANCH, A. R.; JOFRE, J. - Emerging pathogens in wastewaters. In BARCELÓ, D. - *Emerging organic pollution in waste waters and Sludge*, Vol. 1. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2004. Vol. 5, p. 141-163.

BOLFARINE, H.; SANDOVAL, M. C. - *Introdução à inferência estatística* São Paulo: Sociedade Brasileira de Matemática, 2001.

BOURGIN, M.; GERVAIS, G.; BICHON, E.; ANTIGNAC, J. P.; MONTEAU, F.; LEROY, G.; BARRITAUD, L.; CHACHIGNON, M.; INGRAND, V.; ROCHE, P.; LE BIZEC, B. - Differential chemical profiling to identify ozonation by-products of estrone-sulfate and first characterization of estrogenicity in generated drinking water. *Water Res.* Vol. 47, n.º 11 (2013), p. 3791-802.

BRASIL - Resolução n.º 396, de 3 de abril de 2008. DOU - Seção 1. n.º 66, de 7 de abril (2008) p. 66-68.

CALGUA, B.; FUMIAN, T.; RUSIÑOL, M.; RODRIGUEZ-MANZANO, J.; MBAYED, V. A.; BOFILL-MAS, S.; MIAGOSTOVICH, M.; GIRONES, R. - Detection and quantification of classic and emerging viruses by skimmed-milk flocculation and PCR in river water from two geographical areas. *Water Res.* Vol. 47, n.º 8 (2013), p. 2797-2810.

CAMÕES, M. F. G. F. C. - *Quantificação da incerteza nas medições analíticas* [Em linha]. 2001. [Consult. 2010-07-04]. Versão em português do guia Eurochem/CITAC, traduzido e adaptado da 2ª edição. Disponível em WWW: <http://www.eurachem.fc.ul.pt/Guia_Eurachem_P.pdf>.

CARTER, J. M.; MORAN, M. J.; ZOGORSKI, J. S.; PRICE, C. V. - Factors associated with sources, transport, and fate of chloroform and three other trihalomethanes in untreated groundwater used for drinking water. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 46, n.º 15 (2012), p. 8189-8197.

CE - Diretiva 96/82/CE do Conselho, de 9 de Dezembro de 1996. JO. L 10 (1997) p. 13-33.

CE - Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000. JO. L 327 (2000) p. 1-73.

CE - Diretiva 2006/7/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Fevereiro de 2006. JO. L 64 (2006a) p. 37-51.

CE - Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008. JO. L 348 (2008) p. 84-97.

CE - Diretiva 2009/90/CE da Comissão, de 31 de Julho de 2009. JO. L 201 (2009) p. 36-38.

CE - Regulamento (CE) N.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Dezembro de 2006. JO. L136 (2006b) p. 3-280.

CEE - Directiva 91/271/CEE do Conselho, de 21 de Maio de 1991. JO. L 135 (1991) p. 40-52.

CHARROIS, J. W. A.; BOYD, J. M.; FROESE, K. L.; HRUDEY, S. E. - Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *J. Environ. Eng. Sci.* Vol. 6, n.º 1 (2007), p. 103-114.

CHEN, B.; NAM, S.; WESTERHOFF, P. K.; KRASNER, S. W.; AMY, G. - Fate of effluent organic matter and DBP precursors in an effluent-dominated river: A case study of wastewater impact on downstream water quality. *Water Res.* Vol. 43, n.º 6 (2009), p. 1755-1765.

CHEN, Z.; ZHAO, L.; LEE, K. - Environmental risk assessment of offshore produced water discharges using a hybrid fuzzy-stochastic modeling approach. *Environ. Model. Software.* Vol. 25, n.º 6 (2010), p. 782-792.

CHEREMISINOFF, N. P. - *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. 1st ed. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 2002.

CHO, D.; KONG, S.; OH, S. - Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.* Vol. 37, n.º 2 (2003), p. 402-408.

CHOW, A. T.; GUO, F.; GAO, S.; BREUER, R. S. - Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soils. *Chemosphere.* Vol. 62, n.º 10 (2006), p. 1636-1646.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; MCLELLAN, P. J. - Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Sci. Total Environ.* Vol. 407, n.º 14 (2009), p. 4189-4206.

COLOMBO, A. L.; JANINI, M.; SALOMÃO, R.; MEDEIROS, E. A. S.; WEY, S. B.; PIGNATARI, A. C. C. - Surveillance programs for detection and characterization of emergent pathogens and

antimicrobial resistance: Results from the division of infectious diseases, UNIFESP. An. Acad. Bras. Cienc. Vol. 81 (2009), p. 571-587.

COMISSÃO EUROPEIA - Orientações técnicas para a identificação das zonas de mistura. Bruxelas: Comissão Europeia, 2010. C(2010) 9369.

COROMINAS, L.; ACUÑA, V.; GINEBRED, A.; POCH, M. - Integration of freshwater environmental policies and wastewater treatment plant management. Sci. Total Environ. Vol. 445-446 (2013), p. 185-191.

COTTON, C.; PASSANTINO, L. - Regulations in the United States: Requirements and guidance for ultraviolet disinfection of drinking water. J. Environ. Eng. Sci. Vol. 4, n.º S1 (2005), p. S57-S63.

CRAVO, A.; LOPES, B.; SERAFIM, A.; COMPANY, R.; BARREIRA, L.; GOMES, T.; BEBIANNO, M. J. - A multibiomarker approach in *Mytilus galloprovincialis* to assess environmental quality. J. Environ. Monit. Vol. 11, n.º 9 (2009), p. 1673-1686.

CUNHA, A. C. D.; CUNHA, H. F. A.; BRASIL JÚNIOR, A. C. P.; DANIEL, L. A.; SCHULZ, H. E. - Qualidade microbiológica da água em rios de áreas urbanas e periurbanas no baixo Amazonas: O caso do Amapá. Eng. Sanit. Ambient. Vol. 9, n.º 4 (2004), p. 322-328.

DAGINNUS, K.; GOTTARDO, S.; PAYÁ-PÉREZ, A.; WHITEHOUSE, P.; WILKINSON, H.; ZALDÍVAR, J.-M. - A model-based prioritisation exercise for the European water framework directive. Int. J. Env. Res. Public Health. Vol. 8, n.º 2 (2011), p. 435-455.

DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S. J. - Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. 1ª ed. São Carlos, SP: PROSAB, 2001.

DAWADI, S.; AHMAD, S. - Evaluating the impact of demand-side management on water resources under changing climatic conditions and increasing population. J. Environ. Manage. Vol. 114 (2013), p. 261-275.

DEBORDE, M.; VON GUNTEN, U. - Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. Water Res. Vol. 42, n.º 1-2 (2008), p. 13-51.

DÉNIEL, F.; REY, P.; CHÉRIF, M.; GUILLOU, A.; TIRILLY, V. - Indigenous bacteria with antagonistic and plant-growth-promoting activities improve slow-filtration efficiency in soilless cultivation. Can. J. Microbiol. Vol. 50, n.º 7 (2004), p. 499-508.

DIALLO, A. A.; BRUGÈRE, H.; KÉROURÉDAN, M.; DUPOUY, V.; TOUTAIN, P.; BOUSQUET-MÉLOU, A.; OSWALD, E.; BIBBAL, D. - Persistence and prevalence of pathogenic and extended-spectrum beta-lactamase-producing *Escherichia coli* in municipal wastewater treatment plant receiving slaughterhouse wastewater. *Water Res.* Vol. 47, n.º 13 (2013), p. 4719-4729.

DONEKER, R. L.; JIRKA, G. H. - Boundary schematization in regulatory mixing zone analysis. *J. Water Resour. Plann. Manag.* Vol. 128, n.º 1 (2002), p. 46.

DUONG, H. A.; BERG, M.; HOANG, M. H.; PHAM, H. V.; GALLARD, H.; GIGER, W.; GUNTEN, U. V. - Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Res.* Vol. 37, n.º 13 (2003), p. 3242-3252.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H.; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

ECHA - Information on chemicals [Em linha]. Helsinki: European Chemicals Agency, 2013. [Consult. 2014-05-26]. Disponível em WWW: <<http://echa.europa.eu/information-on-chemicals>>.

EDWARDS, E. S.; ANDERSON, W. B.; ANDREWS, S. A.; HUCK, P. M. - Disinfection assessment in full-scale chlorine contact chambers. *J. Environ. Eng. Sci.* Vol. 1, n.º 5 (2002), p. 311-322.

ELIASSON, A.; RINALDI, F. M.; LINDE, N. - Multicriteria decision aid in supporting decisions related to groundwater protection. *Environ. Manage.* Vol. 32, n.º 5 (2003), p. 589-601.

ESPAÑA - Real Decreto n.º 1620/2007, de 7 de diciembre. BOE. n.º 294, de 8 de diciembre (2007) p. 50639-50661.

ESPIGARES, E.; MORENO, E.; FERNÁNDEZ-CREHUET, M.; JIMÉNEZ, E.; ESPIGARES, M. - Sustainable and effective control of trihalomethanes in the breakpoint chlorination of wastewater effluents. *Environ. Technol.* Vol. 34, n.º 2 (2013), p. 231-237.

EUROPEAN COMMISSION - Environmental quality standards (EQS), substance data sheet, priority substance No. 32, Trichloromethane, CAS-No. 67-66-3. Common implementation strategy for the water framework Directive [Em linha]. Brussels: European Commission, 2005. Final version. [Consult. 2013-09-09]. Disponível em WWW: <https://circabc.europa.eu/sd/d/f837ec5d-1d4e-4c70-9272-f46e4cd294a9/32_Trichloromethane_EQSdatasheet_310705.pdf>.

EUROPEAN COMMISSION - Technical background document on identification of mixing zones. Brussels: European Commission, 2010a.

EUROPEAN COMMISSION - Technical guidelines for the identification of mixing zones pursuant to article 4(4) of the Directive (2008/105/EC). Brussels: European Commission, 2010b. C(2010) 9369.

EUROPEAN COMMISSION; DELTARES - 1st Mixing zones guidelines workshop [Background documents]. 2011. Acessível em Joint Research Centre, Ispra, Italy.

EUROPEAN COMMUNITIES - Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework Directive. Common implementation strategy for the water framework Directive (2000/60/EC). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009. Guidance Document No. 19.

EUROPEAN COMMUNITIES - Technical guidance document on risk assessment, Part II. Ispra: European Chemicals Bureau, 2003. EUR 20418 EN/2.

FAIRMAN, R.; MEAD, C. D.; WILLIAMS, W. P.; EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. - Environmental risk assessment: Approaches, experiences and information sources. Copenhagen: European Environmental Agency, 1998.

FATTA-KASSINOS, D.; KALAVROUZOTIS, I. K.; KOUKOULAKIS, P. H.; VASQUEZ, M. I. - The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Sci. Total Environ.* Vol. 409, n.º 19 (2011), p. 3555-3563.

FIEBELKORN, A. P.; PERSON, B.; QUICK, R. E.; VINDIGNI, S. M.; JHUNG, M.; BOWEN, A.; RILEY, P. L. - Systematic review of behavior change research on point-of-use water treatment interventions in countries categorized as low- to medium-development on the human development index. *Soc. Sci. Med.* Vol. 75, n.º 4 (2012), p. 622-633.

FINCH, G. R.; BELOSEVIC, M. - Controlling *Giardia* spp. and *Cryptosporidium* spp. in drinking water by microbial reduction processes. *Can. J. Civ. Eng.* Vol. 28, n.º 1 (2001), p. 67-80.

FRANZBLAU, A. N. - A primer of statistics for non-statisticians. 1st ed. New York, NY: Harcourt, Brace, 1958.

GABRIEL, O.; RUZICKA, K.; KREUZINGER, N. - Upgrading Vienna's wastewater treatment plant - linking point source emissions to environmental quality standards. *Water Sci. Technol.* Vol. 65, n.º 7 (2012), p. 1290-1297.

GADGIL, A. - Drinking water in developing countries. *Annu. Rev. Energy Env.* Vol. 23 (1998), p. 253-286.

GARCIA-AC, A.; BROSEÚS, R.; VINCENT, S.; BARBEAU, B.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. - Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water. *Chemosphere.* Vol. 79, n.º 11 (2010), p. 1056-1063.

GARCIA-VILLANOVA, R. J.; BLANCA MERA, B.; GONZÁLEZ PARAMÁS, A. M.; HERNÁNDEZ HIERRO, J. M.; ARDANUY ALBAJAR, R.; TORUÑO FONSECA, I. M. - A multi-year survey of organic disinfection by-products in drinking waters of Castilla y León, Spain. The need and difficulty to comply with the legal limit of 2009. *J. Environ. Monit.* Vol. 12, n.º 1 (2010), p. 200-207.

GARDNER, M.; COMBER, S.; SCRIMSHAW, M. D.; CARTMELL, E.; LESTER, J.; ELLOR, B. - The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. *Sci. Total Environ.* Vol. 437 (2012), p. 363-372.

GARRIDO, S. E.; FONSECA, M. G. - Speciation and kinetics of trihalomethane formation in drinking water in Mexico. *Ground Water Monit. Remediat.* Vol. 30, n.º 1 (2010), p. 79-86.

GERARDI, M. H.; ZIMMERMAN, M. C. - *Wastewater pathogens*. 1st ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004.

GIACOMINO, A.; ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. - The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 688, n.º 2 (2011), p. 122-139.

GIRONES, R.; FERRÚS, M. A.; ALONSO, J. L.; RODRIGUEZ-MANZANO, J.; CALGUA, B.; DE ABREU CORRÊA, A.; HUNDESA, A.; CARRATALA, A.; BOFILL-MAS, S. - Molecular detection of pathogens in water - The pros and cons of molecular techniques. *Water Res.* Vol. 44, n.º 15 (2010), p. 4325-4339.

GONZALEZ-GAGO, A.; MARCHANTE-GAYON, J. M.; GARCIA ALONSO, J. I. - Determination of trihalomethanes in drinking water by GC-ICP-MS using compound independent calibration with internal standard. *J. Anal. At. Spectrom.* Vol. 22, n.º 9 (2007), p. 1138-1144.

GORMLEY, Á.; POLLARD, S.; ROCKS, S.; BLACK, E. - *Guidelines for environmental risk assessment and management - Green Leaves III* [Em linha]. London: Department for Environment, Food & Rural Affairs, 2011. [Consult. 2012-02-01]. Disponível em WWW: <<http://www.defra.gov.uk/publications/files/pb13670-green-leaves-iii-1111071.pdf>>.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. - Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. 2nd completely rev. and updated ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.

GOULDSON, A.; MORTON, A.; POLLARD, S. J. T. - Better environmental regulation - Contributions from risk-based decision-making. *Sci. Total Environ.* Vol. 407, n.º 19 (2009), p. 5283-5288.

GREAT BRITAIN - The Control of Major Accident Hazards (Amendment) Regulations 2005. n.º SI 2005/1088. The Stationery Office. (2005) p. 1-15.

GREAT BRITAIN - The Control of Major Accident Hazards Regulations 1999. n.º SI 1999/743. The Stationery Office. (1999) p. 1-35.

GREAT BRITAIN - The Water Supply (Water Quality) Regulations 2000. n.º SI 2000/3184. The Stationery Office. (2000) p. 1-48.

GUTIÉRREZ, M. C.; DROGUET, M. - La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín Intexter (U.P.C.)*. Vol. 122 (2002), p. 35-41.

GUTIÉRREZ, S.; FERNANDEZ, C.; BARATA, C.; TARAZONA, J. V. - Forecasting risk along a river basin using a probabilistic and deterministic model for environmental risk assessment of effluents through ecotoxicological evaluation and GIS. *Sci. Total Environ.* Vol. 408, n.º 2 (2009), p. 294-303.

HARMANCIOGAMMALU, N. B.; FISTIKOGLU, O.; OZKUL, S. D.; SINGH, V. P.; ALPASLAN, M. N. - Water quality monitoring network design. 1st ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

HEIDLER, J.; HALDEN, R. U. - Fate of organohalogens in US wastewater treatment plants and estimated chemical releases to soils nationwide from biosolids recycling. *J. Environ. Monit.* Vol. 11, n.º 12 (2009), p. 2207-2215.

HEISE, S.; FÖRSTNER, U. - Risk assessment of contaminated sediments in river basins - Theoretical considerations and pragmatic approach. *J. Environ. Monit.* Vol. 9, n.º 9 (2007), p. 943-952.

HENJUM, M. B.; HOZALSKI, R. M.; WENNEN, C. R.; ARNOLD, W.; NOVAK, P. J. - Correlations between in situ sensor measurements and trace organic pollutants in urban streams. *J. Environ. Monit.* Vol. 12, n.º 1 (2010), p. 225-33.

HEWITT, J.; LEONARD, M.; GREENING, G. E.; LEWIS, G. D. - Influence of wastewater treatment process and the population size on human virus profiles in wastewater. *Water Res.* Vol. 45, n.º 18 (2011), p. 6267-6276.

HOCHSTRAT, R.; WINTGENS, T.; MELIN, T. - Development of integrated water reuse strategies. *Desalination.* Vol. 218, n.º 1-3 (2008), p. 208-217.

HOFMANN, R.; ANDREWS, R. C.; RANGER, G. - Water quality and disinfection impact of ClO₂ contamination by free chlorine: A case study. *J. Environ. Eng. Sci.* Vol. 3, n.º 2 (2004), p. 75-80.

HOPKINS, D. R.; RICHARDS, F. O.; RUIZ-TIBEN, E.; EMERSON, P.; WITHERS, P. C. - Dracunculiasis, onchocerciasis, schistosomiasis, and trachoma. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* Vol. 1136 (2008), p. 45-52.

HRUDEY, S. E. - Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. *Water Res.* Vol. 43, n.º 8 (2009), p. 2057-2092.

HU, J. Y.; WANG, Z. S.; NG, W. J.; ONG, S. L. - Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination. *Environ. Monit. Assess.* Vol. 59, n.º 1 (1999), p. 81-93.

HUANG, I. B.; KEISLER, J.; LINKOV, I. - Multi-criteria decision analysis in environmental sciences: Ten years of applications and trends. *Sci. Total Environ.* Vol. 409, n.º 19 (2011), p. 3578-3594.

HUBSCHMANN, H. - *Handbook of GC/MS: Fundamentals and applications.* 2nd, completed rev. and updated ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.

HUERTA-FONTELA, M.; VENTURA, F. - Traceability of emerging contaminants from wastewater to drinking water. In BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. - *Emerging contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, analysis and effects.* Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2008. Vol. 5, p. 143-168.

HUERTAS, E.; SALGOT, M.; HOLLENDER, J.; WEBER, S.; DOTT, W.; KHAN, S.; SCHÄFER, A.; MESSALEM, R.; BIS, B.; AHARONI, A.; CHIKUREL, H. - Key objectives for water reuse concepts. *Desalination.* Vol. 218, n.º 1-3 (2008), p. 120-131.

HUNTER, P. R. - Climate change and waterborne and vector-borne disease. *J. Appl. Microbiol.* Vol. 94 (2003), p. 37-46.

HYÖTYLÄINEN, T.; RIEKKOLA, M. - Approaches for on-line coupling of extraction and chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* Vol. 378, n.º 8 (2004), p. 1962-1981.

IBM - IBM SPSS Regression 20. Armonk, NY: IBM Corporation, 2011a.

IBM - IBM SPSS Statistics [Download]. Version 20. Armonk, NY: IBM Corporation, 2011b.

INAG - Inventário nacional de abastecimento de água e de águas residuais [Em linha]. Lisboa: Instituto da Água, 2007. [Consult. 2013-09-13]. Disponível em WWW: <<http://insaar.apambiente.pt/>>.

INAG - Serviço Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) [Em linha]. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 1995-2013. [Consult. 2013-09-15]. Disponível em WWW: <<http://snirh.pt/>>.

IRIARTE-VELASCO, U.; ÁLVAREZ-URIARTE, J. I.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. - Monitoring trihalomethanes in water by differential ultraviolet spectroscopy. *Environ. Chem. Lett.* Vol. 4, n.º 4 (2006), p. 243-247.

ISHIZAKA, A.; LUSTI, M. - How to derive priorities in AHP: A comparative study. *Cent. Europ. J. Oper. Re.* Vol. 14, n.º 4 (2006), p. 387-400.

JACKMAN, T. A.; HUGHES, C. L. - Formation of trihalomethanes in soil and groundwater by the release of sodium hypochlorite. *Ground. Water Monit. Remediat.* Vol. 30, n.º 1 (2010), p. 74-78.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. - Vogel: Análise química quantitativa. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

JENSEN, J. N. - Disinfection model based on excess inactivation sites: Implications for linear disinfection curves and the Chick-Watson dilution coefficient. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 44, n.º 21 (2010), p. 8162-8168.

JIRKA, G. H.; BLENINGER, T.; BURROWS, R.; LARSEN, T. - Management of point source discharges into rivers: Where do environmental quality standards in the new EC-water framework directive apply? *Intl. J. River Basin Management* Vol. 2, n.º 3 (2004), p. 225-233.

JOKSIMOVIC, D.; SAVIC, D. A.; WALTERS, G. A.; BIXIO, D.; KATSOUFIDOU, K.; YIANTSIOS, S. G. - Development and validation of system design principles for water reuse systems. *Desalination.* Vol. 218, n.º 1-3 (2008), p. 142-153.

KAPPES, M. S.; PAPATHOMA-KÖHLE, M.; KEILER, M. - Assessing physical vulnerability for multi-hazards using an indicator-based methodology. *Appl. Geogr.* Vol. 32, n.º 2 (2012), p. 577-590.

KHALILI, N. R.; DUECKER, S. - Application of multi-criteria decision analysis in design of sustainable environmental management system framework. *J. Clean. Prod.* Vol. 47 (2013), p. 188-198.

KOGEVINAS, M.; VILLANUEVA, C. M.; FONT-RIBERA, L.; LIVIAC, D.; BUSTAMANTE, M.; ESPINOZA, F.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; ESPINOSA, A.; FERNANDEZ, P.; DEMARINI, D. M.; GRIMALT, J. O.; GRUMMT, T.; MARCOS, R. - Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. *Environ. Health Perspect.* Vol. 118, n.º 11 (2010), p. 1531-7.

KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. - Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory: A practical approach. 1st ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

KOUKOURAKI, E.; DIAMADOPOULOS, E. - Modelling the formation of THM (trihalomethanes) during chlorination of treated municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* Vol. 3, n.º 4 (2003), p. 277-284.

LAMBIN, E. F.; TRAN, A.; VANWAMBEKE, S. O.; LINARD, C.; SOTI, V. - Pathogenic landscapes: interactions between land, people, disease vectors, and their animal hosts. *Int. J. Health Geogr.* Vol. 9 (2010), p. 54.

LARSON, R. A.; WEBER, E. J. - Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1994.

LECHEVALLIER, M. W.; BECKER, W. C.; SCHORR, P.; LEE, R. G. - AOC reduction by biologically active filtration. *Rev. Sci. Eau.* Vol. 5, n.º Special Issue (1992), p. 113-142.

LEE-STEERE, C.; AUSTRALIAN ENVIRONMENT AGENCY - Environmental risk assessment guidance manual for industrial chemicals [Em linha]. Canberra: Environment Protection and Heritage Council, 2009. [Consult. 2011-03-04]. Disponível em WWW: <<http://www.scew.gov.au/sites/www.scew.gov.au/files/resources/bffdc9e9-7004-4de9-b94f-b758140dbc8c/files/cmgt-nchem-eragm-industrial-chemicals-200902.pdf>>.

LEGAY, C.; RODRIGUEZ, M. J.; SERODES, J. B.; LEVALLOIS, P. - The assessment of population exposure to chlorination by-products: A study on the influence of the water distribution system. *Environ. Health.* Vol. 9 (2010), p. 59.

LEPOM, P.; BORCHERS, U.; PAETZ, A. - Common document of CEN/TC 230 and DG ENV Activity CMA-3 - Support to standardisation. Brussels: European Committee for Standardization, 2007. CEN/TC 230 N 585 revised "Water analysis".

LI, S.; YANG, X.; QIU, R.; WANG, P. - Contents and leaching of trihalomethane precursors in soils. *Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 145, n.º 1-4 (2003), p. 35-52.

LI, Y.; LI, J.; CHEN, S.; DIAO, W. - Establishing indices for groundwater contamination risk assessment in the vicinity of hazardous waste landfills in China. *Environ. Pollut.* Vol. 165 (2012), p. 77-90.

LIU, H.; LIU, Y.; WU, B.; NIAN, H.; CHEN, H.; CHIU, K.; LO, J. - Process sampling module coupled with purge and trap-GC-FID for in situ auto-monitoring of volatile organic compounds in wastewater. *Talanta.* Vol. 80, n.º 2 (2009), p. 903-908.

LOHANI, B. N.; EVANS, J. W.; EVERITT, R. R.; LUDWIG, H.; CARPENTER, R. A.; TU, S.-L. - Environmental impact assessment for developing countries in Asia, Volume 1 - Overview. Manila: Asian Development Bank, 1997.

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; RIMAVICIUTE, E.; CONTINI, S.; BIDOGLIO, G. - EU wide monitoring survey of polar persistent pollutants in european river waters. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2008.

LYON, B. A.; DOTSON, A. D.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. - The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment. *Water Res.* Vol. 46, n.º 15 (2012), p. 4653-4664.

MACKENZIE, I. A.; HANLEY, N.; KORNIENKO, T. - A permit allocation contest for a tradable pollution permit market. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2008. Working Paper 08/82.

MAGNUSON, M. L.; KELTY, C. A.; URBANSKY, E. T.; OWENS, J. H.; KELTY, K. C.; SPETH, T. F. - Examples of the role of analytical chemistry in environmental risk management research. *J. Environ. Monit.* Vol. 4, n.º 1 (2002), p. 102-8.

MAHOQUE, A. M. L. - Aplicação WebGIS para análise do comportamento de substâncias prioritárias da DQA na bacia hidrográfica do Algarve. Faro: Universidade do Algarve, 2012. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Geomática.

MARHABA, T. F.; MANGMEECHAI, A.; CHAIWATPONGSAKORN, C.; PAVASANT, P. - Trihalomethanes formation potential of shrimp farm effluents. *J. Hazard. Mater.* Vol. 136, n.º 2 (2006), p. 151-163.

MAROCO, J. - Análise estatística: Com utilização do SPSS. 2ª ed. Lisboa: Edições Sílabo, 2003.

MARSHALL, R.; FISCHER, T. B. - Best practice use of SEA - Industry, energy and sustainable development. In SCHMIDT, M. [et al.] - *Implementing Strategic Environmental Assessment*. Heidelberg: Springer Berlin, 2005. Vol. 2, p. 673-690.

MARTÍ, N.; AGUADO, D.; SEGOVIA-MARTÍNEZ, L.; BOUZAS, A.; SECO, A. - Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain. *Mar. Pollut. Bull.* Vol. 62, n.º 3 (2011), p. 615-625.

MAS, S.; DE JUAN, A.; TAULER, R.; OLIVIERI, A. C.; ESCANDAR, G. M. - Application of chemometric methods to environmental analysis of organic pollutants: A review. *Talanta*. Vol. 80, n.º 3 (2010), p. 1052-1067.

MATAMOROS, V.; MUJERIEGO, R.; BAYONA, J. M. - Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain. *Water Res.* Vol. 41, n.º 15 (2007), p. 3337-3344.

MCDONNELL, G.; BURKE, P. - Disinfection: Is it time to reconsider Spaulding? *J. Hosp. Infect.* Vol. 78, n.º 3 (2011), p. 163-170.

MCMASTER, M. C. - *GC/MS: A practical user's guide*. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008.

METSÄMUURONEN, S.; SILLANPÄÄ, M.; BHATNAGAR, A.; MÄNTTÄRI, M. - Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology. *Sep. Purif. Rev.* Vol. 43, n.º 1 (2012), p. 1-61.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. - *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.

MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL - Declaração de Impacte Ambiental - Projeto "Amendoeira Golf Resort-Silves", Nº AIA 1443; Decisão: Favorável Condicionado. 2006.

MIRANDA, P. M. A.; VALENTE, M. A.; TOMÉ, A. R.; TRIGO, R.; COELHO, M. F. E. S.; AGUIAR, A.; AZEVEDO, E. B. - O clima de Portugal nos séculos XX e XXI The Portuguese climate in the 20th and 21st centuries. In SANTOS, F. D.; MIRANDA, P. - *Alterações climáticas em Portugal. Cenários, impactos e medidas de adaptação*. Projecto SIAM II. 1ª ed. Lisboa: Gradiva Publicações, Lda, 2006. p. 49-113.

MONTE, H. M.; ALBUQUERQUE, A. - *Reutilização de águas residuais*. Lisboa: Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.

MURTHY, S. L. - The human right(s) to water and sanitation: History, meaning, and the controversy over-privatization. *Berkeley J. Int'l L.* Vol. 31, n.º 1 (2013), p. 89-147.

NAKAI, J. S.; POON, R.; LECAVALIER, P.; CHU, I.; YAGMINAS, A.; VALLI, V. E. - Effects of subchronic exposure of rats to dichloramine and trichloramine in drinking water. *Regul. Toxicol. Pharm.* Vol. 31, n.º 2 (2000), p. 200-209.

NEMUS-HIDROMOD-AGRO.GES, C. - Plano de gestão das bacias hidrográficas que integram a região hidrográfica das ribeiras do Algarve (RH8); Volume 1, Parte 2, Tomo 1 - Caracterização territorial e fisiográfica. Faro: Agência Portuguesa do Ambiente - Administração da Região Hidrográfica do Algarve, 2012.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS, T. D.; ARHONDITSIS, G. B. - Factors affecting the formation of organic by-products during water chlorination: A bench-scale study. *Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 159, n.º 1 (2004), p. 357-371.

NP 4434. 2005 - Norma Portuguesa sobre reutilização de águas residuais urbanas tratadas na rega. Caparica: Instituto Português da Qualidade.

OECD; WHO - Assessing microbial safety of drinking water: Improving approaches and methods. Paris: OECD Publishing, 2003.

OLIVEIRA, M. M.; MOINANTE, M. J.; LOBO-FERREIRA, J. P. - Cartografia automática da vulnerabilidade de aquíferos com base na aplicação do método DRASTIC. Relatório final. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997. Relatório 60/97 - GIAS.

OU, H.; GAO, N.; DENG, Y.; WANG, H.; ZHANG, H. - Inactivation and degradation of *Microcystis aeruginosa* by UV-C irradiation. *Chemosphere.* Vol. 85, n.º 7 (2011), p. 1192-1198.

PAGSUYOIN, S. A.; LUNG, W.; COLOSI, L. M. - Predicting EDC concentrations in a river mixing zone. *Chemosphere.* Vol. 87, n.º 10 (2012), p. 1111-1118.

PATHAK, D. R.; HIRATSUKA, A.; AWATA, I.; CHEN, L. - Groundwater vulnerability assessment in shallow aquifer of Kathmandu Valley using GIS-based DRASTIC model. *Environ. Geol.* Vol. 57, n.º 7 (2009), p. 1569-1578.

PAVLIS, M.; CUMMINS, E.; MCDONNELL, K. - Groundwater vulnerability assessment of plant protection products: A review. *Hum. Ecol. Risk Assess.* Vol. 16, n.º 3 (2010), p. 621-650.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. - Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 629, n.º 1-2 (2008a), p. 6-23.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. - Headspace-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry coupling for the determination of trihalomethanes in water. *J. Chromatogr. A*. Vol. 1194, n.º 1 (2008b), p. 103-110.

PETER, A.; VON GUNTEN, U. - Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 41, n.º 2 (2007), p. 626-631.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; POSTIGO, C.; KUSTER, M.; FARRE, M.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. - Emerging contaminants in waste waters: Sources and occurrence. In BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. - Emerging contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, analysis and effects. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2008. Vol. 5, p. 1-35.

PLATIKANOV, S.; PUIG, X.; MARTÍN, J.; TAULER, R. - Chemometric modeling and prediction of trihalomethane formation in Barcelona's water works plant. *Water Res.* Vol. 41, n.º 15 (2007), p. 3394-3406.

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 63-A/2008, de 3 de Abril. D. R., Série I. n.º 66 (2008) p. 2050(2)-2050(834).

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 112/2002, de 17 de Abril. D. R., Série I-A. n.º 90 (2002) p. 3724-3817.

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 170-A/2007, de 4 de Maio. D. R., Série I. n.º 86 (2007a) p. 2972(2)-2972(685).

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de Maio. D. R., Série I, 2º Suplemento. n.º 105 (2007b) p. 3644(24)-3644(49).

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. D. R., Série I-A. n.º 176 (1998) p. 3676-3722.

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto. D. R., Série I. n.º 164 (2007c) p. 5747-5765.

PRESCOTT, L. M.; HARLEY, J. P.; KLEIN, D. A. - *Microbiology*. 5th ed. Boston, MA: McGraw-Hill, 2002.

PROCHASKA, C. A.; ZOUBOULIS, A. I. - Performance of intermittently operated sand filters: A comparable study, treating wastewaters of different origins. *Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 147, n.º 1-4 (2003), p. 367-388.

QIANG, Z.; ADAMS, C. D. - Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 38, n.º 5 (2004), p. 1435-1444.

RAMANATHAN, R.; RAMANATHAN, U. - A qualitative perspective to deriving weights from pairwise comparison matrices. *Omega.* Vol. 38, n.º 3-4 (2010), p. 228-232.

REBELO, A. - Avaliação de risco para os recursos hídricos em caso de rejeição de substâncias perigosas. Covilhã: Universidade da Beira Interior, 2009. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial.

REBELO, A. - Determinação de valores limite de emissão para substâncias perigosas da lista II da Directiva 76/464/CEE. In: Congresso da Água, 7º, Lisboa, 2004, 8-12 de março. Actas [Em linha], Lisboa: Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 2004. [Consult. 2011-03-04]. Disponível em WWW: <<http://www.aprh.pt/congressoagua2004/PDF/87.PDF>>.

REBELO, A. - Metodologia para o cálculo de valores limite de emissão [Nota Técnica]. 2011. Acessível em Agência Portuguesa do Ambiente - Administração da Região Hidrográfica do Algarve, Faro, Portugal.

REBELO, A.; FERRA, I.; GONÇALVES, I.; MARQUES, A. M. - A risk assessment model for water resources: Releases of dangerous and hazardous substances. *J. Environ. Manage.* Vol. 140 (2014), p. 51-59.

REINEKE, W. - Aerobic and anaerobic biodegradation potentials of microorganisms. In BEEK, B. - Biodegradation and persistence. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2001. Vol. 2, p. 1-161.

REUBER, M. D. - Carcinogenicity of chloroform. *Environ. Health Perspect.* Vol. 31 (1979), p. 171-82.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. - Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res.* Vol. 636, n.º 1-3 (2007), p. 178-242.

RIJKSWATERSTAAT; DELTARES - Discharge test for fresh and tidal waters [Em linha]. Version 3.0. 2011. [Consult. 2013-09-10]. Disponível em WWW: <<http://dgs-as2.geodelft.nl/eitoets/>>.

RODRIGUES, P. M. S. M.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G.; ANTUNES, M. C. G. - Factorial analysis of the trihalomethanes formation in water disinfection using chlorine. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 595, n.º 1-2 (2007), p. 266-274.

RODRIGUEZ, M. J.; SÉRODES, J. - Application of back-propagation neural network modeling for free residual chlorine, total trihalomethanes and trihalomethanes speciation. *J. Environ. Eng. Sci.* Vol. 3, n.º S1 (2004), p. S25-S34.

RUIZ-BEVIA, F.; FERNANDEZ-TORRES, M. J.; BLASCO-ALEMANY, M. P. - Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 632, n.º 2 (2009), p. 304-314.

RUTALA, W. A.; WEBER, D. J.; HEALTHCARE INFECTION CONTROL PRACTICES ADVISORY COMMITTEE (HICPAC) - Guideline for disinfection and sterilization in healthcare facilities, 2008 [Em linha]. Atlanta, GA: Centers for Disease Control and Prevention, 2008. [Consult. 2011-03-04]. Disponível em WWW: <http://www.cdc.gov/hicpac/pdf/guidelines/Disinfection_Nov_2008.pdf>.

SAATY, T. L. - The analytic hierarchy process: Planning, priority setting, resource allocation. 1st ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1980.

SAIDI, S.; BOURI, S.; BEN DHIA, H. - Groundwater vulnerability and risk mapping of the Hajeb-jelma aquifer (Central Tunisia) using a GIS-based DRASTIC model. *Environ. Earth Sci.* Vol. 59, n.º 7 (2010), p. 1579-1588.

SALCEDO, I.; ANDRADE, J. A.; QUIROGA, J. M.; NEBOT, E. - Photoreactivation and dark repair in UV-treated microorganisms: Effect of temperature. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 73, n.º 5 (2007), p. 1594-600.

SALGOT, M.; HUERTAS, E.; WEBER, S.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. - Wastewater reuse and risk: definition of key objectives. *Desalination.* Vol. 187, n.º 1-3 (2006), p. 29-40.

SANSCARTIER, D.; MARGNI, M.; REIMER, K.; ZEEB, B. - Comparison of the secondary environmental impacts of three remediation alternatives for a diesel-contaminated site in Northern Canada. *Soil Sediment Contam.* Vol. 19, n.º 3 (2010), p. 338-355.

SCHAEFFER, A.; HOLLERT, H.; RATTE, H. T.; ROSS-NICKOLL, M.; FILSER, J.; MATTHIES, M.; OEHLMANN, J.; SCHERINGER, M.; SCHULZ, R.; SEITZ, A. - An indispensable asset at risk: Merits and needs of chemicals-related environmental sciences. *Environ. Sci. Pollut. R.* Vol. 16, n.º 4 (2009), p. 410-413.

SCHUWIRTH, N.; REICHERT, P.; LIENERT, J. - Methodological aspects of multi-criteria decision analysis for policy support: A case study on pharmaceutical removal from hospital wastewater. *Eur. J. Oper. Res.* Vol. 220, n.º 2 (2012), p. 472-483.

SCOARIS, D. D. O.; COLACITE, J.; NAKAMURA, C. V.; UEDA-NAKAMURA, T.; DE ABREU FILHO, B. A.; DIAS FILHO, B. P. - Virulence and antibiotic susceptibility of *Aeromonas* spp. isolated from drinking water. *Antonie Van Leeuwenhoek*. Vol. 93, n.º 1-2 (2008), p. 111-122.

SÉRODES, J.; RODRIGUEZ, M. J.; LI, H.; BOUCHARD, C. - Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere*. Vol. 51, n.º 4 (2003), p. 253-263.

SHAMSI, U. M.; AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS - GIS tools for water, wastewater, and stormwater systems. 1st ed. Reston, VA: ASCE Press, 2002.

SHARMA, S.; SACHDEVA, P.; VIRDI, J. S. - Emerging water-borne pathogens. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 61, n.º 5-6 (2003), p. 424-428.

SHIN, G.; LEE, J. - Inactivation of human adenovirus by sequential disinfection with an alternative ultraviolet technology and monochloramine. *Can. J. Microbiol.* Vol. 56, n.º 7 (2010), p. 606-609.

SILVA, V.; NUNES, N.; MONTERIRO, V.; CARVALHEIRA, A.; CALADO, D.; SANTOS, H.; MATEUS, S.; GASPAS, A.; DELGADO, S.; REBELO, A. - Aplicação da Directiva relativa ao tratamento das águas residuais urbanas em Portugal. Relatório da situação em 31 de dezembro de 2000. Lisboa: Instituto da Água, 2002.

SILVESTRE, A. L. - *Análise de Dados e Estatística Descritiva*. 1ª ed. Lisboa: Escolar Editora, 2007.

SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. - *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. 1st ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.

SIRIVEDHIN, T.; GRAY, K. A. - 2. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters. *Water Res.* Vol. 39, n.º 6 (2005), p. 1025-1036.

SIZIRICI, B.; TANSEL, B.; KUMAR, V. - Knowledge based ranking algorithm for comparative assessment of post-closure care needs of closed landfills. *Waste Manage.* Vol. 31, n.º 6 (2011), p. 1232-1238.

SLATER, D.; JONES, H. - Environmental risk assessment and the environment agency. *J. Hazard. Mater.* Vol. 65, n.º 1-2 (1999), p. 77-91.

SLOBODNIK, J.; MRAFKOVA, L.; CARERE, M.; FERRARA, F.; PENNELLI, B.; SCHÜÜRMAN, G.; VON DER OHE, P. C. - Identification of river basin specific pollutants and derivation of

environmental quality standards: A case study in the Slovak Republic. *Trends Anal. Chem* Vol. 41 (2012), p. 133-145.

SOCOLOFSKY, S. A.; JIRKA, G. H. - *CVEN 489-501: Special topics in mixing and transport processes in the environment*. 5th ed. College Station, TX: Texas A&M University, 2005.

SOLSONA, F.; MÉNDEZ, J. P. - *Water disinfection*. Lima: Pan American Center for Sanitary Engineering and Environmental Sciences, 2003.

SOUSA, V.; LUCAS, H.; TEIXEIRA, M. - *Coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido na remoção de matéria orgânica natural*. In: Congresso da Água, 10º, Alvor, 2010, 21-24 de março. Actas [CD-Rom], Lisboa: Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 2010.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. - Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ*. Vol. 329, n.º 1-3 (2004), p. 99-113.

STERNBERG, G. M. - Disinfection. *Science*. Vol. 6, n.º 141 (1885), p. 328-330.

SUN, T.; ZHANG, H.; WANG, Y.; MENG, X.; WANG, C. - The application of environmental Gini coefficient (EGC) in allocating wastewater discharge permit: The case study of watershed total mass control in Tianjin, China. *Resour. Conserv. Recy*. Vol. 54, n.º 9 (2010), p. 601-608.

SUN, Y.; WU, Q.; HU, H.; TIAN, J. - Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. *Chemosphere*. Vol. 76, n.º 5 (2009a), p. 631-637.

SUN, Y.; WU, Q.; HU, H.; TIAN, J. - Effect of bromide on the formation of disinfection by-products during wastewater chlorination. *Water Res*. Vol. 43, n.º 9 (2009b), p. 2391-2398.

SUN, Y.; WU, Q.; HU, H.; TIAN, J. - Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination. *J. Hazard. Mater*. Vol. 168, n.º 2-3 (2009c), p. 1290-1295.

SWIM, E. W. - Disinfection of common waterborne pathogens. *PRIMUS*. Vol. 20, n.º 2 (2010), p. 95-108.

TANG, H. L.; CHEN, Y.-C.; REGANA, J. M.; XIE, Y. F. - Disinfection by-product formation potentials in wastewater effluents and their reductions in a wastewater treatment plant. *J. Environ. Monit*. Vol. 14 (2012), p. 1515-1522.

TAUXE-WUERSCH, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; GRANDJEAN, D.; TARRADELLAS, J. - Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Res.* Vol. 39, n.º 9 (2005), p. 1761-1772.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; METCALF & EDDY. - *Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse*. 3rd ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1991.

THAYANUKUL, P.; KURISU, F.; KASUGA, I.; FURUMAI, H. - Evaluation of microbial regrowth potential by assimilable organic carbon in various reclaimed water and distribution systems. *Water Res.* Vol. 47, n.º 1 (2013), p. 225-232.

TIAN, C.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. - Disinfection by-products formation and precursors transformation during chlorination and chloramination of highly-polluted source water: Significance of ammonia. *Water Res.* Vol. 47, n.º 15 (2013), p. 5901-5910.

TOMINAGA, M. Y.; MIDIO, A. F. - Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. *Rev. Saúde Públ.* Vol. 33, n.º 4 (1999), p. 413-421.

TONG, C.; ZHUO, X.; GUO, Y. - Occurrence and risk assessment of four typical fluoroquinolone antibiotics in raw and treated sewage and in receiving waters in Hangzhou, China. *J. Agric. Food. Chem.* Vol. 59, n.º 13 (2011), p. 7303-7309.

TOPUZ, E.; TALINLI, I.; AYDIN, E. - Integration of environmental and human health risk assessment for industries using hazardous materials: A quantitative multi criteria approach for environmental decision makers. *Environ. Int.* Vol. 37, n.º 2 (2011), p. 393-403.

TOR, A.; AYDIN, M. E. - Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 575, n.º 1 (2006), p. 138-143.

TOROZ, I.; UYAK, V. - Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination.* Vol. 176, n.º 1-3 (2005), p. 127-141.

TRISTÁN, E.; DEMETRIADES, A.; RAMSEY, M. H.; ROSENBAUM, M. S.; STAVRAKIS, P.; THORNTON, I.; VASSILIADES, E.; VERGOU, K. - Spatially resolved hazard and exposure assessments: an example of lead in soil at Lavrion, Greece. *Environ. Res.* Vol. 82, n.º 1 (2000), p. 33-45.

UE - Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de agosto de 2013. *JO.* L 226 (2013) p. 1-17.

UNGA - Resolution A/RES/64/292. The human right to water and sanitation. Resolution adopted by the General Assembly on 28 July 2010 [Em linha]. New York, NY: United

Nations, 2010. [Consult. 2014-05-08]. Disponível em WWW: <http://www.un.org/en/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/64/292>.

UNICEF - The state of the world's children 2014 in numbers: Every child counts. Revealing disparities, advancing children's rights [Em linha]. New York, NY: Division of Communication, UNICEF, 2014. [Consult. 2014-05-23]. Disponível em WWW: <http://www.unicef.org/publications/files/SOWC2014_In_Numbers_28_Jan.pdf>.

USEPA - Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

USEPA; USAID - Guidelines for water reuse. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2012.

VACCARI, D. A.; STROM, P. F.; ALLEMAN, J. E. - Environmental biology for engineers and scientists. 1st ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

VAN VLAARDINGEN, P. L.; VAN BEELEN, P. - Toxic effects of pollutants on methane production in sediments of the river Rhine. Bull. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 49, n.º 5 (1992), p. 780-786.

VAN WEZEL, A.; MONS, M.; VAN DELFT, W. - New methods to monitor emerging chemicals in the drinking water production chain. J. Environ. Monit. Vol. 12, n.º 1 (2010), p. 80-89.

VIKESLAND, P. J.; OZEKIN, K.; VALENTINE, R. L. - Monochloramine decay in model and distribution system waters. Water Res. Vol. 35, n.º 7 (2001), p. 1766-1776.

VILLANUEVA, C. M.; CANTOR, K. P.; GRIMALT, J. O.; MALATS, N.; SILVERMAN, D.; TARDON, A.; GARCIA-CLOSAS, R.; SERRA, C.; CARRATO, A.; CASTANO-VINYALS, G.; MARCOS, R.; ROTHMAN, N.; REAL, F. X.; DOSEMECI, M.; KOGEVINAS, M. - Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. Am. J. Epidemiol. Vol. 165, n.º 2 (2007), p. 148-56.

VILLANUEVA, C. M.; CASTAÑO-VINYALS, G.; MORENO, V.; CARRASCO-TURIGAS, G.; ARAGONÉS, N.; BOLDO, E.; ARDANAZ, E.; TOLEDO, E.; ALTZIBAR, J. M.; ZALDUA, I.; AZPIROZ, L.; GOÑI, F.; TARDÓN, A.; MOLINA, A. J.; MARTÍN, V.; LÓPEZ-ROJO, C.; JIMÉNEZ-MOLEÓN, J. J.; CAPELO, R.; GÓMEZ-ACEBO, I.; PEIRÓ, R.; RIPOLL, M.; GRACIA-LAVEDAN, E.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; RANTAKOKKO, P.; GOSLAN, E. H.; POLLÁN, M.; KOGEVINAS, M. - Concentrations and correlations of disinfection by-products in municipal drinking water from an exposure assessment perspective. Environ. Res. Vol. 114 (2012), p. 1-11.

VOIGT, K.; SCHERB, H.; BRUGGEMANN, R.; SCHRAMM, K. - Discrete mathematical data analysis approach: A valuable assessment method for sustainable chemistry. *Sci. Total Environ.* Vol. 454-455 (2013), p. 149-153.

VON GUNTEN, U. - Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* Vol. 37, n.º 7 (2003), p. 1443-1467.

WALFISH, I. H.; JANAUER, G. E. - A new approach to water disinfection: I. N,N-dimethylalkylbenzyl-polystyrene anion exchange resins as contact disinfectants. *Water, Air, Soil Pollut.* Vol. 12, n.º 4 (1979), p. 477-484.

WANG, H.; LIU, D.; ZHAO, Z.; CUI, F.; ZHU, Q.; LIU, T. - Factors influencing the formation of chlorination brominated trihalomethanes in drinking water. *J Zhejiang Univ Sci A.* Vol. 11, n.º 2 (2010), p. 143-150.

WANG, L. K.; HUNG, Y.; SHAMMAS, N. K. - *Physicochemical treatment processes*. 1st ed. Totowa, NJ: Humana Press, 2005.

WANG, W.; YE, B.; YANG, L.; LI, Y.; WANG, Y. - Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes. *Environ. Int.* Vol. 33, n.º 2 (2007), p. 219-225.

WARD, R. C.; LOFTIS, J. C.; MCBRIDE, G. B. - *Design of water quality monitoring systems*. 1st ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 1990.

WARREN, S. - *Water Quality Standards, Assessment and Objectives, Emission Limit Values and Permitting - Draft*. Water Governance in the Western EECCA Countries, 2008. TACIS/2008/137-153 (EC) Disponível em WWW: <<http://www.wgw.org.ua/publications/Water%20Quality%20Standards%20Assessment%20&%20Objectives.pdf>>.

WATSON, K.; SHAW, G.; LEUSCH, F. D. L.; KNIGHT, N. L. - Chlorine disinfection by-products in wastewater effluent: Bioassay-based assessment of toxicological impact. *Water Res.* Vol. 46, n.º 18 (2012), p. 6069-6083.

WEBER, S.; KHAN, S.; HOLLENDER, J. - Human risk assessment of organic contaminants in reclaimed wastewater used for irrigation. *Desalination.* Vol. 187, n.º 1-3 (2006), p. 53-64.

WERNER, B.; NIXON, S.; KRISTENSEN, P.; COLLINS, R. P.; JAGLOVA, V.; PRCHALOVA, H.; KOSSIDA, M.; SOLHEIM, A. L.; MOE, J. - *Draft guidance on "Reporting required for assessing the state of, and trends in, the water environment at the European level"* [Em linha]. Copenhagen: European Environment Agency, 2008. Consolidated document - development

up to Nov 2008 [Consult. 2010-03-03]. Disponível em WWW: <http://forum.eionet.europa.eu/nrc-eionet-freshwater/library/reporting_eionetwfd/task1-finaldoc/download/1/Task1-final.doc>.

WHO - Emerging issues in water and infectious disease. Geneva: World Health Organization, 2003.

WHO - Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2011.

WHO - The protocol on water and health: Making a difference. Rome: WHO Regional Office for Europe, 2006.

WHO - Water sanitation health: Burden of disease and cost-effectiveness estimates [Em linha]. Geneva: World Health Organization, 2014. [Consult. 2014-05-23]. Disponível em WWW: <http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/burden/en/>.

WHO/UNICEF - Progress on Drinking Water and Sanitation: 2012 Update [Em linha]. New York, NY: UNICEF, Division of Communicatio, 2012. [Consult. 2014-05-23]. Disponível em WWW: <<http://www.unicef.org/media/files/JMPPreport2012.pdf>>.

WOLD, S. - Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? Chemometrics Intellig. Lab. Syst. Vol. 30, n.º 1 (1995), p. 109-115.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. - Chemometrics, present and future success. Chemometrics Intellig. Lab. Syst. Vol. 44, n.º 1-2 (1998), p. 3-14.

XUE, S.; WANG, K.; ZHAO, Q.; WEI, L. - Chlorine reactivity and transformation of effluent dissolved organic fractions during chlorination. Desalination. Vol. 249, n.º 1 (2009), p. 63-71.

XUE, S.; ZHAO, Q.; MA, X.; LI, F.; WANG, J.; WEI, L. - Comparison of dissolved organic matter fractions in a secondary effluent and a natural water. Environ. Monit. Assess. Vol. 180, n.º 1-4 (2011), p. 371-383.

XUE, S.; ZHAO, Q.; WEI, L.; JIA, T. - Trihalomethane formation potential of organic fractions in secondary effluent. J. Environ. Sci. Vol. 20, n.º 5 (2008), p. 520-527.

YANG, W.; LI, X.; PAN, B.; LV, L.; ZHANG, W. - Effective removal of effluent organic matter (EfOM) from bio-treated coking wastewater by a recyclable aminated hyper-cross-linked polymer. Water Res. Vol. 47, n.º 13 (2013), p. 4730-4738.

YANG, X.; SHANG, C.; HUANG, J. - DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater. *Water Res.* Vol. 39, n.º 19 (2005), p. 4755-4767.

YANG, X.; SHANG, C.; LEE, W.; WESTERHOFF, P.; FAN, C. - Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination. *Water Res.* Vol. 42, n.º 8-9 (2008), p. 2329-2339.

ZHANG, F.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B.; YUE, Q.; YANG, Z.; LI, Q. - Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. *Chem. Eng. J.* Vol. 223 (2013), p. 696-703.

ZHAO, L.; CHEN, Z.; LEE, K. - A risk assessment model for produced water discharge from offshore petroleum platforms-development and validation. *Mar. Pollut. Bull.* Vol. 56, n.º 11 (2008), p. 1890-1897.

ZHAO, R.; LAO, W.; XU, X. - Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination. *Talanta.* Vol. 62, n.º 4 (2004), p. 751-756.

ZIMMERMAN, G.; STRONG, F. C. - Equilibria and Spectra of Aqueous Chlorine Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 79, n.º 9 (1957), p. 2063-2066.

Apêndice A

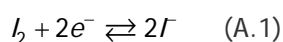
Método Iodométrico

Apêndice A

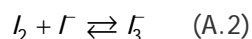
Método iodométrico

A.1 Introdução

A iodometria compreende os métodos titulométricos baseados na seguinte reação parcial:



que apresenta um potencial padrão de redução de 0,5345 V. Na presença de excesso de ião iodeto, o iodo combina-se com este originando o ião tri-iodeto:

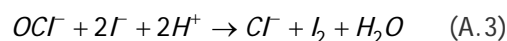


com um potencial padrão de redução de 0,5355 V (JEFFERY et al., 1992). O sistema iodo-iodeto exibe um potencial padrão intermédio, fazendo com que o iodo, enquanto oxidante moderado, seja capaz de oxidar quantitativamente apenas substâncias fortemente redutoras. Por outro lado, o ião iodeto, enquanto agente redutor fraco, pode ser quantitativamente oxidado a iodo por substâncias oxidantes relativamente fortes (OHLWEILER, 1981). Assim, as determinações iodométricas dividem-se em dois tipos:

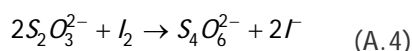
- Métodos diretos: Consistem na titulação de uma solução, contendo a substância redutora a determinar, com uma solução padrão de iodo, preparada através da dissolução de iodo sólido numa solução de iodeto de potássio;
- Métodos indiretos: Consistem na titulação do iodo libertado durante uma reação em estudo. Para o efeito, a substância oxidante a determinar é tratada com um excesso de iodeto de potássio e o iodo libertado (equivalente à quantidade de oxidante a determinar) é titulado, geralmente, com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (EATON et al., 1998, JEFFERY et al., 1992, OHLWEILER, 1981).

Para deteção do ponto final nas titulações iodométricas vulgarmente é utilizada uma suspensão aquosa de amido como indicador, atendendo a que, na presença de vestígios de ião tri-iodeto, este ião é adsorvido pela fração solúvel de amido, constituída por macromoléculas de amilose não ramificadas e com estrutura helicoidal, produzindo uma coloração azul intensa (OHLWEILER, 1981).

Em meio ácido e na presença de um excesso de ião iodeto, o ião hipoclorito reage libertando iodo livre:



o qual pode ser titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, usando-se uma solução de amido como indicador (JEFFERY et al., 1992):



O cloro provoca a libertação de iodo livre a partir do ião iodeto a pH igual ou inferior a 8. A titulação deve ser efetuada a valores de pH entre 3 a 4, decorrente da reação não ser estequiométrica a pH neutro, devido à oxidação parcial do ião tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) a ião sulfato (SO_4^{2-}) e tendo em conta que algumas formas de cloro combinado não reagem a pH igual a 7, apesar da reação, a este valor de pH, minimizar as interferências dos iões férrico (Fe^{3+}) e nitrito (NO_2^-).

Para a acidificação da solução deve ser utilizado somente ácido acético glacial, uma vez que o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico aumentam as interferências na reação (EATON et al., 1998, JEFFERY et al., 1992).

Este método não permite a deteção de concentrações abaixo de $0,001 \text{ mg mL}^{-1}$ (EATON et al., 1998).

A.2 Preparação de soluções e padronizações

Soluções de tiosulfato de sódio

Ensaio efetuado em setembro de 2012 e fevereiro de 2013: Pesaram-se cerca de 6,2 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, dissolveram-se em água ultrapura Milli-Q recentemente fervida e aferiu-se a 1000 mL, num balão volumétrico. A solução foi guardada no escuro durante duas semanas antes da respetiva padronização e utilização.

Ensaio efetuado em julho de 2013: Diluíram-se 250 mL de solução comercial 0,1 N de $Na_2S_2O_3$ em água ultrapura Milli-Q e aferiu-se a 1000 mL, num balão volumétrico.

Solução de iodato de potássio

Pesaram-se 3,567 g de KIO_3 , previamente seco a $103 \text{ }^\circ\text{C}$ e dissolveram-se em água ultrapura Milli-Q, após o que se fez até 1000 mL, num balão volumétrico.

Solução de indicadora de amido

Pesaram-se aproximadamente 0,5 g de amido e dissolveram-se em água ultrapura Milli-Q quente, recentemente fervida. Deixou-se arrefecer a solução e aferiu-se a 100 mL, num balão volumétrico.

Solução padrão de hipoclorito de sódio

Preparou-se uma solução 0,5% (v/v) de hipoclorito de sódio, pela diluição de 0,5 mL de solução comercial de NaOCl em água ultrapura Milli-Q, perfazendo-se até um volume de 100 mL, num balão volumétrico.

Padronização da solução de tiosulfato de sódio

Para um balão *erlenmeyer* mediram-se 80 mL de água ultrapura Milli-Q, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, 10 mL de solução de iodato de potássio (KIO_3) 0,025 N e cerca de 1 g de iodeto de potássio, homogeneizando a cada adição. Esta solução foi titulada até tornar-se amarelo-claro. De seguida adicionou-se 1 mL de solução de amido 0,5% e continuou-se a titulação até ao desaparecimento da cor azul.

Padronização da solução comercial de hipoclorito de sódio

Para um balão *erlenmeyer* mediram-se 10 mL da solução 0,5% (v/v) de NaOCl, 5 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) e cerca de 1 g iodeto de potássio (KI), homogeneizando a cada adição. Titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025 N até que cor fortemente amarela, causada pela libertação do iodo, começasse a desaparecer. De seguida adicionou-se 1 mL de solução de amido 0,5% e continuou-se a titular, até ao desaparecimento da cor azul.

Nas padronizações, as titulações foram repetidas até à obtenção de pelo menos três valores concordantes.

A.3 Determinação de cloro residual livre

Para um balão *erlenmeyer* mediram-se 10 mL de amostra, 5 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH) e cerca de 1 g iodeto de potássio (KI), homogeneizando a cada adição. Titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,025 N até que cor fortemente amarela, causada pela libertação do iodo, começasse a desaparecer. De seguida adicionou-se 1 mL de solução de amido 0,5% e continuou-se a titular até ao desaparecimento da cor azul.

O resultado da titulação das amostras foi corrigido através da realização de um ensaio em branco, i.e., com amostras de 10 mL de solvente (água do lago artificial de enquadramento paisagístico).

Referências bibliográficas

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H.; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. - **Vogel: Análise química quantitativa**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

OHLWEILER, O. A. - **Química Analítica Quantitativa**,. Volume 2. 4ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 1981.

Apêndice B

Modelo de Avaliação de Risco para os Recursos Hídricos

Escalas de risco

Apêndice B

Escalas de Risco

Tabela B.1: Escalas de risco relativas aos recursos hídricos

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Vulnerabilidade Hidrogeológica (à poluição)	Baixa	0
	Média	2
	Elevada	4
	Muito Elevada	6
Captações de Água Subterrânea (grau obtido através da matriz abaixo indicada águas subterrâneas)	Grau 1	0
	Grau 2	2
	Grau 3	4
	Grau 4	6
Linhas de Água, Zonas Estuarinas ou Costeiras (distância à fonte de perigo) (grau obtido através da matriz abaixo indicada águas superficiais)	Grau 1	0
	Grau 2	2
	Grau 3	4
	Grau 4	6
Áreas Ameaçadas pelas Cheias (distância à fonte de perigo) (grau obtido através da matriz abaixo indicada águas superficiais)	Grau 1	0
	Grau 2	2
	Grau 3	4
	Grau 4	6
Albufeiras (distância à fonte de perigo) (grau obtido através da matriz abaixo indicada águas superficiais)	Grau 1	0
	Grau 2	2
	Grau 3	4
	Grau 4	6

	$d^c > 500$ m	$300 \text{ m} < d \leq 500$ m	$50 \text{ m} < d \leq 300$ m	$d \leq 50$ m			
Captação sem extração (exceto captações de reserva para abastecimento público) ^a	0	0	2	4	←	0	Desprezável
Captação com extração mínima (consumo humano) ou rega de áreas inferiores a 1 ha	0	2	4	4	←	2	Marginal
Captação com extração (rega agrícola superior a 1 ha, campos de golfe e uso industrial)	2	4	4	6	←	4	Crítico
Captações com grande extração (captações para abastecimento público) ^b	4	6	6	6	←	6	Severo
	↑	↑	↑	↑			
	0	2	4	6			
	Desprezável	Marginal	Crítico	Severo			

^a Captações sem extração de água - Poços ou furos abandonados ou em reserva. ^b Captações cujos perímetros de proteção ainda não tenham sido definidos pelas respetivas entidades gestoras. ^c d - distância da fonte de perigo ao recurso hídrico, medida em metros lineares.

Figura B.1: Matriz para definição do grau de risco para as captações de água subterrânea

Quando existam vários pontos de água passíveis de afetação, deve ser efetuado o cálculo para cada um dos mesmos e utilizar-se o grau mais elevado que se obtenha.

Para captações para abastecimento público com perímetro de proteção aprovado, de acordo com o Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro (PORTUGAL, 1999), o grau de risco é obtido através de outra escala (tabela B.2).

Tabela B.2: Escala de risco para captações para abastecimento público com perímetro de proteção aprovado

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Captações de água subterrânea para abastecimento público com perímetros de proteção aprovados	Fora do Perímetro	0
	Zona de Proteção Alargada ^a	4
	Zona de Proteção Intermédia ^a	6

^aZonas de proteção definidas no Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro (PORTUGAL, 1999).

Se a fonte de perigo se localizar na zona de proteção imediata, o risco global será logo determinado como inaceitável e obriga à relocalização da unidade, uma vez que de acordo com o disposto no Decreto-Lei n.º 382/99, 22 de Setembro, a zona de proteção imediata *define-se como área da superfície do terreno contígua à captação em que, para a proteção direta das instalações da captação e das águas captadas, todas as atividades são, por princípio, interditas.*

	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4			
Zonas não classificadas	0	2	4	6	←	0	Desprezável
Zonas adjacentes a zonas sensíveis ou a áreas protegidas (e.g. pré-parque)	2	2	4	6	←	2	Marginal
Zonas sensíveis e/ou Áreas protegidas e/ou Zonas de risco de erosão hídrica	2	4	4	6	←	4	Crítico
Zonas sensíveis e/ou Áreas protegidas e Zonas de risco de erosão hídrica	4	4	6	6	←	6	Severo
	↑	↑	↑	↑			
	0	2	4	6			
	Desprezável	Marginal	Crítico	Severo			

Figura B.2: Matriz para definição do grau de risco para as águas superficiais

Tabela B.3: Escalas de risco relativas às águas superficiais

Fatores	Grau de Risco	
	Nível	Distância (m)
Linhas de Água, Zonas Estuarinas ou Costeiras (distância à fonte de perigo)	Nível 1	$d^c > 50$ m
	Nível 2	$25 \text{ m} < d \leq 50$ m
	Nível 3	$10 \text{ m} < d \leq 25$ m
	Nível 4	$d \leq 10$ m
Áreas Ameaçadas pelas Cheias ^a (distância à fonte de perigo)	Nível 1	$d > 50$ m
	Nível 2	$10 \text{ m} < d \leq 50$ m
	Nível 3	$d \leq 10$ m
	Nível 4	Dentro da área
Albufeiras ^b (distância à fonte de perigo)	Nível 1	$d > 100$ m
	Nível 2	$50 \text{ m} < d \leq 100$ m
	Nível 3	$25 \text{ m} < d \leq 50$ m
	Nível 4	$d \leq 25$ m

^a Considera-se toda a área da sub-bacia hidrográfica onde se insere a fonte de perigo.

^b Consideram-se todas as albufeiras situadas a jusante da fonte de perigo.

^c d - distância da fonte de perigo ao recurso hídrico, medida em metros lineares.

No caso das albufeiras de águas públicas, sujeitas a Plano de Ordenamento, o grau de risco é obtido através de uma escala alternativa (tabela B.4).

Tabela B.4: Escalas de risco relativas a albufeiras de águas públicas

Fatores	Grau de Risco	
	Nível	Distância (m)
Albufeiras de águas públicas (distância à fonte de perigo)	Nível 1	$d^a > 500$ m
	Nível 2	$100 \text{ m} < d \leq 500$ m
	Nível 3	$25 \text{ m} < d \leq 100$ m
	Nível 4	$d \leq 25$ m

^a d - distância da fonte de perigo ao recurso hídrico, medida em metros lineares.

Quando não exista qualquer albufeira a jusante da fonte de perigo, o grau de risco a considerar será sempre nível 1, independentemente das condicionantes de localização da fonte de perigo.

Tabela B.5: Escalas de risco relativas à fonte de perigo (fontes fixas)

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Substâncias Perigosas	Substâncias Perigosas não enquadradas na legislação específica para a água	0
	Substâncias Perigosas não designadas pela Comissão como pertencentes à Lista II, mas enquadradas dentro das famílias de substâncias designadas na Diretiva 76/464/CEE	2
	Substâncias Prioritárias ou Substâncias da Lista II	4
	Substâncias Prioritárias Perigosas ou Substâncias da Lista I	6
Bacias de Retenção (Armazenamento)	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação e/ou sem capacidade adequada (min. 80 % da capacidade total do sistema de armazenamento)	4
Sistemas Retenção (Sistema de águas pluviais)	Ausente	6
	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4
Sistemas de Deteção de Fugas	Ausente	6
	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4
Sistemas de Alerta (Alarmes)	Ausente	6
	Presente e em bom estado de conservação	0
	Presente mas com deficiências	2
	Presente mas em mau estado de conservação	4

Tabela B.6: Escalas de risco relativas à fonte de perigo (fontes móveis)

Fatores	Grau de Risco	Classificação
Substâncias Perigosas	Substâncias Perigosas não enquadradas na legislação específica para a água	0
	Substâncias Perigosas não designadas pela Comissão como pertencentes à Lista II, mas enquadradas dentro das famílias de substâncias designadas na Diretiva 76/464/CEE	2
	Substâncias Prioritárias ou Substâncias da Lista II	4
	Substâncias Prioritárias Perigosas ou Substâncias da Lista I	6
Quantidades Transportadas	---	0
	Inferior ao limite de isenção ADR ^a	2
	Igual ou superior ao limite de isenção ADR, exceto mercadorias perigosas de alto risco ^a	4
	Mercadorias perigosas de alto risco ^a	6

^a Classificação de acordo com Acordo Europeu relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada - ADR (PORTUGAL, 2008, 2007).

Referências bibliográficas

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 63-A/2008, de 3 de Abril. D. R., Série I. n.º 66 (2008) p. 2050(2)-2050(834).

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 170-A/2007, de 4 de Maio. D. R., Série I. n.º 86 (2007) p. 2972(2)-2972(685).

PORTUGAL - Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de Setembro. D. R., Série I-A. n.º 222 (1999) p. 6623-6627.

Anexo A.1

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

Métodos 5220 C, 4500-NH₃ B e C e 4500-N_{org} B

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method

1. General Discussion

a. *Principle*: See Section 5220B.1a.

b. *Interferences and limitations*: See Section 5220A.2. Volatile organic compounds are more completely oxidized in the closed system because of longer contact with the oxidant. Before each use inspect culture-tube caps for breaks in the TFE liner. Select culture-tube size according to block heater capacity and degree of sensitivity desired. Use the 25- × 150-mm tube for samples with low COD content because a larger volume sample can be treated.

This procedure is applicable to COD values between 40 and 400 mg/L. Obtain higher values by dilution. Alternatively, use higher concentrations of dichromate digestion solution to determine greater COD values. COD values of 100 mg/L or less can be obtained by using a more dilute dichromate digestion solution or a more dilute FAS titrant. Overall accuracy can be improved by using an FAS titrant which is less than the 0.10M solution specified below. Higher dichromate concentrations or reduced FAS concentrations probably require titrations to be done in a separate vessel, rather than in the digestion vessel, because of the volumes of titrant required.

2. Apparatus

a. *Digestion vessels*: Preferably use borosilicate culture tubes, 16- × 100-mm, 20- × 150-mm, or 25- × 150-mm, with TFE-lined screw caps. Alternatively, use borosilicate ampules, 10-mL capacity, 19- to 20-mm diam.

Digestion vessels with premixed reagents and other accessories are available from commercial suppliers. Contact supplier for specifications.*#(1)

b. *Block heater* or similar device to operate at $150 \pm 2^\circ\text{C}$, with holes to accommodate digestion vessels. Use of culture tubes probably requires the caps to be outside the vessel to protect caps from heat. CAUTION: *Do not use an oven because of the possibility of leaking samples generating a corrosive and possibly explosive atmosphere. Also, culture tube caps may not withstand the 150°C temperature in an oven.*

c. *Microburet*.

d. *Ampule sealer*: Use only a mechanical sealer to insure strong, consistent seals.

3. Reagents

a. *Standard potassium dichromate digestion solution, 0.01667M*: Add to about 500 mL distilled water 4.903 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, 167 mL conc H_2SO_4 , and 33.3 g HgSO_4 . Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. *Sulfuric acid reagent*: See Section 5220B.3b.

c. *Ferrouin indicator solution*: See Section 5220B.3c. Dilute this reagent by a factor of 5 (1 + 4).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

d. *Standard ferrous ammonium sulfate titrant (FAS)*, approximately 0.10M: Dissolve 39.2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in distilled water. Add 20 mL conc H_2SO_4 , cool, and dilute to 1000 mL. Standardize solution daily against standard $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ digestion solution as follows:

Pipet 5.00 mL digestion solution into a small beaker. Add 10 mL reagent water to substitute for sample. Cool to room temperature. Add 1 to 2 drops diluted ferroin indicator and titrate with FAS titrant.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume } 0.01667M \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.1000$$

e. *Sulfamic acid*: See Section 5220B.3 f.

f. *Potassium hydrogen phthalate standard*: See Section 5220B.3g.

4. Procedure

Wash culture tubes and caps with 20% H_2SO_4 before first use to prevent contamination. Refer to Table 5220:I for proper sample and reagent volumes. Make volumetric measurements as accurate as practical; use Class A volumetric ware. The most critical volumes are of the sample and digestion solution. Use a microburet for titrations. Measure H_2SO_4 to ± 0.1 mL. The use of hand-held pipettors with non-wetting (polyethylene) pipet tips is practical and adequate. Place sample in culture tube or ampule and add digestion solution. Carefully run sulfuric acid reagent down inside of vessel so an acid layer is formed under the sample-digestion solution layer. Tightly cap tubes or seal ampules, and invert each several times to mix completely. CAUTION: *Wear face shield and protect hands from heat produced when contents of vessels are mixed. Mix thoroughly before applying heat to prevent local heating of vessel bottom and possible explosive reaction.*

Place tubes or ampules in block digester preheated to 150°C and reflux for 2 h behind a protective shield. CAUTION: *These sealed vessels may be under pressure from gases generated during digestion. Wear face and hand protection when handling. If sulfuric acid is omitted or reduced in concentration, very high and dangerous pressures will be generated at 150°C .* Cool to room temperature and place vessels in test tube rack. Some mercuric sulfate may precipitate out but this will not affect the analysis. Remove culture tube caps and add small TFE-covered magnetic stirring bar. If ampules are used, transfer contents to a larger container for titrating. Add 0.05 to 0.10 mL (1 to 2 drops) ferroin indicator and stir rapidly on magnetic stirrer while titrating with standardized 0.10M FAS. The end point is a sharp color change from blue-green to reddish brown, although the blue-green may reappear within minutes. In the same manner reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of the sample.

5. Calculation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

$$\text{COD as mg O}_2\text{/L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

where:

A = mL FAS used for blank,

B = mL FAS used for sample,

M = molarity of FAS, and

8000 = milliequivalent weight of oxygen \times 1000 mL/L.

Preferably analyze samples in duplicate because of small sample size. Samples that are inhomogeneous may require multiple determinations for accurate analysis. Results should agree within $\pm 5\%$ of their average unless the condition of the sample dictates otherwise.

6. Precision and Bias

Sixty synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by six laboratories. At an average COD of 195 mg O₂/L in the absence of chloride, the standard deviation was ± 11 mg O₂/L (coefficient of variation, 5.6%). At an average COD of 208 mg O₂/L and 100 mg Cl⁻/L, the standard deviation was ± 10 mg O₂/L (coefficient of variation, 4.8%).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Endnotes

1 (Popup - Footnote)

* Hach Co., Bioscience, Inc., or equivalent.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

4500-NH₃ B. Preliminary Distillation Step

1. General Discussion

The sample is buffered at pH 9.5 with a borate buffer to decrease hydrolysis of cyanates and organic nitrogen compounds. It is distilled into a solution of boric acid when titration is to be used or into H₂SO₄ when the phenate method is used. The ammonia in the distillate can be determined either colorimetrically by the phenate method or titrimetrically with standard H₂SO₄ and a mixed indicator or a pH meter. The choice between the colorimetric and the acidimetric methods depends on the concentration of ammonia. Ammonia in the distillate also can be determined by the ammonia-selective electrode method, using 0.04N H₂SO₄ to trap the ammonia.

2. Apparatus

a. Distillation apparatus: Arrange a borosilicate glass flask of 800- to 2000-mL capacity attached to a vertical condenser so that the outlet tip may be submerged below the surface of the receiving acid solution. Use an all-borosilicate-glass apparatus or one with condensing units constructed of block tin or aluminum tubes.

b. pH meter.

3. Reagents

a. Ammonia-free water: Prepare by ion-exchange or distillation methods:

1) Ion exchange—Prepare ammonia-free water by passing distilled water through an ion-exchange column containing a strongly acidic cation-exchange resin mixed with a strongly basic anion-exchange resin. Select resins that will remove organic compounds that interfere with the ammonia determination. Some anion-exchange resins tend to release ammonia. If this occurs, prepare ammonia-free water with a strongly acidic cation-exchange resin. Regenerate the column according to the manufacturer's instructions. Check ammonia-free water for the possibility of a high blank value.

2) Distillation—Eliminate traces of ammonia in distilled water by adding 0.1 mL conc H₂SO₄ to 1 L distilled water and redistilling. Alternatively, treat distilled water with sufficient bromine or chlorine water to produce a free halogen residual of 2 to 5 mg/L and redistill after standing at least 1 h. Discard the first 100 mL distillate. Check redistilled water for the possibility of a high blank.

It is very difficult to store ammonia-free water in the laboratory without contamination from gaseous ammonia. However, if storage is necessary, store in a tightly stoppered glass container to which is added about 10 g ion-exchange resin (preferably a strongly acidic cation-exchange resin)/L ammonia-free water. For use, let resin settle and decant ammonia-free water. If a high blank value is produced, replace the resin or prepare fresh ammonia-free water.

Use ammonia-free distilled water for preparing all reagents, rinsing, and sample dilution.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

b. Borate buffer solution: Add 88 mL 0.1N NaOH solution to 500 mL approximately 0.025M sodium tetraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) solution (9.5 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O/L}$) and dilute to 1 L.

c. Sodium hydroxide, 6N.

d. Dechlorinating reagent: Dissolve 3.5 g sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in water and dilute to 1 L. Prepare fresh weekly. Use 1 mL reagent to remove 1 mg/L residual chlorine in 500-mL sample.

e. Neutralization agent.

1) Sodium hydroxide, NaOH, 1N.

2) Sulfuric acid, H_2SO_4 , 1N.

f. Absorbent solution, plain boric acid: Dissolve 20 g H_3BO_3 in water and dilute to 1 L.

g. Indicating boric acid solution: See Section 4500-NH₃.C.3a and *b*.

h. Sulfuric acid, 0.04N: Dilute 1.0 mL conc H_2SO_4 to 1 L.

4. Procedure

a. Preparation of equipment: Add 500 mL water and 20 mL borate buffer, adjust pH to 9.5 with 6N NaOH solution, and add to a distillation flask. Add a few glass beads or boiling chips and use this mixture to steam out the distillation apparatus until distillate shows no traces of ammonia.

b. Sample preparation: Use 500 mL dechlorinated sample or a known portion diluted to 500 mL with water. When NH₃-N concentration is less than 100 µg/L, use a sample volume of 1000 mL. Remove residual chlorine by adding, at the time of collection, dechlorinating agent equivalent to the chlorine residual. If necessary, neutralize to approximately pH 7 with dilute acid or base, using a pH meter.

Add 25 mL borate buffer solution and adjust to pH 9.5 with 6N NaOH using a pH meter.

c. Distillation: To minimize contamination, leave distillation apparatus assembled after steaming out and until just before starting sample distillation. Disconnect steaming-out flask and immediately transfer sample flask to distillation apparatus. Distill at a rate of 6 to 10 mL/min with the tip of the delivery tube below the surface of acid receiving solution. Collect distillate in a 500-mL erlenmeyer flask containing 50 mL indicating boric acid solution for titrimetric method. Distill ammonia into 50 mL 0.04N H_2SO_4 for the ammonia-selective electrode method and for the phenate method. Collect at least 200 mL distillate. Lower distillation receiver so that the end of the delivery tube is free of contact with the liquid and continue distillation during the last minute or two to cleanse condenser and delivery tube. Dilute to 500 mL with water.

When the phenate method is used for determining NH₃-N, neutralize distillate with 1N NaOH solution.

d. Ammonia determination: Determine ammonia by the titrimetric method (C), the ammonia-selective electrode methods (D and E), or the phenate methods (F and G).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

5. Bibliography

- NICHOLS, M.S. & M.E. FOOTE. 1931. Distillation of free ammonia from buffered solutions. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 3:311.
- GRIFFIN, A.E. & N.S. CHAMBERLIN. 1941. Relation of ammonia nitrogen to breakpoint chlorination. *Amer. J. Pub. Health* 31:803.
- PALIN, A.T. 1950. Symposium on the sterilization of water. Chemical aspects of chlorination. *J. Inst. Water Eng.* 4:565.
- TARAS, M.J. 1953. Effect of free residual chlorination of nitrogen compounds in water. *J. Amer. Water Works Assoc.* 45:47.

4500-NH₃ C. Titrimetric Method

1. General Discussion

The titrimetric method is used only on samples that have been carried through preliminary distillation (see Section 4500-NH₃.B). The following table is useful in selecting sample volume for the distillation and titration method.

Ammonia Nitrogen in Sample mg/L	Sample Volume mL
5–10	250
10–20	100
20–50	50.0
50–100	25.0

2. Apparatus

Distillation apparatus: See Section 4500-NH₃.B.2a and Section 4500-NH₃.B.2b.

3. Reagents

Use ammonia-free water in making all reagents and dilutions.

a. Mixed indicator solution: Dissolve 200 mg methyl red indicator in 100 mL 95% ethyl or isopropyl alcohol. Dissolve 100 mg methylene blue in 50 mL 95% ethyl or isopropyl alcohol. Combine solutions. Prepare monthly.

b. Indicating boric acid solution: Dissolve 20 g H₃BO₃ in water, add 10 mL mixed indicator solution, and dilute to 1 L. Prepare monthly.

c. Standard sulfuric acid titrant, 0.02N: Prepare and standardize as directed in Alkalinity, Section 2320B.3c. For greatest accuracy, standardize titrant against an amount of Na₂CO₃ that has been incorporated in the indicating boric acid solution to reproduce the actual conditions of sample titration; 1.00 mL = 14 × normality × 1000 µg N. (For 0.02N, 1.00 mL

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

= 280 µg N.)

4. Procedure

a. Proceed as described in Section 4500-NH₃.B using indicating boric acid solution as absorbent for the distillate.

b. *Sludge or sediment samples:* Rapidly weigh to within ±1% an amount of wet sample, equivalent to approximately 1 g dry weight, in a weighing bottle or crucible. Wash sample into a 500-mL kjeldahl flask with water and dilute to 250 mL. Proceed as in ¶ 4a but add a piece of paraffin wax to distillation flask and collect only 100 mL distillate.

c. Titrate ammonia in distillate with standard 0.02N H₂SO₄ titrant until indicator turns a pale lavender.

d. *Blank:* Carry a blank through all steps of the procedure and apply the necessary correction to the results.

5. Calculation

a. *Liquid samples:*

$$\text{mg NH}_3\text{-N/L} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{mL sample}}$$

b. *Sludge or sediment samples:*

$$\text{mg NH}_3\text{-N/kg} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{g dry wt sample}}$$

where:

A = volume of H₂SO₄ titrated for sample, mL, and

B = volume of H₂SO₄ titrated for blank, mL.

6. Precision and Bias

Three synthetic samples containing ammonia and other constituents dissolved in distilled water were distilled and analyzed by titration.

Sample 1 contained 200 µg NH₃-N/L, 10 mg Cl⁻/L, 1.0 mg NO₃⁻-N/L, 1.5 mg organic N/L, 10.0 mg PO₄³⁻/L, and 5.0 mg silica/L. The relative standard deviation and relative error for the 21 participating laboratories were 69.8% and 20%, respectively.

Sample 2 contained 800 µg NH₃-N/L, 200 mg Cl⁻/L, 1.0 mg NO₃⁻-N/L, 0.8 mg organic N/L, 5.0 mg PO₄³⁻/L, and 15.0 mg silica/L. The relative standard deviation and relative error for the 20 participating laboratories were 28.6% and 5%, respectively.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Sample 3 contained 1500 $\mu\text{g NH}_3\text{-N/L}$, 400 mg Cl^-/L , 1.0 mg $\text{NO}_3^- \text{-N/L}$, 0.2 mg organic N/L, 0.5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$, and 30.0 mg silica/L. The relative standard deviation and relative error for the 21 participating laboratories were 21.6%, and 2.6%, respectively.

7. Bibliography

- MEEKER, E.W. & E.C. WAGNER. 1933. Titration of ammonia in the presence of boric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:396.
- WAGNER, E.C. 1940. Titration of ammonia in the presence of boric acid. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 12:711.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

4500-N_{org} B. Macro-Kjeldahl Method

1. General Discussion

a. Principle: In the presence of H₂SO₄, potassium sulfate (K₂SO₄), and cupric sulfate (CuSO₄) catalyst, amino nitrogen of many organic materials is converted to ammonium. Free ammonia also is converted to ammonium. After addition of base, the ammonia is distilled from an alkaline medium and absorbed in boric or sulfuric acid. The ammonia may be determined colorimetrically, by ammonia-selective electrode, or by titration with a standard mineral acid.

b. Selection of ammonia measurement method: The sensitivity of colorimetric methods makes them particularly useful for determining organic nitrogen levels below 5 mg/L. The titrimetric and selective electrode methods of measuring ammonia in the distillate are suitable for determining a wide range of organic nitrogen concentrations. Selective electrode methods and automated colorimetric methods may be used for measurement of ammonia in digestate without distillation. Follow equipment manufacturer's instructions.

2. Apparatus

a. Digestion apparatus: Kjeldahl flasks with a total capacity of 800 mL yield the best results. Digest over a heating device adjusted so that 250 mL water at an initial temperature of 25°C can be heated to a rolling boil in approximately 5 min. For testing, preheat heaters for 10 min if gas-operated or 30 min if electric. A heating device meeting this specification should provide the temperature range of 375 to 385°C for effective digestion.

b. Distillation apparatus: See Section 4500-NH₃.B.2a.

c. Apparatus for ammonia determination: See Section 4500-NH₃.C.2, 4500-NH₃.D.2, Section 4500-NH₃.F.2, or Section 4500-NH₃.G.2.

3. Reagents

Prepare all reagents and dilutions in ammonia-free water.

All of the reagents listed for the determination of Nitrogen (Ammonia), Section 4500-NH₃.C.3, Section 4500-NH₃.D.3, Section 4500-NH₃.F.3, or Section 4500-NH₃.G.3, are required, plus the following:

a. Digestion reagent: Dissolve 134 g K₂SO₄ and 7.3 g CuSO₄ in about 800 mL water. Carefully add 134 mL conc H₂SO₄. When it has cooled to room temperature, dilute the solution to 1 L with water. Mix well. Keep at a temperature close to 20°C to prevent crystallization.

b. Sodium hydroxide-sodium thiosulfate reagent: Dissolve 500 g NaOH and 25 g Na₂S₂O₃·5H₂O in water and dilute to 1 L.

c. Borate buffer solution: See Section 4500-NH₃.B.3b.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

d. Sodium hydroxide, NaOH, 6N.

4. Procedure

a. *Selection of sample volume and sample preparation:* Place a measured volume of sample in an 800-mL kjeldahl flask. Select sample size from the following tabulation:

Organic Nitrogen in Sample mg/L	Sample Size mL
0–1	500
1–10	250
10–20	100
20–50	50.0
50–100	25.0

If necessary, dilute sample to 300 mL, neutralize to pH 7, and dechlorinate as described in Section 4500-NH₃.B.4b.

b. *Ammonia removal:* Add 25 mL borate buffer and then 6N NaOH until pH 9.5 is reached. Add a few glass beads or boiling chips such as Hengar Granules #12 and boil off 300 mL. If desired, distill this fraction and determine ammonia nitrogen. Alternately, if ammonia has been determined by the distillation method, use residue in distilling flask for organic nitrogen determination.

For sludge and sediment samples, weigh wet sample in a crucible or weighing bottle, transfer contents to a kjeldahl flask, and determine kjeldahl nitrogen. Follow a similar procedure for ammonia nitrogen and organic nitrogen determined by difference. Determinations of organic and kjeldahl nitrogen on dried sludge and sediment samples are not accurate because drying results in loss of ammonium salts. Measure dry weight of sample on a separate portion.

c. *Digestion:* Cool and add carefully 50 mL digestion reagent (or substitute 6.7 mL conc H₂SO₄, 6.7 g K₂SO₄, and 0.365 g CuSO₄) to distillation flask. Add a few glass beads and, after mixing, heat under a hood or with suitable ejection equipment to remove acid fumes. Boil briskly until the volume is greatly reduced (to about 25 to 50 mL) and copious white fumes are observed (fumes may be dark for samples high in organic matter). Then continue to digest for an additional 30 min. As digestion continues, colored or turbid samples will become transparent and pale green. After digestion, let cool, dilute to 300 mL with water, and mix. Tilt flask away from personnel and carefully add 50 mL sodium hydroxide-thiosulfate reagent to form an alkaline layer at flask bottom. Connect flask to a steamed-out distillation apparatus and swirl flask to insure complete mixing. The pH of the solution should exceed 11.0.

d. *Distillation:* Distill and collect 200 mL distillate. Use 50 mL indicating boric acid as absorbent solution when ammonia is to be determined by titration. Use 50 mL 0.04N H₂SO₄ solution as absorbent for manual phenate or electrode methods. Extend tip of condenser well

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

below level of absorbent solution and do not let temperature in condenser rise above 29°C. Lower collected distillate free of contact with condenser tip and continue distillation during last 1 or 2 min to cleanse condenser.

e. Final ammonia measurement: Use the titration, ammonia-selective electrode, manual phenate, or automated phenate method, Section 4500-NH₃.C, Section 4500-NH₃.D, Section 4500-NH₃.F, and Section 4500-NH₃.G, respectively.

f. Standards: Carry a reagent blank and standards through all steps of the procedure.

5. Calculation

See Section 4500-NH₃.C.5, Section 4500-NH₃.D.5, Section 4500-NH₃.F.5, or Section 4500-NH₃.G.5.

6. Precision and Bias

Two analysts in one laboratory prepared reagent water solutions of nicotinic acid and digested them by the macro-kjeldahl method. Ammonia in the distillate was determined by titration. Results are summarized in Table 4500-N_{org}:I.

7. Bibliography

- KJELDAHL J. 1883. A new method for the determination of nitrogen in organic matter. *Z. Anal. Chem.* 22:366.
- PHELPS, E.B. 1905. The determination of organic nitrogen in sewage by the Kjeldahl process. *J. Infect. Dis.* (Suppl.) 1:225.
- MCKENZIE, H.A. & H.S. WALLACE. 1954. The Kjeldahl determination of nitrogen: A critical study of digestion conditions. *Aust. J. Chem.* 7: 55.
- MORGAN, G.B., J.B. LACKEY & F.W. GILCREAS. 1957. Quantitative determination of organic nitrogen in water, sewage, and industrial wastes. *Anal. Chem.* 29:833.
- BOLTZ, D.F., ed. 1978. *Colorimetric Determination of Nonmetals*. Interscience Publishers, New York, N.Y.
- JONES, M. & D. BRADSHAW. 1989. Copper: An alternative to mercury; more effective than zirconium in kjeldahl digestion of ecological materials. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20:1513.

Anexo A.2

**Boletins Analíticos do Laboratório de Referência do Ambiente,
da Agência Portuguesa do Ambiente**

Determinação de trihalometanos na água residual artificial (ARA0)

Ponto 1: Ensaio branco

Ponto 3: 1 minuto



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201202559

Versão: 1.0

Boletim Definivo

Ciente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Ponto 1
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1200385 / 1202559

Data de Coleta: 25/09/2012
Hora de Coleta: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Cetofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	—
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	—
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—

A Chefe do Divisão

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do L26-02 aplica 1,2x100=120, o resultado 2,36x101=0,023 a assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.264.LAB.2
Página 1 de 1

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
L26 (DEPARTAMENTO TERRITÓRIO)
Rua da Margueira 58/A - Zambujal - Apartado 7595 2011-665 Amadora
Tel: 214726200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201202560

Versão: 1.0

Boletim Definivo

Ciente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Ponto 3
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1200385 / 1202560

Data de Coleta: 25/09/2012
Hora de Coleta: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Cetofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	43	µg/L	—
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	—
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—

A Chefe do Divisão

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do L26-02 aplica 1,2x100=120, o resultado 2,36x101=0,023 a assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.264.LAB.2
Página 1 de 1

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
L26 (DEPARTAMENTO TERRITÓRIO)
Rua da Margueira 58/A - Zambujal - Apartado 7595 2011-665 Amadora
Tel: 214726200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt

Ponto 5: 15 minutos

Ponto 7: 30 minutos



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201202561

Boletim Definitivo Versão: 1.0

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Colheita: Ponto 5
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1200385 / 1202841

Data de Colheita: 25/09/2012
Hora de Colheita: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Cloreto	MMA 136 (SPME-GC-MS)	74	µg/L	—
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	—
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SNEWM, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado <E-02 significa 1,23E-02, o resultado 2,3E-03 significa 2,300E-03 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.244.LAB.2
Página 1 de 1
Rua da Murgueira SVA - Zambujal - Apartado 7595 2811-865 Amadora
Tel: 214729200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt
INSTITUTO AGRÍCOLA
E O PARLAMENTO DO TRABALHO



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201202562

Boletim Definitivo Versão: 1.0

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Colheita: Ponto 7
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1200385 / 1202842

Data de Colheita: 25/09/2012
Hora de Colheita: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Cloreto	MMA 136 (SPME-GC-MS)	1,1E+2	µg/L	—
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	—
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SNEWM, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado <E-02 significa 1,23E-02, o resultado 2,3E-03 significa 2,300E-03 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.244.LAB.2
Página 1 de 1
Rua da Murgueira SVA - Zambujal - Apartado 7595 2811-865 Amadora
Tel: 214729200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt
INSTITUTO AGRÍCOLA
E O PARLAMENTO DO TRABALHO

Ponto 9: 60 minutos

Ponto 11: 120 minutos



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201202553

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Ponto 9
Data de Coleta: 25/09/2012
Hora de Coleta: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1200385 / 1202943

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Chetóforo	MMA 136 (SPME-GC-MS)	1,2E+2	µg/L	--
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (LO)	µg/L	--
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	--
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	--

A Chefe do Divisão

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do LPA. O resultado <5,0 (LO) significa 1,2x100=120, o resultado <1,0 (LO) significa 2,3x100=230 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.264LAB2
Página 1 de 1

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Rua da Margueira 55/A - Zambujal - Apartado 7595 2011-665 Amadora
Tel: 21472000 - Fax: 214719074
e-mail: gera@ambiente.pt - www.ambiente.pt



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201202564

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Ponto 11
Data de Coleta: 25/09/2012
Hora de Coleta: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1200385 / 1202944

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Chetóforo	MMA 136 (SPME-GC-MS)	1,4E+2	µg/L	--
Bromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	6,6	µg/L	--
Dibromodibrometano	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	--
Bromofórmio	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (LO)	µg/L	--

A Chefe do Divisão

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do LPA. O resultado <5,0 (LO) significa 1,2x100=120, o resultado <1,0 (LO) significa 2,3x100=230 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.264LAB2
Página 1 de 1

AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Rua da Margueira 55/A - Zambujal - Apartado 7595 2011-665 Amadora
Tel: 21472000 - Fax: 214719074
e-mail: gera@ambiente.pt - www.ambiente.pt

Ponto 13: 180 minutos

Ponto 15: 330 minutos



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201202565

Bolém Definivo Versão: 1.0

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho: ...
Ponto de Colheita: Ponto 13
Data de Colheita: 25/09/2012
Hora de Colheita: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1200385 / 1202946

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Chloróformo	IMA 136 (SPME-GC-MS)	1,2E+2	µg/L	—
Bromodibrometano	IMA 136 (SPME-GC-MS)	8,0	µg/L	—
Dibromodibrometano	IMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (L.O.)	µg/L	—
Bromofórmio	IMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (L.O.)	µg/L	—

A Chefe do Divisão

[Signature]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente a amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SNEWW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LG - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detção. O resultado <E-02 significa 1,2E-02 ou 0,012, o resultado 2,3E-02 significa 2,3E-02 ou 0,023 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.244.LAB.2
Página 1 de 1
Rua da Murgueira 65/A - Zambujal - Apartado 7585 2811-665 Amadora
Tel: 214728200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201202566

Bolém Definivo Versão: 1.0

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 15/10/2012

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho: ...
Ponto de Colheita: Ponto 15
Data de Colheita: 25/09/2012
Hora de Colheita: 00:00
Data de Recepção: 27/09/2012
Data Inic. Análise: 27/09/2012
Data Fim Análise: 11/10/2012
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1200385 / 1202946

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Chloróformo	IMA 136 (SPME-GC-MS)	1,5E+2	µg/L	—
Bromodibrometano	IMA 136 (SPME-GC-MS)	<5,0 (L.O.)	µg/L	—
Dibromodibrometano	IMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (L.O.)	µg/L	—
Bromofórmio	IMA 136 (SPME-GC-MS)	<1,0 (L.O.)	µg/L	—

A Chefe do Divisão

[Signature]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente a amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SNEWW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LG - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detção. O resultado <E-02 significa 1,2E-02 ou 0,012, o resultado 2,3E-02 significa 2,3E-02 ou 0,023 e assim sucessivamente.
Ensaio subcontratado.

4.244.LAB.2
Página 1 de 1
Rua da Murgueira 65/A - Zambujal - Apartado 7585 2811-665 Amadora
Tel: 214728200 - Fax: 214719074
e-mail: geral@apambiente.pt - www.apambiente.pt

Anexo A.3

**Boletins Analíticos do Laboratório de Referência do Ambiente,
da Agência Portuguesa do Ambiente**

Determinação de triclorometano (Ensaios 1 a 5)

Ensaio 1: Branco e Duplicado

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rábalo
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio 1 Branco
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300245

Data de Coleta: 24/02/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Cromatmo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	<05 (LO)	µg/L	--

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referenciados exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. S.M.E.W.A. ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rábalo
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio 1 Branco D
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300246

Data de Coleta: 24/02/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Cromatmo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	<05 (LO)	µg/L	--

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referenciados exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. S.M.E.W.A. ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 1: Amostra 1 minuto e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sãta I Am. 1
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório / ID: 1300952 / 1300247

Data de Colheita: 24/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	4,8	µg/L	—

A Chefe de Divisão


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se a uma amostra única. Não é possível a realização de análises em duplicado. O presente relatório é válido por 12 meses a partir da data de emissão. Este relatório não pode ser utilizado para fins legais. O presente relatório é propriedade da Agência Portuguesa do Ambiente e não pode ser divulgado sem o consentimento escrito da Agência Portuguesa do Ambiente. Este relatório não pode ser utilizado para fins legais. O presente relatório é propriedade da Agência Portuguesa do Ambiente e não pode ser divulgado sem o consentimento escrito da Agência Portuguesa do Ambiente.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sãta I Am. 1D
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório / ID: 1300952 / 1300248

Data de Colheita: 24/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	6,1	µg/L	—

A Chefe de Divisão


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se a uma amostra única. Não é possível a realização de análises em duplicado. O presente relatório é válido por 12 meses a partir da data de emissão. Este relatório não pode ser utilizado para fins legais. O presente relatório é propriedade da Agência Portuguesa do Ambiente e não pode ser divulgado sem o consentimento escrito da Agência Portuguesa do Ambiente.

Ensaio 1: Amostra 15 minutos e Duplicado



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201300227

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Aporrei, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Séria 1 Am. 2
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 130052 / 1300249

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	4,8	µg/L	-

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do Laboratório de Referência do Ambiente para a determinação de Ciódromo em Amostras de Qualidade. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 3,5E-02 significa 3,5x0,01=0,035 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.L4B.3
 Página 1 de 1

GOVERNO DE PORTUGAL
 Rua da Margaria 99A - Zambujal - Apartado 7565 - 2611-865 Amadora
 Tel: 214720000 | Fax: 214719074
 email: laboratorio@ambiente.pt - www.ambiente.pt



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201300228

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Aporrei, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Séria 1 Am. 2D
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 130052 / 1300250

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	6,1	µg/L	-

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do Laboratório de Referência do Ambiente para a determinação de Ciódromo em Amostras de Qualidade. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 3,5E-02 significa 3,5x0,01=0,035 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.L4B.3
 Página 1 de 1

GOVERNO DE PORTUGAL
 Rua da Margaria 99A - Zambujal - Apartado 7565 - 2611-865 Amadora
 Tel: 214720000 | Fax: 214719074
 email: laboratorio@ambiente.pt - www.ambiente.pt

Ensaio 1: Amostra 30 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporcel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: SÁte I Am. 3
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300922 / 1300251

Data de Coleta: 24/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	5,1	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRÉS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,0 significa 1,2x10⁻⁶mg/L. O resultado Z&S=0,0 significa 2,3x10⁻⁶mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporcel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: SÁte I Am. 3D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300922 / 1300252

Data de Coleta: 24/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	5,7	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRÉS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,0 significa 1,2x10⁻⁶mg/L. O resultado Z&S=0,0 significa 2,3x10⁻⁶mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 1: Amostra 60 minutos e Duplicado

Versão: 1.0
 Boletim Definitivo
 Cliente: Amabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sâãs I Am. 4
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300253

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	7,7	µg/L	-

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. Para mais informações consulte o Regulamento de Qualidade, LD - Limite de Detção, O resultado L2E-02 aplica 1,2x100=120, o resultado 23E-02 aplica 2,3x10=23 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Versão: 1.0
 Boletim Definitivo
 Cliente: Amabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sâãs I Am. 4D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300254

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	10	µg/L	-

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. Para mais informações consulte o Regulamento de Qualidade, LD - Limite de Detção, O resultado L2E-02 aplica 1,2x100=120, o resultado 23E-02 aplica 2,3x10=23 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 1: Amostra 120 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Apoteol, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Coleta: SÁIA I Am. 5
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1300927 / 130285

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	49	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VANDRÉIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se a uma única amostra. Não é possível a reanálise de amostras. O presente relatório é emitido em 2 (dois) exemplares. O presente relatório é emitido em 2 (dois) exemplares.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Apoteol, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Coleta: SÁIA I Am. 5D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1300927 / 130286

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	47	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VANDRÉIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se a uma única amostra. Não é possível a reanálise de amostras. O presente relatório é emitido em 2 (dois) exemplares. O presente relatório é emitido em 2 (dois) exemplares.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 1: Amostra 330 minutos e Duplicado



Boletim Definivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio I Am. 7
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 130052 / 130259

Resultados das Análises				
Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	14	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
 VANDERBES

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.



Boletim Definivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio I Am. 7D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 130052 / 130280

Resultados das Análises				
Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	11	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
 VANDERBES

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 2: Amostra 1 minuto e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra


Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II An. 1
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300052 / 1300283

Data de Coleta: 26/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	12	µg/L	—

A Chefe de Divisão



VANDAS REIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3

Página 1 de 1

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II An. 1D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300052 / 1300284

Data de Coleta: 26/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	12	µg/L	—

A Chefe de Divisão



VANDAS REIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3

Página 1 de 1

Ensaio 2: Amostra 15 minutos e Duplicado

Versão: 1.0
 Boletim Definitivo
 Cliente: Amabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio II Am. 2
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300285

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	5,2	µg/L	-

A Chefe de Divisão

[Assinatura]

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. O limite de quantificação, LD, é o limite de deteção. O resultado 1,2E+00 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Versão: 1.0
 Boletim Definitivo
 Cliente: Amabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio II Am. 2D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300286

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	6,5	µg/L	-

A Chefe de Divisão

[Assinatura]

Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. O limite de quantificação, LD, é o limite de deteção. O resultado 1,2E+00 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 2: Amostra 30 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II Am. 3
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300052 / 1300267

Data de Coleta: 26/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recepção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	36	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VERGUEIRAS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2x1000=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.

- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.LV.B.3
Página 1 de 1

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II Am. 3D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 1300052 / 1300268

Data de Coleta: 26/02/2013
Hora de Coleta:
Data de Recepção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	42	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VERGUEIRAS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2x1000=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.

- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.LV.B.3
Página 1 de 1

Ensaio 2: Amostra 60 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Cozilhais: Sítio II, Arn. 4
Código:
Responsável pela Cozilhais: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300289

Data de Cozilhais: 26/02/2013
Hora de Cozilhais:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	64	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Versão: 1.0

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente, IP, não sendo aplicável a outros laboratórios. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L e não em mg/L.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Cozilhais: Sítio II, Arn. 4D
Código:
Responsável pela Cozilhais: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300270

Data de Cozilhais: 26/02/2013
Hora de Cozilhais:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	66	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Versão: 1.0

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente, IP, não sendo aplicável a outros laboratórios. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L e não em mg/L.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 2: Amostra 180 minuto e Duplicado



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201300251

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Cozêlas: Sítio II, Arn. 6
Código:
Responsável pela Cozêlas: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300273

Data de Cozêlas: 26/02/2013
Hora de Cozêlas:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	13	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente. Não é um método certificado. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não certificado.



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201300252

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Cozêlas: Sítio II, Arn. 6D
Código:
Responsável pela Cozêlas: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300274

Data de Cozêlas: 26/02/2013
Hora de Cozêlas:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	8.4	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente. Não é um método certificado. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. O valor de referência é expresso em mg/L. # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não certificado.

Ensaio 2: Amostra 330 minutos e Duplicado



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201300253

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sãta II Am. 7
Código:
Responsável pela Colheita/Cliente
Relatório / ID: 1300952 / 130275

Data de Colheita: 25/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	15	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VANDRÉIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se ao valor médio de 3 amostras. O valor de referência refere-se ao valor médio de 3 amostras.
- Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE
Relatório de Ensaio Nº 201300254

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporel, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sãta II Am. 7D
Código:
Responsável pela Colheita/Cliente
Relatório / ID: 1300952 / 130276

Data de Colheita: 25/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	16	µg/L	—

A Chefe de Divisão

[Assinatura]
VANDRÉIS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado apresentado refere-se ao valor médio de 3 amostras. O valor de referência refere-se ao valor médio de 3 amostras.
- Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 3: Branco e Duplicado

Boletim Definivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Coelha: Sítio III Branco
 Código:
 Responsável pela Coelha: Cliente
 Relatório / ID: 1300052 / 130027

Data de Coelha: 25/02/2013
 Hora de Coelha:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Codógeno	MMA 136 (SPME-GC/MS)	<0,6 (LO)	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser considerado válido se os resultados referenciados estiverem exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório para MMA no SPM, NP EN 15316, NP EN 15317 e NP EN 15318. O limite de quantificação, LO, é o limite de detecção, O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E+02 significa 2,3x100=230. O LO é 0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Coelha: Sítio III Branco D
 Código:
 Responsável pela Coelha: Cliente
 Relatório / ID: 1300052 / 130027

Data de Coelha: 25/02/2013
 Hora de Coelha:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Codógeno	MMA 136 (SPME-GC/MS)	<0,6 (LO)	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser considerado válido se os resultados referenciados estiverem exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório para MMA no SPM, NP EN 15316, NP EN 15317 e NP EN 15318. O limite de quantificação, LO, é o limite de detecção, O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E+02 significa 2,3x100=230. O LO é 0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 3: Amostra 1 minuto e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definido

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 1
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 130279

Data de Colheita: 26/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	13	µg/L	—

A Chefe de Divisão



V. MENDES

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
 Página 1 de 1

Versão: 1.0

Boletim Definido

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 1D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 130280

Data de Colheita: 26/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	14	µg/L	—

A Chefe de Divisão



V. MENDES

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
 Página 1 de 1

Ensaio 3: Amostra 15 minutos e Duplicado

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 2
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052/1300281

Data de Colheita: 26/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Receção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	26	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente. Não é um método certificado. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Aporral, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 2D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052/1300282

Data de Colheita: 26/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Receção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	25	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente. Não é um método certificado. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L. O valor de referência é expresso em µg/L.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 3: Amostra 60 minutos e Duplicado

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Amabel Robalo
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Série III Arn. 4
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300285

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	46	µg/L	-

A Chefe de Divisão



Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. O limite de detecção de quantificação, LD - Limite de Detecção, O resultado > LD=LOD significa 1,2x100=120, o resultado >SE=LOD significa 2,3x10=23 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Amabel Robalo
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Série III Arn. 4D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300052 / 1300286

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Ciódromo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	55	µg/L	-

A Chefe de Divisão



Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. O limite de detecção de quantificação, LD - Limite de Detecção, O resultado > LD=LOD significa 1,2x100=120, o resultado >SE=LOD significa 2,3x10=23 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 3: Amostra 120 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteol, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: S/Ale III Am. 5
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório / ID: 1300927 / 1300287

Data de Colheita: 25/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	98	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRIBS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 1,2x10⁻⁰² mg/L. O resultado Z=0,00 significa 2,30x10⁻⁰¹ mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteol, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: S/Ale III Am. 5D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório / ID: 1300927 / 1300288

Data de Colheita: 25/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	1,0E+2	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRIBS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 1,2x10⁻⁰² mg/L. O resultado Z=0,00 significa 2,30x10⁻⁰¹ mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 3: Amostra 180 minutos e Duplicado

Relatório de Ensaio Nº 201300267

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sítio III Am. 6
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300289

Data de Colheita: 26/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	1,3E+2	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Versão: 1.0

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente, não sendo reconhecido por organismos internacionais. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em unidades SI, arredondado para cima. O valor de referência é expresso em unidades SI e arredondado para cima.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Relatório de Ensaio Nº 201300268

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10
Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Colheita: Sítio III Am. 6D
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 130052 / 1300290

Data de Colheita: 26/02/2013
Hora de Colheita:
Data de Receção: 27/02/2013
Data Inic. Análise: 27/02/2013
Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 136 (SPME-GCMS)	1,7E+2	µg/L	—

A Chefe de Divisão



Versão: 1.0

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do Laboratório de Referência do Ambiente, não sendo reconhecido por organismos internacionais. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado é expresso em unidades SI, arredondado para cima. O valor de referência é expresso em unidades SI e arredondado para cima.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 3: Amostra 330 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteil, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sãta III Am. 7
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300927/130293

Data de Colheita: 25/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	27	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRÉS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 1,2x10⁻⁰² mg/L. O resultado Z=0,00 significa 2,30x10⁻⁰³ mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. ** - Ensaio subcontratado não aprovado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteil, 10
 Data de Emissão: 19/03/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sãta III Am. 7D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300927/130294

Data de Colheita: 25/02/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 27/02/2013
 Data Inic. Análise: 27/02/2013
 Data Fim Análise: 19/03/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	1,7E+2	µg/L	—

A Chefe de Divisão


 VANDRÉS

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/WW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 1,2x10⁻⁰² mg/L. O resultado Z=0,00 significa 2,30x10⁻⁰³ mg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio subcontratado. ** - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 4: Branco e Duplicado



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201302295

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10

Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Coelha: Sítio VI Branco
Código:
Responsável pela Coelha: Cliente
Relatório / ID: 1300397 / 1302300

Data de Coelha: 17/07/2013
Hora de Coelha:
Data de Recolha: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cocórtico	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<05 (LQ)	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

[Assinatura]
Vander Reis

Este relatório só pode ser considerado em íntegro. Os resultados referidos, exclusivamente a amostra analisada, MMA e 45 relatórios internos do laboratório, são válidos para o período de validade da amostra analisada. O limite de quantificação, LD - Limite de Detecção, O resultado 1,2E+02 significa 1,2x10⁰=120, o resultado 2,3E+02 significa 2,3x10⁰=2300.00 (023) e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.L4B.3

Página 1 de 1



LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA DO AMBIENTE

Relatório de Ensaio Nº 201302295

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Aporral, 10

Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Porto de Coelha: Sítio VI Branco
Código:
Responsável pela Coelha: Cliente
Relatório / ID: 1300397 / 1302300

Data de Coelha: 17/07/2013
Hora de Coelha:
Data de Recolha: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cocórtico	MMA 136 (SPME-GC-MS)	<05 (LQ)	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

[Assinatura]
Vander Reis

Este relatório só pode ser considerado em íntegro. Os resultados referidos, exclusivamente a amostra analisada, MMA e 45 relatórios internos do laboratório, são válidos para o período de validade da amostra analisada. O limite de quantificação, LD - Limite de Detecção, O resultado 1,2E+02 significa 1,2x10⁰=120, o resultado 2,3E+02 significa 2,3x10⁰=2300.00 (023) e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado, # - Ensaio subcontratado não acreditado.

4.244.L4B.3

Página 1 de 1

Ensaio 4: Amostra 1 minuto e Duplicado



Boletim Definido: Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio II An. 1
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 100397/130272

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	76	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.



Boletim Definido: Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio II An. 1D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 100397/130273

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	83	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2000E+02, o resultado 2,3E-02 significa 2.3000E-02 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 4: Amostra 30 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II An. 3
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 100397/1302276

Data de Coleta: 17/07/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	1,4E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SMEWW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E-02 significa 1,20E-02 ou o resultado 2,3E-02 significa 2,30E-02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
Página 1 de 1

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio II An. 3D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 100397/1302277

Data de Coleta: 17/07/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	1,4E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SMEWW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E-02 significa 1,20E-02 ou o resultado 2,3E-02 significa 2,30E-02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
Página 1 de 1

Ensaio 4: Amostra 120 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteil, 10
 Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: SÁIS II Am. 5
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300397 / 1302280

Data de Colheita: 17/07/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	3,9E+2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 120 minutos e o resultado 235:00 significa 2.300,00 µg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio accreditado. ** - Ensaio não-acreditado (não acreditado).

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Apoteil, 10
 Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: SÁIS II Am. 5D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório ID: 1300397 / 1302281

Data de Colheita: 17/07/2013
 Hora de Colheita:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	3,9E+2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. SME/W, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LQ - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado LQ=0,00 significa 120 minutos e o resultado 235:00 significa 2.300,00 µg/L e assim sucessivamente.
 * - Ensaio accreditado. ** - Ensaio não-acreditado (não acreditado).

Ensaio 4: Amostra 180 minutos e Duplicado

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/06/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio II Am. 6
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 13003977/1302282

Data de Coleta: 19/07/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	3,0E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. Não são métodos aprovados pelo Laboratório de Referência do Ambiente. O resultado apresentado não pode ser utilizado para fins legais. O presente relatório é propriedade da Agência Portuguesa do Ambiente. É proibida a reprodução total ou parcial sem autorização prévia da Agência Portuguesa do Ambiente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/06/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio II Am. 6D
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 13003977/1302283

Data de Coleta: 19/07/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	2,6E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do Laboratório de Referência do Ambiente. Não são métodos aprovados pelo Laboratório de Referência do Ambiente. O resultado apresentado não pode ser utilizado para fins legais. O presente relatório é propriedade da Agência Portuguesa do Ambiente. É proibida a reprodução total ou parcial sem autorização prévia da Agência Portuguesa do Ambiente.
 # - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 4: Amostra 330 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Bolém Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 29/08/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Colheita: Sítio I Am. 7
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1303397 / 1302284

Data de Colheita: 17/07/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	6,7E+2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. SMENW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.20000000, o resultado 2,3E-02 significa 2.30000000 e assim sucessivamente.
* - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Versão: 1.0

Bolém Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportel, 10
Data de Emissão: 29/08/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Colheita: Sítio II Am. 7D
Código:
Responsável pela Colheita: Cliente
Relatório ID: 1303397 / 1302285

Data de Colheita: 17/07/2013
Hora de Colheita:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC/MS)	6,7E+2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. SMENW, ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.20000000, o resultado 2,3E-02 significa 2.30000000 e assim sucessivamente.
* - Ensaio subcontratado. * - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 5: Amostra 1 minuto e Duplicado



Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio III Am. 1
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 130397 / 1302286

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	99	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do laboratório. S.M.E.N.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 120,00mg/L, o resultado 2,5E+02 significa 250,00mg/L e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
 Página 1 de 1



Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio III Am. 1D
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 130397 / 1302287

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	1,0E+2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é um método interno do laboratório. S.M.E.N.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LO - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 120,00mg/L, o resultado 2,5E+02 significa 250,00mg/L e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
 Página 1 de 1

Ensaio 5: Amostra 30 minutos e Duplicado


Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio III Am. 3
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 1302397 / 1302290

Data de Coleta: 19/09/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC-MS)	6.4E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Rebelo
 Endereço: R. do Alportal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra
 Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Ponto de Coleta: Sítio III Am. 3D
 Código:
 Responsável pela Coleta: Cliente
 Relatório ID: 1302397 / 1302291

Data de Coleta: 19/09/2013
 Hora de Coleta:
 Data de Recção: 19/07/2013
 Data Inic. Análise: 19/07/2013
 Data Fim Análise: 22/09/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloroformo	MMA 136 (SPME-GC-MS)	6.4E-2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório

 Vanda Reis

Ensaio 5: Amostra 60 minutos e Duplicado

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 4
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório / ID: 1300397 / 1302292

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Codógeno	MMA 136 (SPME-GC/MS)	7,85±2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 V. Andreia

Este relatório só pode ser considerado válido se os resultados referenciados estiverem devidamente acompanhados à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório para MMA no ar. MMA NP EN 14186 é o método externo. O limite de quantificação, LD, é Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, #* - Ensaio subcontratado não acreditado.

Boletim Definitivo Versão: 1.0
 Cliente: Anabela Ribeiro
 Endereço: R. do Aporal, 10
 Data de Emissão: 20/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
 Localidade/Concelho:
 Porto de Colheita: Sítio III Am. 4D
 Código:
 Responsável pela Colheita: Cliente
 Relatório / ID: 1300397 / 1302293

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidade	V. Referência
Química Orgânica				
Codógeno	MMA 136 (SPME-GC/MS)	7,85±2	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


 V. Andreia

Este relatório só pode ser considerado válido se os resultados referenciados estiverem devidamente acompanhados à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório para MMA no ar. MMA NP EN 14186 é o método externo. O limite de quantificação, LD, é Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1,2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2,3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
 # - Ensaio subcontratado, #* - Ensaio subcontratado não acreditado.

Ensaio 5: Amostra 120 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/08/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho: 17/07/2013
Ponto de Coleta: Sãde III Am. 5
Código: 19/07/2013
Data Rec: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 22/08/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1300397 / 1302284

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	1,8E+3	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. S.M.E.N.V., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2.3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não aprovado.

Versão: 1.0

Boletim Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/08/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho: 17/07/2013
Ponto de Coleta: Sãde III Am. 5D
Código: 19/07/2013
Data Rec: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 22/08/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório / ID: 1300397 / 1302285

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cromóforo	MMA 136 (SPME-GCMS)	1,8E+3	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA é o método interno do laboratório. S.M.E.N.V., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação. LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.2x100=120, o resultado 2,3E-02 significa 2.3x0,01=0,023 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. # - Ensaio subcontratado não aprovado.

Ensaio 5: Amostra 330 minutos e Duplicado

Versão: 1.0

Bolém Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio III Am. 7
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 100397/1302293

Data de Coleta: 17/07/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	2,2E+3	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.20000E+02, o resultado 2,3E+02 significa 2.30000E+02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
Página 1 de 1

Versão: 1.0

Bolém Definitivo

Cliente: Anabela Rebelo
Endereço: R. do Alportal, 10
Data de Emissão: 29/09/2013

Identificação da Amostra

Tipo de amostra: Águas Residuais
Localidade/Concelho:
Ponto de Coleta: Sítio III Am. 7D
Código:
Responsável pela Coleta: Cliente
Relatório ID: 100397/1302298

Data de Coleta: 17/07/2013
Hora de Coleta:
Data de Recção: 19/07/2013
Data Inic. Análise: 19/07/2013
Data Fim Análise: 22/08/2013

Resultados das Análises

Ensaio	Método	Resultado	Unidades	V. Referência
Química Orgânica				
Cloróformo	MMA 106 (SPME-GCMS)	2,1E+3	µg/L	—

A Diretora do Laboratório


Vanda Reis

Este relatório só pode ser reproduzido na íntegra. Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada. MMA são métodos internos do laboratório. S.M.E.W., ISO, ASTM, NP e EN são métodos normalizados. LD - Limite de Quantificação, LD - Limite de Detecção. O resultado 1,2E+02 significa 1.20000E+02, o resultado 2,3E+02 significa 2.30000E+02 e assim sucessivamente.
- Ensaio subcontratado. #* - Ensaio subcontratado não aprovado.

4.244.LAB.3
Página 1 de 1

Anexo A.4

IBM SPSS Statistics 20

Output referente à var. BkP (equação 4.4)

REGRESSION

```

/DESCRIPTIVES MEAN STDDEV CORR SIG N
/MISSING LISTWISE
/STATISTICS COEFF OUTS CI(95) R ANOVA
/CRITERIA=PIN(.05) POUT(.10)
/NOORIGIN
/DEPENDENT T_CHCI3
/METHOD=FORWARD T_t T_CI2
/SCATTERPLOT=( *ZRESID , *ZPRED)
/RESIDUALS HISTOGRAM(ZRESID) NORMPROB(ZRESID)
/SAVE RESID.

```

Regression

[DataSet1] G:\Doutoramento\REVISAO_TESE\Dados_Eq_capitulo_3\Var_BkP\Dados_EQ_Bkp_CTV.sav

Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
T_CHCI3	2,8103	1,07363	35
T_t	3,5867	1,94565	35
T_CI2	,9086	,07052	35

Correlations

		T_CHCI3	T_t	T_CI2
Pearson Correlation	T_CHCI3	1,000	,355	-,837
	T_t	,355	1,000	,010
	T_CI2	-,837	,010	1,000
Sig. (1-tailed)	T_CHCI3	.	,018	,000
	T_t	,018	.	,476
	T_CI2	,000	,476	.
N	T_CHCI3	35	35	35
	T_t	35	35	35
	T_CI2	35	35	35

Variables Entered/Removed^a

Model	Variables Entered	Variables Removed	Method
1	T_CI2	.	Forward (Criterion: Probability-of- F-to-enter <= , 050)
2	T_t	.	Forward (Criterion: Probability-of- F-to-enter <= , 050)

a. Dependent Variable: T_CHCl3

Model Summary^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,837 ^a	,701	,691	,59638
2	,913 ^b	,833	,823	,45228

a. Predictors: (Constant), T_CI2

b. Predictors: (Constant), T_CI2, T_t

c. Dependent Variable: T_CHCl3

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	27,454	1	27,454	77,192	,000 ^b
	Residual	11,737	33	,356		
	Total	39,191	34			
2	Regression	32,645	2	16,323	79,795	,000 ^c
	Residual	6,546	32	,205		
	Total	39,191	34			

a. Dependent Variable: T_CHCl3

b. Predictors: (Constant), T_CI2

c. Predictors: (Constant), T_CI2, T_t

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
		B	Std. Error	Beta		
1	(Constant)	14,389	1,322		10,887	,000
	T_CI2	-12,743	1,450	-,837	-8,786	,000
2	(Constant)	13,721	1,011		13,570	,000
	T_CI2	-12,801	1,100	-,841	-11,637	,000
	T_t	,201	,040	,364	5,038	,000

Coefficients^a

Model		95,0% Confidence Interval for B	
		Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	11,700	17,078
	T_CI2	-15,694	-9,792
2	(Constant)	11,661	15,780
	T_CI2	-15,041	-10,560
	T_t	,120	,282

a. Dependent Variable: T_CHCl3

Excluded Variables^a

Model		Beta In	t	Sig.	Partial Correlation	Collinearity Statistics
						Tolerance
1	T_t	,364 ^b	5,038	,000	,665	1,000

a. Dependent Variable: T_CHCl3

b. Predictors in the Model: (Constant), T_CI2

Residuals Statistics^a

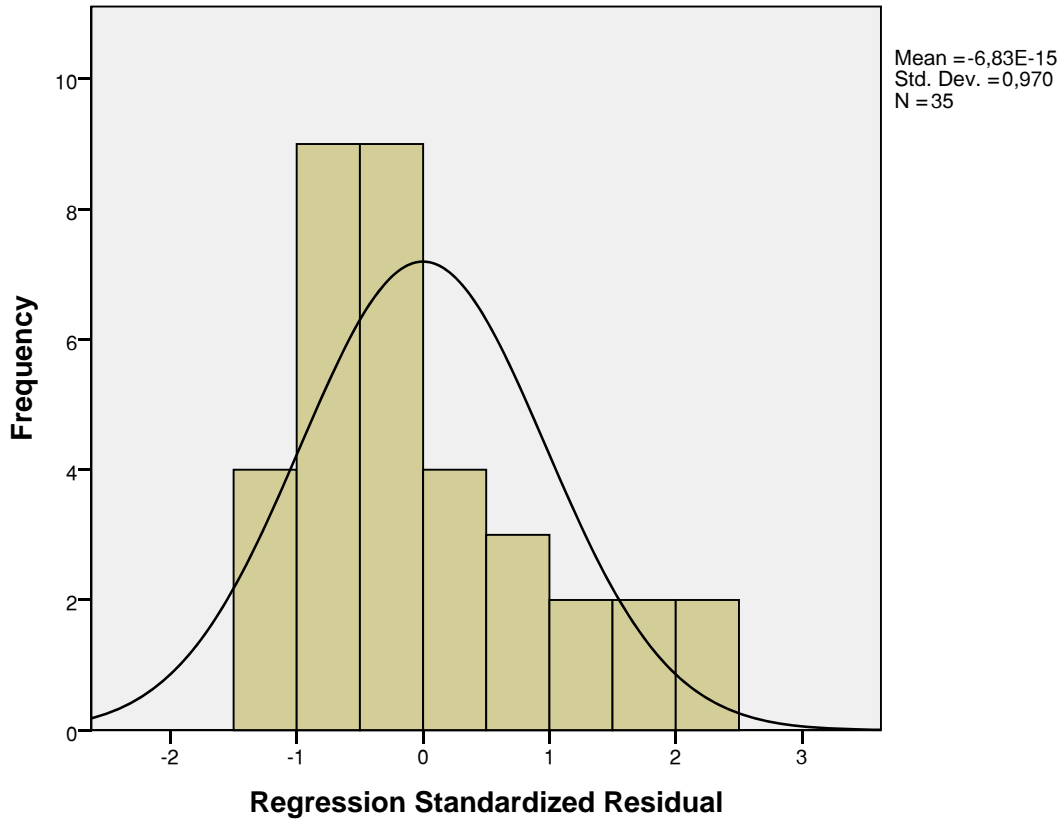
	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	N
Predicted Value	1,2984	4,4051	2,8103	,97988	35
Residual	-,67547	,94057	,00000	,43878	35
Std. Predicted Value	-1,543	1,628	,000	1,000	35
Std. Residual	-1,493	2,080	,000	,970	35

a. Dependent Variable: T_CHCl3

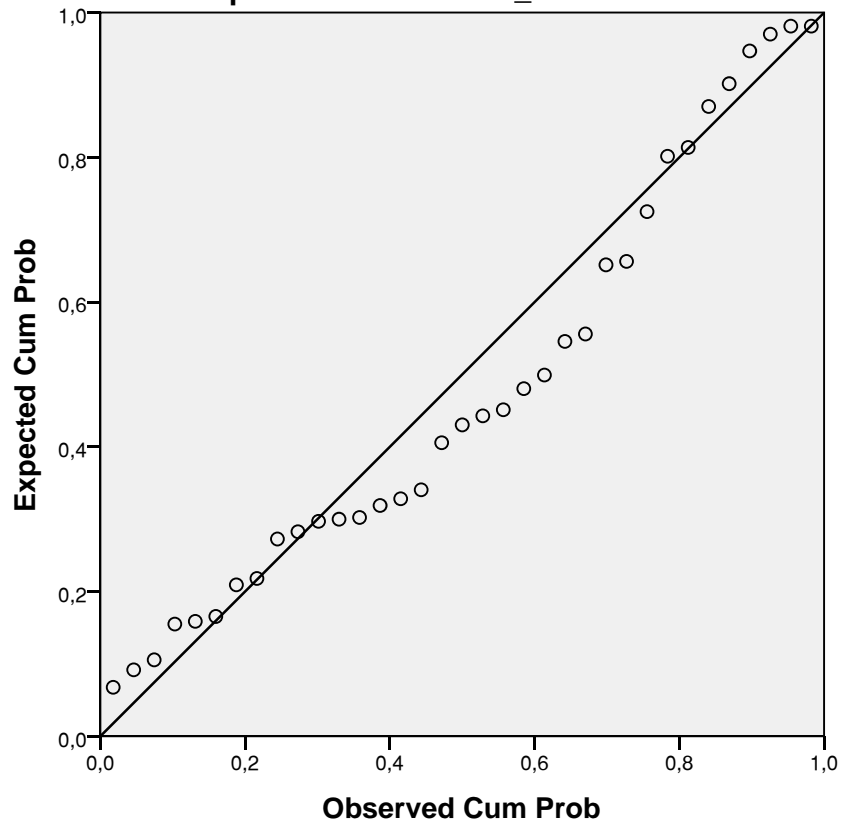
Charts

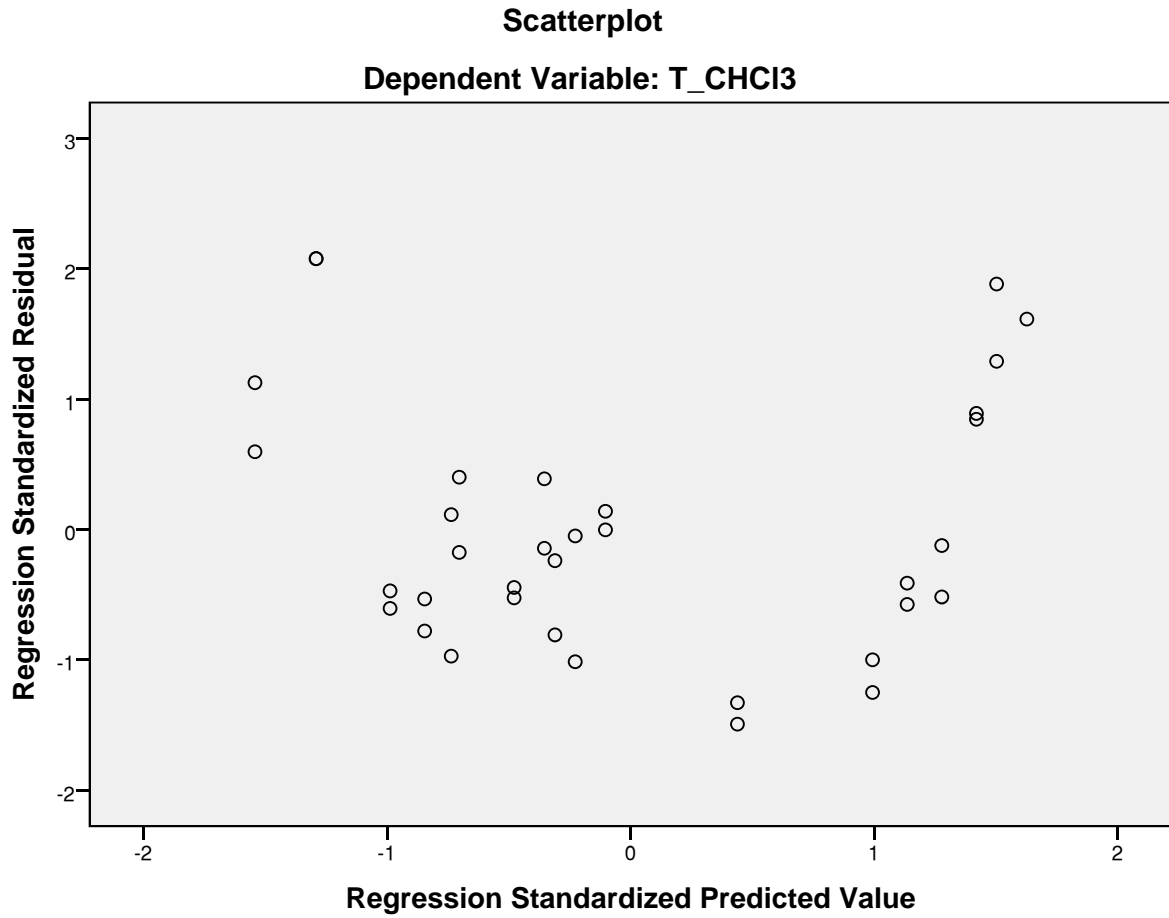
Histogram

Dependent Variable: T_CHCl3



Normal P-P Plot of Regression Standardized Residual
Dependent Variable: T_CHCl3





*Nonparametric Tests: One Sample.

NPTESTS

```

/ONESAMPLE TEST (RES_1) KOLMOGOROV_SMIRNOV(NORMAL=SAMPLE )
/MISSING SCOPE=ANALYSIS USERMISSING=EXCLUDE
/CRITERIA ALPHA=0.05 CILEVEL=95.

```

Nonparametric Tests

[DataSet1] G:\Doutoramento\REVISAO_TESE\Dados_Eq_capitulo_3\Var_BkP\Dados_EQ_Bkp_CTV.sav

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of Unstandardized Residual is normal with mean -0,00 and standard deviation 0,44.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,600	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

Anexo A.5

IBM SPSS Statistics 20

Output referente à var. SC (equação 4.5)

REGRESSION

```

/DESCRIPTIVES MEAN STDDEV CORR SIG N
/MISSING LISTWISE
/STATISTICS COEFF OUTS CI(95) R ANOVA
/CRITERIA=PIN(.05) POUT(.10)
/NOORIGIN
/DEPENDENT T_CHCI3
/METHOD=FORWARD T_t T_C12
/SCATTERPLOT=( *ZRESID , *ZPRED)
/RESIDUALS HISTOGRAM(ZRESID) NORMPROB(ZRESID)
/SAVE RESID.

```

Regression

[DataSet1] G:\Doutoramento\REVISAO_TESE\Dados_Eq_capitulo_3\Var_SC\Dados_EQ_SC_CTV.sav

Descriptive Statistics

	Mean	Std. Deviation	N
T_CHCI3	5,0585	1,31106	35
T_t	3,4100	1,84333	35
T_C12	,4797	,35725	35

Correlations

		T_CHCI3	T_t	T_C12
Pearson Correlation	T_CHCI3	1,000	,561	-,785
	T_t	,561	1,000	-,022
	T_C12	-,785	-,022	1,000
Sig. (1-tailed)	T_CHCI3	.	,000	,000
	T_t	,000	.	,450
	T_C12	,000	,450	.
N	T_CHCI3	35	35	35
	T_t	35	35	35
	T_C12	35	35	35

Variables Entered/Removed^a

Model	Variables Entered	Variables Removed	Method
1	T_CI2	.	Forward (Criterion: Probability-of- F-to-enter <= , 050)
2	T_t	.	Forward (Criterion: Probability-of- F-to-enter <= , 050)

a. Dependent Variable: T_CHCl3

Model Summary^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,785 ^a	,617	,605	,82387
2	,955 ^b	,912	,907	,40086

a. Predictors: (Constant), T_CI2

b. Predictors: (Constant), T_CI2, T_t

c. Dependent Variable: T_CHCl3

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	36,042	1	36,042	53,100	,000 ^b
	Residual	22,399	33	,679		
	Total	58,442	34			
2	Regression	53,299	2	26,650	165,844	,000 ^c
	Residual	5,142	32	,161		
	Total	58,442	34			

a. Dependent Variable: T_CHCl3

b. Predictors: (Constant), T_CI2

c. Predictors: (Constant), T_CI2, T_t

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
		B	Std. Error	Beta		
1	(Constant)	6,441	,235		27,368	,000
	T_CI2	-2,882	,395	-,785	-7,287	,000
2	(Constant)	5,102	,173		29,545	,000
	T_CI2	-2,838	,192	-,773	-14,745	,000
	T_t	,387	,037	,544	10,363	,000

Coefficients^a

Model		95,0% Confidence Interval for B	
		Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	5,962	6,920
	T_CI2	-3,687	-2,077
2	(Constant)	4,750	5,453
	T_CI2	-3,230	-2,446
	T_t	,311	,463

a. Dependent Variable: T_CHCl3

Excluded Variables^a

Model		Beta In	t	Sig.	Partial Correlation	Collinearity Statistics
						Tolerance
1	T_t	,544 ^b	10,363	,000	,878	1,000

a. Dependent Variable: T_CHCl3

b. Predictors in the Model: (Constant), T_CI2

Residuals Statistics^a

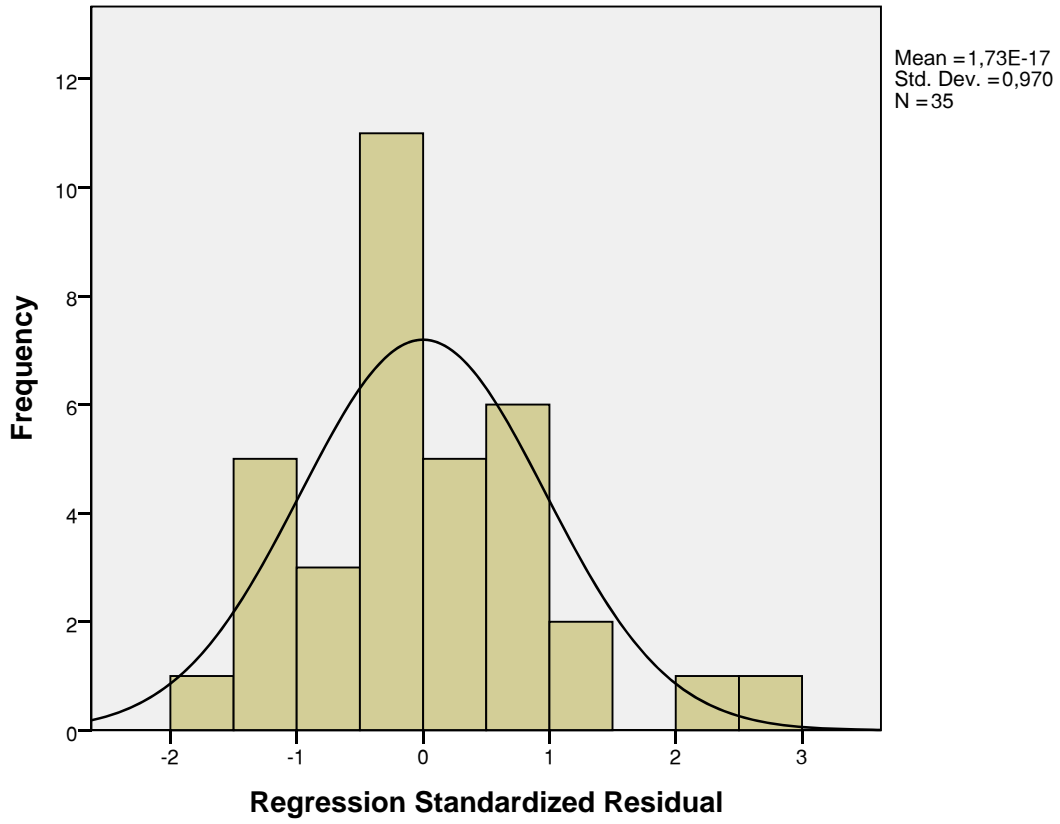
	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	N
Predicted Value	2,7780	7,3244	5,0585	1,25205	35
Residual	-,60605	1,03857	,00000	,38889	35
Std. Predicted Value	-1,821	1,810	,000	1,000	35
Std. Residual	-1,512	2,591	,000	,970	35

a. Dependent Variable: T_CHCl3

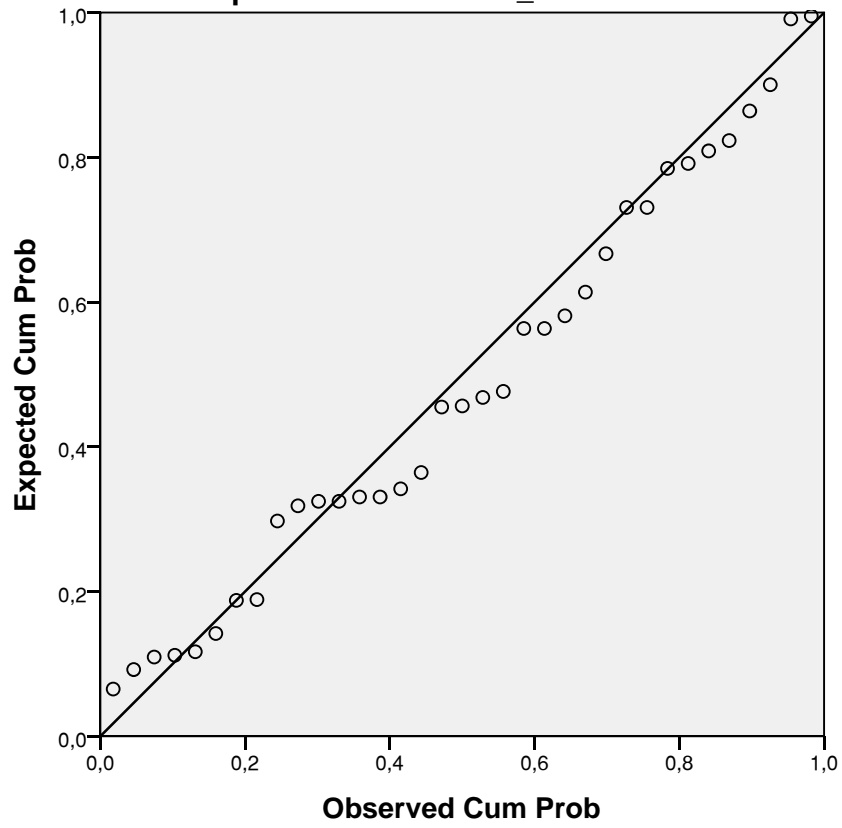
Charts

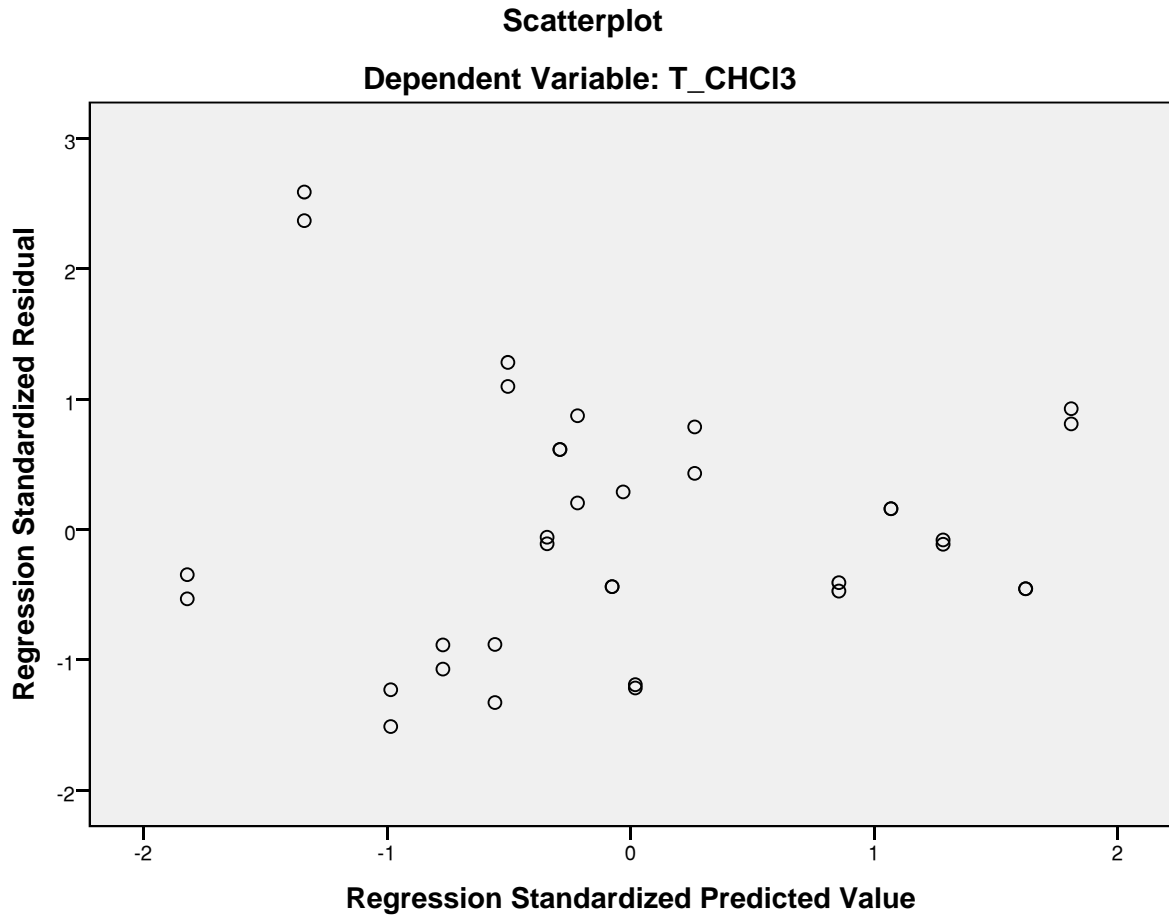
Histogram

Dependent Variable: T_CHCl3



Normal P-P Plot of Regression Standardized Residual
Dependent Variable: T_CHCl3





*Nonparametric Tests: One Sample.

NPTESTS

```
/ONESAMPLE TEST (RES_1) KOLMOGOROV_SMIRNOV(NORMAL=SAMPLE )
/MISSING SCOPE=ANALYSIS USERMISSING=EXCLUDE
/CRITERIA ALPHA=0.05 CILEVEL=95.
```

Nonparametric Tests

[DataSet1] G:\Doutoramento\REVISAO_TESE\Dados_Eq_capitulo_3\Var_SC\Dados_EQ_SC_CTV.sav

Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of Unstandardized Residual is normal with mean -0,00 and standard deviation 0,39.	One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test	,899	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

