



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Faculdade de Ciências Exatas

Preparação e caracterização de efluentes sintéticos

João Gonçalo Lourenço

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof^a. Doutora Maria Isabel Ferra

Covilhã, Outubro de 2014

Dedicatória

Para os meus filhos, Tomás e Francisca, que foram a força motriz da minha inspiração e esforço durante esta longa caminhada. Que vos sirva também de inspiração um dia mais tarde. Um abraço do tamanho do mundo, do vosso pai. Por vós, para vós.

Agradecimentos

Endosso os meus agradecimentos a todos os que fizeram parte desta minha longa caminhada.

Começo por mencionar quem, de uma forma indelével, marcou determinantemente a minha vida em todos os sentidos - Mãe, tia Bá, Avó e Margarida, a minha irmã; sem estas pessoas teria sido verdadeiramente impossível chegar até aqui. Obrigado por acreditarem e por nunca desistirem de me ter apoiado. Esta postura de persistência, resiliência, fé e amizade incondicional forma um legado que me foi passado com sucesso. Tentarei fazer, com a mesma postura, semelhante esforço com os meus filhos.

Uma palavra de apreço e carinho à minha tia-avó, Dr^a. Maria de Jesus Teixeira. Obrigado Tia Gi. Quota-parte deste meu percurso também é da sua responsabilidade.

À Dr^a. Mónica Silva, minha ex-colega de trabalho e amiga, com a qual espero, com veemência, ter a oportunidade de voltar a trabalhar. Obrigado pela grande orientação, saber, humildade e por me fazer olhar para a química de uma outra perspetiva.

Um obrigado especial à minha orientadora, Professora Doutora Isabel Ferra, pela paciência, pela disponibilidade, pelo saber, pelo rigor e por toda a compreensão. Como seu antigo aluno de licenciatura, afirmo que foi uma honra tê-la tido como orientadora.

Os meus agradecimentos à D^a. Ana, técnica do laboratório de efluentes pelo precioso auxílio prestado durante este trabalho.

At last but not the least, aos meus filhos e minha esposa, a minha família. Sem ela este percurso não faria sentido. Passámos momentos intensos que me encheram de força para aqui chegar! Guardo tudo isso com muito amor e carinho, para a eternidade!

Muito obrigado a todos!

Resumo

Neste estudo preparou-se um efluente sintético de modo a simular efluentes tratados com possibilidade de serem reutilizados, por exemplo, na rega de campos de golfe, como acontece na região do Algarve. Durante a realização do trabalho procurou-se mostrar a possibilidade da preparação de um efluente usando água proveniente de um lago situado num jardim urbano, o que pode garantir a presença de substâncias húmicas, indicar a diferença de comportamento da água do lago e do efluente sintetizado, através da medição de vários parâmetros, procurar qual a influência que pode ter no comportamento dos efluentes o intervalo de tempo (até 3 meses) entre a sua preparação, ou recolha, e a realização das análises. Fez-se ainda uma breve discussão acerca da importância da validação dos métodos de ensaio.

Dos resultados obtidos, observou-se uma homogeneidade do comportamento das amostras, com resultados bastante consistentes quanto à sua caracterização. Demonstrou-se a possibilidade de se prepararem efluentes sintéticos partindo de águas superficiais. O intervalo de tempo (3 meses) entre a preparação (ou recolha) e a realização dos ensaios não contribuiu para alterações significativas dos efluentes. Verificou-se ainda a importância do azoto no traçado das curvas de *breakpoint*.

Palavras-chave

Efluente sintético, *breakpoint*, cloro, desinfeção.

Abstract

In this study synthetic effluents which simulate treated wastewater, with the possibility of reuse, for example, in golf courses irrigation, in Algarve region, were prepared. Along this work it was intended to show the possibility of preparing an effluente using water from a lake located in an urban park, which may ensure the presence of humic substances, to indicate the difference of behaviour between the lake water and the synthetised effluent by the measurement of several parameters and finding out the influence of the time interval (3 months) between sampling, or effluent synthesis and experimental analyses.

From the obtained results, homogeneity of behaviour of the samples was observed with fairly consistent results regarding its characterization. Also, the possibility of preparing synthetic effluents starting from surface waters was demonstrated. The time interval (3 months) between sampling, or effluent synthesis and experimental analyses did not contribute to significant changes of the effluente characteristics. Still, the important role of nitrogen on breakpoint curves shape was also observed.

Key words

Synthetic effluent, breakpoint, chlorine, disinfection.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	14
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	16
2.1 - Qualidade da água ao longo da História	16
2.2 - Desinfecção da água	17
2.3 - Trihalometanos	18
2.4 - Matéria orgânica dissolvida	21
2.5 - Cloração e <i>breakpoint</i>	25
2.6 - Equilíbrio do cloro	28
2.7 - Cloraminas	29
2.8 - Métodos Analíticos	32
2.8.1 - Determinação do cloro	32
2.8.2 - Determinação de azoto	36
2.8.2.1 - Azoto total	37
2.8.2.2 - Azoto Kjeldahl	38
2.8.2.3 - Azoto amoniacal	39
2.8.3 - Carência Química de Oxigênio (CQO)	39
2.8.4 - Carbono Orgânico Total (TOC)	41
2.8.5 - Absorvância Específica (SUVA)	41
2.9 - Análise estatística	42
2.9.1 - Componentes da exatidão	43
2.9.2 - Limiares analíticos (LD e LQ)	46
Capítulo 3 - Parte experimental	49
3.1 - Água do lago	49
3.2 - Efluente sintético	50
3.3 - Esquema do ensaio, reagentes e equipamento	51
3.3.1 - Reagentes	52
3.3.2 - Equipamento e instrumentação	53
3.4 - Procedimentos experimentais	54
3.4.1 - Determinação de cloro residual	54
3.4.2 - Determinação do azoto kjeldahl e amoniacal	55
3.4.3 - Determinação da CQO	56
Capítulo 4 - Resultados e discussão	58
4.1 - Identificação das amostras	58
4.2 - Resultados	59
4.2.1 - Caracterização das amostras filtradas e efluentes sintéticos	59

4.2.2 - Curvas de <i>breakpoint</i>	66
4.2.3 - LQ e LD teóricos - método do TC, IC e TOC	71
Capítulo 5 - Conclusões	75
Bibliografia	77

Lista de figuras

Figura 2.1 - Reação de obtenção de THM

Figura 2.2 - Estrutura dos THM

Figura 2.3 - Modelo estrutural dos ácidos húmicos (adaptado de Dragunov *et al*, 1948)

Figura 2.4 - Modelo estrutural dos ácidos húmicos (adaptado de Schulten, 1998)

Figura 2.5 - Equilíbrio cloro em função do pH

Figura 2.6 - Esquematização das reações das cloraminas

Figura 2.7 - *Curva de breakpoint* do cloro

Figura 2.8 - Modelo de alvos que ilustra justeza ou veracidade e precisão

Figura 2.9 - Ilustração da incerteza

Figura 2.10 - Ilustração da determinação do LD com fundamento estatístico

Figura 2.11 - Limite de deteção proposto por Miller

Figura 3.1 - Local da colheita das amostras (vista frontal)

Figura 3.2 - Local da colheita das amostras (vista geral)

Figura 3.3 - Diagrama do procedimento experimental global

Figura 3.4 - Diagrama do método iodométrico na determinação do cloro residual

Figura 3.4 - Diagrama da fase de digestão

Figura 3.5 - Diagrama da fase de destilação seguida de titulação

Figura 3.6 - Diagrama do método para a determinação da CQO

Figura 4.1 - Diagrama do ensaio realizado em 20-07-2013 partindo das amostras de 12-04-2013

Figura 4.2 - Gráfico dos valores de pH

Figura 4.3 - Gráfico dos valores de N_{Kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$

Figura 4.4 - Gráfico dos valores de TOC e IC

Figura 4.5 - Gráfico dos valores de TOC e SUVA

Figura 4.6 - Gráfico dos valores de CQO

Figura 4.7 - Espectros de AF-1 e ES-1a

Figura 4.8 - Espectros de AF-2 e ES-2

Figura 4.9 - Espectros de AF-3 e ES-3

Figura 4.10 - Espectros de ES-1b e ES-1c

Figura 4.11 - Espectros de AF-1, ES-1a, ES-1b e ES-1c

Figura 4.12 - Espectros de todas as amostras em estudo

Figura 4.13 - Valores das absorvâncias a 254 nm de todas as amostras

Figura 4.14 - *Breakpoint* de ES-1a

Figura 4.15 - *Breakpoint* de ES-2

Figura 4.16 - *Breakpoint* de ES-3

Figura 4.17 - *Breakpoint* de ES-1b

Figura 4.18 - *Breakpoint* de ES-1c

Figura 4.19 - *Breakpoints* ES-1a, ES-1b e ES-1c

Figura 4.20 - *Breakpoints* ES-1a, ES-2 e ES-3

Figura 4.21 - *Breakpoint* de ES-1a (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.22 - *Breakpoint* de ES-2 (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.23 - *Breakpoint* de ES-3 (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.24 - *Breakpoint* de ES-1b (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.25 - *Breakpoint* de ES-1c (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.26 - *Breakpoint* de ES-1a, ES-1b e ES-1c (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.27 - *Breakpoint* de ES-1a, ES-2 e ES-3 (cloro adicionado:N vs CRT)

Figura 4.28 - Retas de calibração de TC e IC

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Variação de pK_a do HOCl com a temperatura

Tabela 2.2 - Variação de pK_a do NH_4^+ com a temperatura

Tabela 4.1 - Identificação das amostras relativamente à data da colheita

Tabela 4.2 - Resultados gerais dos ensaios

Tabela 4.3 - Ensaio do carbono na forma orgânica (TOC), inorgânica (IC) e total (TC)

Tabela 4.4 - Valores de cloro no *breakpoint*

Tabela 4.5 - Valores de Cloro: $N_{kjeldahl}$ no *breakpoint*

Tabela 4.6 - Valores de concentração e sinal de TC e IC

Tabela 4.7 - Valores para a determinação teórica do LQ e LD do TC, TOC e IC

Lista de Acrónimos

AH	Ácidos Húmicos
AF	Ácidos Fúlvicos
CQO	Carência Química de Oxigênio
CRT	Cloro Residual Total
CV	Coeficiente de Variação
DBP	<i>Disinfection ByProducts</i> - Subprodutos de desinfecção
DOC	<i>Dissolved Organic Carbon</i> - Carbono Orgânico Dissolvido
FAS	<i>Ferrous Amonium Sulphate</i> - Sulfato ferroso amoniacal
HAA	<i>HaloAcetic Acid</i> - Ácidos Haloacéticos
IC	<i>Inorganic Carbon</i> - Carbono inorgânico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MRC	Materiais de Referência Certificados
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
SH	Substâncias Húmicas
SMEWW	<i>Standard Methods for de Examination of Water and Wastewater</i>
SUVA	<i>Specific UV Absorbance</i> - Absorvância UV Específica
TC	<i>Total Carbon</i> - Carbono Total
THM	Trihalometanos
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> - Carbono Orgânico Total
VIM	Vocabulário internacional de Metrologia

Capítulo 1

Introdução

A água cobre cerca de 71 % da superfície terrestre e é vital para todas as formas de vida conhecidas. Na Terra, 96,5 % da água encontra-se nos oceanos, 1,7 % no subsolo, 1,7 % nos glaciares e calotas polares e a restante fração sob a forma de vapor de água na atmosfera. É de notar que apenas 2,5 % de toda a água é doce e 98,8 % dessa água encontra-se na forma de gelo e no subsolo. Estimativas indicam que menos de 0,3 % da água doce é encontrada nos rios e lagos (Gleick, 1993). Portanto, é de toda a relevância abordar este tema como um dos principais bens, senão o principal da humanidade.

Durante séculos, a qualidade da água não foi considerada um fator restritivo, embora os aspetos estéticos (aparência, sabor e odor) possam ter influenciado a escolha da fonte. Historicamente, a água pura era limpa, clara, de bom sabor e sem odor. Ainda não se relacionava a água impura com as doenças, além de não se possuir a tecnologia necessária para se reconhecer que a estética agradável não garantiria a ausência de microrganismos danosos à saúde.

Com o crescimento populacional ao longo da História e o significativo aumento de conhecimentos científicos, originou-se um rápido desenvolvimento dos setores industrial e agrícola. A produção intensiva inerente a este desenvolvimento originou um aumento do volume de águas residuais, quer de origem industrial, quer doméstico e também agrícola. Foi assim introduzido um vasto número de poluentes nas águas residuais (Faria, 1991). Por isso, tornaram-se importantes os tratamentos aplicados à água, onde, entre outros, aparece a desinfecção, que desempenha um papel importante na redução da carga bacteriana, contribuindo para reduzir os riscos de contaminação por agentes patogénicos. Contudo, e apesar da relevância desta prática, a verdade é que uma classe de subprodutos de desinfecção organohalogenados (SOH) foi identificada nas águas devido à sua cloração, os quais constituem um risco, não só para a saúde humana, como para o ambiente (Richardson, 2003).

Em águas desta tipologia, ou seja, com presença acentuada de azoto nas diversas formas, sobretudo azoto amoniacal, pretende-se que a adição de cloro ao *breakpoint* consiga remover a maior quantidade de azoto amoniacal, convertendo-o na forma gasosa. A cloração ao *breakpoint* tem sido praticada como processo de remoção de amónia em estações de tratamento de águas residuais. No entanto, à grande escala, este é um processo que ainda não foi inteiramente compreendido (Brooks, 1999). Contudo, é de toda a relevância a caracterização tanto de águas para consumo como de efluentes, de forma que, aquando da sua cloração, seja minimizada a formação de SOH.

Na dissertação apresentada, depois de uma breve introdução, é feita uma revisão bibliográfica sobre alguns aspetos considerados mais importantes relacionados com a desinfecção da água e de efluentes (capítulo 2). No capítulo 3 é descrita a metodologia experimental e faz-se a descrição dos

métodos usados na realização dos ensaios. No capítulo 4 estão indicados os resultados experimentais e respectiva discussão. Por último, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões finais e algumas indicações sobre trabalho futuro que se considera pertinente.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 - Qualidade da água ao longo da História

Nos primórdios da civilização, os efeitos da captação da água e do lançamento dos dejetos eram desprezáveis, mas com o aumento da população em locais fixos, que se tornariam urbanos, acentuou-se a contaminação das águas superficial e subterrânea.

Na Índia, um documento com pelo menos 4000 anos, e que parece ser o primeiro a sistematizar uma metodologia de tratamento da água, orientava as pessoas à fervura ou exposição da água ao sol, ao uso de peças de cobre aquecidas que deveriam ser mergulhadas na água várias vezes, complementado com filtração e arrefecimento posterior em potes cerâmicos. O uso de alumínio para remover sólidos ocorreu pela primeira vez no Egito, por volta do ano 1500 a.C. (Baker; Taras, 1981).

Por volta de 700 a.C., foram construídos aquedutos, tuneis e cisternas para a captação, reserva e distribuição de água. Aproximadamente na mesma época, em Atenas, o abastecimento era feito por canais e túneis, embora nenhum tratamento fosse aplicado antes do seu uso ou consumo. Foram necessários séculos para que o ser humano reconhecesse que apenas a avaliação sensorial não era suficiente para julgar a qualidade da água. Os trabalhos para melhorar a salubridade da água, devido à existência de epidemias e proliferação de pestes, começaram por volta do século XIV, aparecendo a verdadeira e moderna engenharia sanitária em 1815, na Inglaterra, que se desenvolveu sobretudo após a epidemia de cólera em 1831. É ainda de registrar a primeira lei sanitária inglesa que data de 1848 (Brito, 1943).

Como tal, foram associadas as doenças à água. Desde a década de 1840, havia referências que indicavam que as epidemias de febre tifoide e de cólera em Londres estavam relacionadas com a água de má qualidade. Estudos do médico John Snow sobre epidemias anteriores foram decisivos para finalmente se demonstrar a veiculação de doenças pela água. A partir daí, e com o advento da microbiologia, tendo Louis Pasteur como pioneiro ao propor, em 1864, a Teoria Microbiana das Doenças, teve impulso o reconhecimento, em bases científicas, da associação entre a qualidade da água e saúde pública e o desenvolvimento das técnicas de tratamento da água (Hanza, 2005).

Até ao início do século XX não havia padrões de qualidade para a água potável. Nos Estados Unidos, ainda na década de 1890, a *United States Public Health Service* (USPHS) propôs um esforço cooperativo para a padronização dos testes microbiológicos, evoluindo para a primeira edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Da segunda metade do século XIX à primeira metade do século XX, o tratamento da água teve como objetivo central a clarificação e remoção de organismos patogênicos, em torno do qual se foram desenvolvendo as técnicas de coagulação, floculação, decantação e desinfecção. Porém, a partir dos anos 60 e 70 do século XX, o desenvolvimento agrícola e industrial impôs intensa produção e uso de novas substâncias químicas, dentre as quais os fármacos, agrotóxicos e hormonas sintéticas, implicando a necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento específicas mais complexas.

Assim, as tecnologias convencionais de tratamento, visando à clarificação e desinfecção da água foram sendo aprimoradas, incorporando novas técnicas ou variantes além do emprego de desinfetantes e, por conseguinte, a geração de novos produtos secundários de desinfecção (PROSAB-05, 2009).

2.2 - Desinfecção da água

A formação de subprodutos de desinfecção organohalogenados (DBP) constitui nos dias de hoje um tema de relevância uma vez que alguns deles são classificados como cancerígenos e, mais recentemente, estudos epidemiológicos indicaram que também estão associados a problemas reprodutivos e do desenvolvimento (Nieuwenhuijsen et al., 2000). Particular atenção tem sido dada aos trihalometanos (THM) (clorofórmio, bromodihalometano, clorodibromometano e bromofórmio), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetanitrilos e haloacetonas, sendo os dois primeiros os maiores representantes dos SOH, formados durante a cloração das águas. É de referir que o clorofórmio está incluído na lista de substâncias prioritárias no domínio da política da água da União Europeia (anexo II da proposta da diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho 2006/0129). É também importante referir que dos 600 a 700 subprodutos referidos na literatura, apenas uma pequena percentagem foi quantificada nas águas de consumo (Krasner et al., 2006). Estima-se ainda que mais de 50% dos produtos halogenados formados durante os processos de cloração são desconhecidos não só porque alguns desses subprodutos estão presentes em concentrações extremamente baixas mas também devido à variedade de agentes desinfetantes que podem ser usados.

Na verdade, e embora exista uma grande diversidade de desinfetantes, o cloro é o mais usado, não só porque é um dos mais eficientes mas, também, porque é relativamente barato. Mas, uma das principais vantagens que faz do cloro o desinfetante mais utilizado é a possibilidade de este se manter na água sob a forma de cloro residual livre ou combinado, o qual é fundamental para prevenir possíveis contaminações ao longo do sistema de distribuição (Richardson, 2003).

Todas as tecnologias disponíveis para a desinfecção dos esgotos tratados, a ozonização, o uso de radiação ultravioleta e cloração, apresentam vantagens e desvantagens. Os esgotos sanitários apresentam em quase todos os casos cor e turbidez elevadas, o que impõe a necessidade de grande densidade de potência no uso de radiação ultravioleta, com consequentes consumos de energia elétrica e custos elevados. A produção de ozono também apresenta consumo relativamente alto de

energia elétrica, apesar de não ser tão amplamente usado (Léo et al., 2005). No entanto, recentes estudos demonstram que a ozonização, utilizada como pré-tratamento à filtração direta descendente, proporciona melhores resultados na remoção de turbidez, cor aparente, carbono orgânico total (TOC) e menores formações de THM, quando comparada com o emprego de produtos clorados. Dentre os processos alternativos de desinfecção de esgotos, a cloração apresenta-se como uma alternativa bastante atraente devido ao baixo custo operacional, bem como ao pleno domínio da aplicação dessa tecnologia mas, sobretudo, devido à experiência adquirida nos sistemas de abastecimento de água potável.

A desinfecção é uma operação química unitária no processo de tratamento da água, cujo objetivo é a inibição dos microrganismos patogênicos, com a finalidade de minimizar os riscos de doenças de veiculação hídrica. Por outro lado é também uma operação obrigatória antes de se utilizarem os efluentes previamente tratados em irrigação de culturas ou em descargas nos cursos de água (Acher et al., 1997). O problema instalado acerca do uso de produtos clorados, como já foi mencionado, recai não só na formação de THM, como no grau de toxicidade dos efluentes clorados, mesmo que sejam posteriormente desclorados. A adição de cloro a esgotos é muito mais complexa do que a das águas de abastecimento, exigindo doses na ordem dos 10 mg/L, com a intenção de se alcançar uma carga de coliformes inferior a 100UFC/100mL. No entanto, é relevante referir que os principais precursores da formação de DBP sejam os ácidos húmicos (AH) e os ácidos fúlvicos (AF), decorrentes principalmente da decomposição de vegetais em águas naturais (Daniel, 2000).

2.3 - Trihalometanos

Os THM são compostos organohalogenados que se formam durante o tratamento da água aquando da sua desinfecção. A razão fundamental da desinfecção prende-se com a destruição de microrganismos potencialmente patogênicos e que são responsáveis pelas chamadas doenças hídricas. De entre os desinfetantes usados, os clorados apresentam-se sob a forma de hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e cloraminas, sendo, quer pela facilidade de utilização quer pelo ponto de vista económico, o hipoclorito de sódio o mais utilizado.

No entanto, a grande reatividade do cloro e a sua grande eficácia em termos de desinfecção trazem, conjuntamente, alguns problemas no que diz respeito à formação de compostos organoclorados que são o resultado de reações químicas entre os compostos com cloro utilizados e os precursores dos THM existentes nas águas (Alpendurada; Mourão, 1994).

Observou-se que estes subprodutos de desinfecção organohalogenados (DBP) tinham atividade genotóxica, mutagénica e/ou carcinogénica e, como tal, foi devidamente concluído o risco de toxicidade, não só para o ser humano como também para os organismos aquáticos. Quando se fala de DBP, referem-se sobretudo, como os mais representativos, os THMs e os HAA (Sadiq; Rodriguez, 2004), embora se formem também em menor quantidade haloacetonas, haloacetonitrilos e halocloropicrinas (Paul; Barron, 2004). A reação do mais relevante dos precursores dos THM com os compostos clorados pode ser esquematizada de acordo com a figura 2.1:

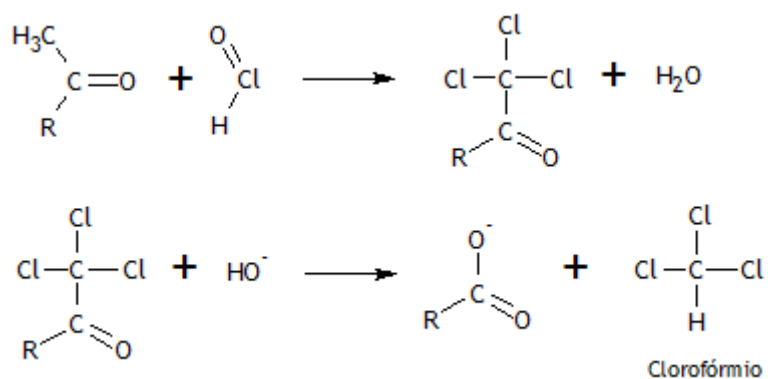


Fig. 2.1 - Reação de obtenção de THM

A figura 2.2 mostra a estrutura dos THM:

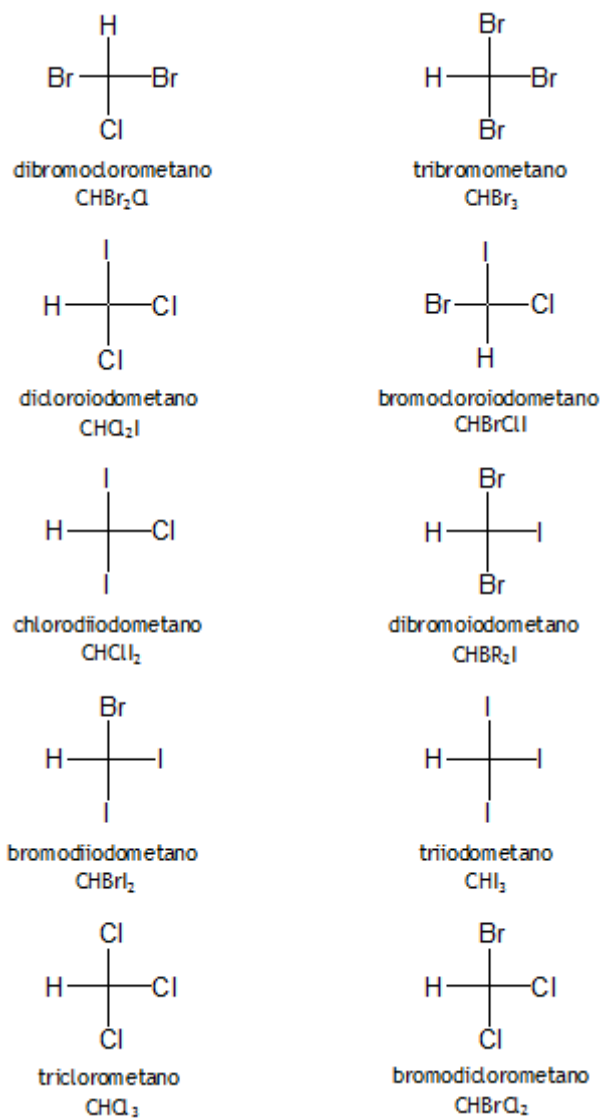


Fig. 2.2 - Estrutura dos THM

A reação de formação dos THM é iniciada quando há contato entre os reagentes (cloro e precursores) e continua enquanto houver cloro livre disponível para reagir. O equilíbrio na cloração entre as reações de substituição quando envolvendo, inicialmente, a formação de ligações carbono-cloro, ou azoto-cloro, e reações gerais de oxidação, é importante na formação dos THM. Reações adicionais não têm muita importância porque são, no geral, bastante mais lentas.

A reação do halofórmio envolve uma série de reações básicas catalíticas de substituição de um grupo α -carbonil, seguida, eventualmente, pela hidrólise para produzir os trihalometanos. Para os compostos simples que contêm o grupo acetil, o patamar de determinação de baixa velocidade é a desagregação do próton, que é independente da concentração dos halogênios, mas altamente dependente do pH (Perry, 1983).

As variáveis que influenciam a reação de formação dos THM são:

1-Tempo

Relativamente ao tempo, a formação de THM em condições naturais não é instantânea. Quanto maior o tempo de contato entre o cloro e os precursores, maior será a probabilidade da formação de THM.

2-Temperatura

Um aumento de temperatura significa um aumento na probabilidade de formação dos THM.

3-pH

Como já foi referido anteriormente, a formação dos THM aumenta com a elevação do pH devido à ação do ião OH^- sobre o halofórmio.

4-Concentração de brometo e iodeto

Os brometos e iodetos, na presença de cloro ou produtos clorados aquosos, são oxidados a espécies capazes de participar na reação de substituição orgânica, resultando na formação de THM. O bromo tem vantagens sobre o cloro nas reações de substituição com os compostos orgânicos, mesmo que o cloro esteja presente em excesso quando comparado com o bromo inicial.

5-Caraterísticas e concentrações dos precursores

Quanto maior a concentração de AH e AF, maior será a formação de THM.

6-Concentração de cloro

Quanto maior a concentração de cloro, maior será a probabilidade de formação de THM. A forma sob a qual o cloro se apresenta também é importante. O cloro residual livre tem maior poder de formação de THM do que o cloro residual combinado. Ainda relativamente aos THM, são usadas algumas definições usuais de concentração dos mesmos: THM totais, THM instantâneos, THM finais, potencial de formação de THM e precursor total (Van Bremer, 1984).

Os THM totais são a soma das concentrações dos quatro THM encontrados com maior frequência, expressa em $\mu\text{g/L}$. As concentrações desses quatro compostos são medidas conjuntamente, uma vez

que eles são formados por reações similares, medidos por técnicas similares (GC-MS), podem ter o mesmo tipo de efeitos tóxicos e são passíveis de controlo por técnicas de tratamento semelhantes.

Os THM instantâneos correspondem à concentração máxima de halometanos na água, ou efluente, no momento da amostragem. Deve ser expressa relativamente a um tipo de THM ou à soma total de THM. É um parâmetro necessário, no sentido de fornecer dados que permitam a relação do nível máximo de contaminantes.

Os THM finais correspondem à concentração de THM existente passado um intervalo de tempo definido e na fase pós cloragem. Para medir a concentração de THM, as condições de reação cloro-precursor são seleccionadas de acordo com o tratamento que é dado à água em questão. Geralmente, uma amostra de água ou efluente é clorada sob estas condições e o clorofórmio e outros tipos de THM finais são determinados após um período de tempo específico. Os THM finais são importantes para se avaliar os THM instantâneos. Devido ao facto deste parâmetro ser uma medida do somatório das quantidades de THM já presentes, e serem formados durante o tempo de reação, um terceiro parâmetro útil para a avaliação da permanência ou não de processos unitários para a remoção dos precursores deve ser definido.

O potencial de formação dos THM corresponde à diferença aritmética entre os THM finais e instantâneos e representa a concentração de precursor que não reagiu e que está presente na água na hora da amostragem. Este parâmetro é uma medida da quantidade do material precursor total que está na água num dado ponto do sistema de tratamento, sendo de grande interesse para o seu controlo, podendo ainda ser usado para verificar a eficiência do processo adotado para a remoção dos precursores.

Finalmente, o precursor total é a concentração do todo o material precursor de THM presente na água que pode reagir com os halogénios sob condições que maximizem a produção de THM (Bazzoli, 1993).

2.4 - Matéria orgânica dissolvida

A matéria orgânica presente na água tem um papel importante no que respeita ao controlo de processos geoquímicos, agindo como dadora ou aceitadora de prótons uma vez que é uma substância tampão, afetando o transporte e a degradação de poluentes e até participando em reações de precipitação. Além disso, é sobejamente conhecida a reatividade da matéria orgânica, sendo precursoras da formação de subprodutos de desinfecção.

Quando se tenta prever a reatividade química da matéria orgânica presente na água, mais concretamente na forma de carbono orgânico dissolvido (DOC), a sua fração mais representativa, depara-se com uma vasta complexidade de processos, sobretudo devido também à sua grande complexidade química (Weishaar et al, 2003).

Os investigadores têm tomado particular atenção no estudo dos THM de maneira a tentar controlar a sua formação, sobretudo na água potável (Sadiq; Rodriguez, 2004). No entanto, este trabalho foca

a sua atenção na formação destes compostos em águas residuais reutilizadas, uma vez que as quantidades de matéria orgânica dissolvida (MOD) e bactérias patogênicas se encontram num número bastante superior, quando comparadas com a da água potável. Além disso, nas águas residuais, a variedade de precursores para a formação de subprodutos de desinfecção também é muito maior, esperando-se então uma maior complexidade nas reações entre a MOD e os produtos clorados (Yang et al., 2005).

Estudos relacionados com a formação de THM concluíram que a sua redução em águas residuais poderia ser alcançada aplicando processos intermédios no tratamento de águas residuais para a redução de azoto amoniacal e carbono orgânico dissolvido. Foram já propostos modelos que explicam com grande exatidão a formação de THM aquando da adição de produtos clorados a efluentes altamente nitrificados. Além disso, foi também estudado a adição de operações adjuvantes de desinfecção, como a exposição à luz ultravioleta, condições de armazenamento, temperatura e pH (Koukouraki; Diamadopoulos, 2003).

Cerca de 70% da matéria orgânica nos solos é representada pelas substâncias húmicas (SH), sendo os restantes 30% distribuídos por substâncias lipídicas, compostos azotados e hidratos de carbono. A matéria orgânica presente no ambiente, nomeadamente nas águas e no solo, apresenta uma composição química diversa e com níveis de complexidade variáveis. As estruturas químicas relativamente mais simples são, por norma de fácil assimilação, pelo que, o tempo de permanência no meio ambiente é relativamente curto. Outros compostos, como por exemplo as SH resultantes da decomposição incompleta de restos de animais e plantas, pelo contrário, apresentam uma maior estabilidade, permanecendo no meio por períodos de tempo mais longos, sendo frequentemente designados por matéria orgânica refratária, com um tempo médio de residência entre centenas e milhares de anos. A noção de matéria orgânica refratária ou inerte tem que ser entendida sob o ponto de vista da sua permanência e estabilidade no meio ambiente, em virtude da sua difícil degradação química e microbiológica. Resumindo, a diferenciação é realizada com base em critérios de composição química. As substâncias não húmicas são de natureza definida, tal como os aminoácidos, os hidratos de carbono, proteínas ou ácidos orgânicos. Pelo contrário, as SH são moléculas complexas e como tal constituem um grupo de compostos moleculares heterogêneos sem uma estrutura química perfeitamente definida (Rodrigues, 2007).

As SH constituem um grande grupo de compostos orgânicos formados no ambiente, nomeadamente no solo e na água, que em virtude da sua complexidade estrutural são tipicamente definidos como substâncias que incluem todos os compostos orgânicos do solo, da água e dos sedimentos com exceção das proteínas, polissacarídeos e lípidos. Uma vez que os organismos vivos são constituídos por uma grande diversidade de compostos orgânicos, a sua degradação e recombinação dos produtos resultantes pode levar à formação de uma variedade imensa de diferentes estruturas orgânicas, não sendo pois de estranhar as propriedades que estas substâncias apresentam (Buffle, 1996).

As SH são operacionalmente divididas em três frações designadas de ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e huminas. Os ácidos fúlvicos são, entre as SH, a fração que é solúvel em qualquer condição de pH, os ácidos húmicos consistem na fração que é precipitada em solução aquosa em pH inferior a 2

e as huminas correspondem à fração que não é solúvel para qualquer valor de pH (Aiken *et al.*, 1985). Uma das propriedades comum às SH é o seu elevado peso molecular o qual pode variar entre aproximadamente os 500 até mais de 10000 Dalton explicando em parte a complexidade estrutural destes compostos químicos (Hedges, 1988). Uma vez que as moléculas bioquímicas tais como os hidratos de carbono, aminoácidos ou ácidos gordos apresentam pesos inferiores a 500 Dalton, pode-se inferir que as SH resultam de processos de polimerização, bióticos ou abióticos, desses precursores. As SH apresentam também uma grande diversidade química, onde podemos encontrar estruturas alifáticas e aromáticas, nomeadamente ácidos carboxílicos, hidroxílicos e fenólicos (Bollarg *et al.*, 1998).

Apesar de muitas décadas de investigação não existe, ainda hoje, uma estrutura universalmente aceite, surgindo uma variedade de estruturas com fórmulas moleculares do tipo $C_{342}H_{388}O_{124}N_{12}$ e com massas moleculares aproximadas de $6650 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, propostas por Schnitzer e Schulten (1998). A composição final destas macromoléculas está dependente de diversos fatores entre os quais destacamos a sua origem, o tempo de degradação e as condições climáticas. Nas figuras 2.3 e 2.4 apresentam-se alguns modelos sugeridos de AHs:

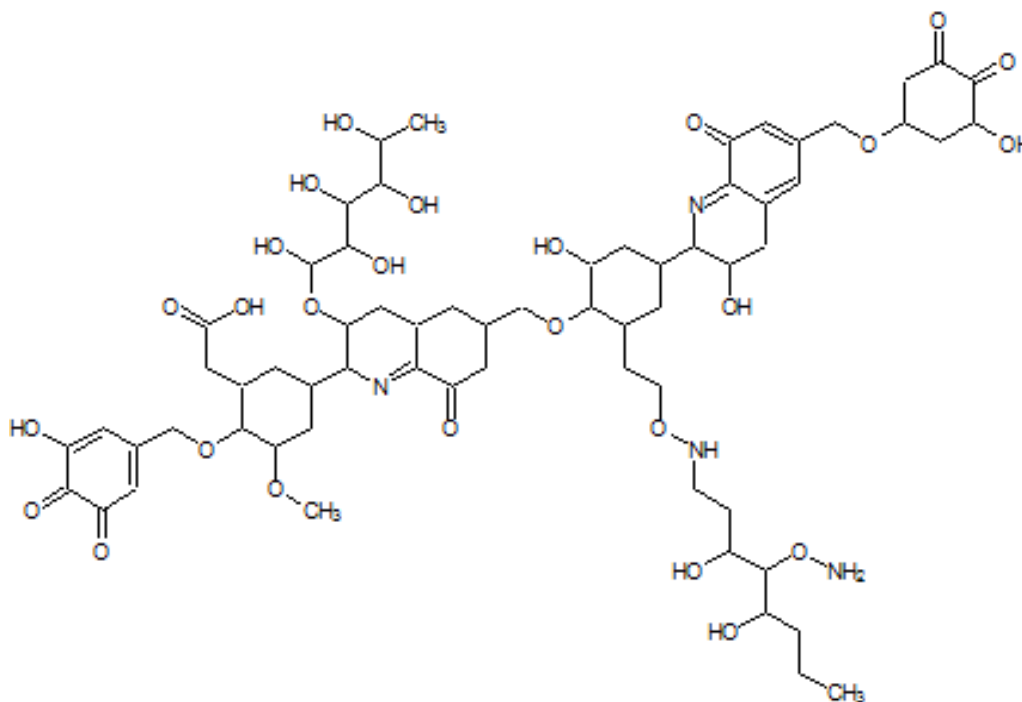


Fig. 2.3 - Modelo estrutural dos ácidos húmicos (adaptado de Dragunov *et al.*, 1948)

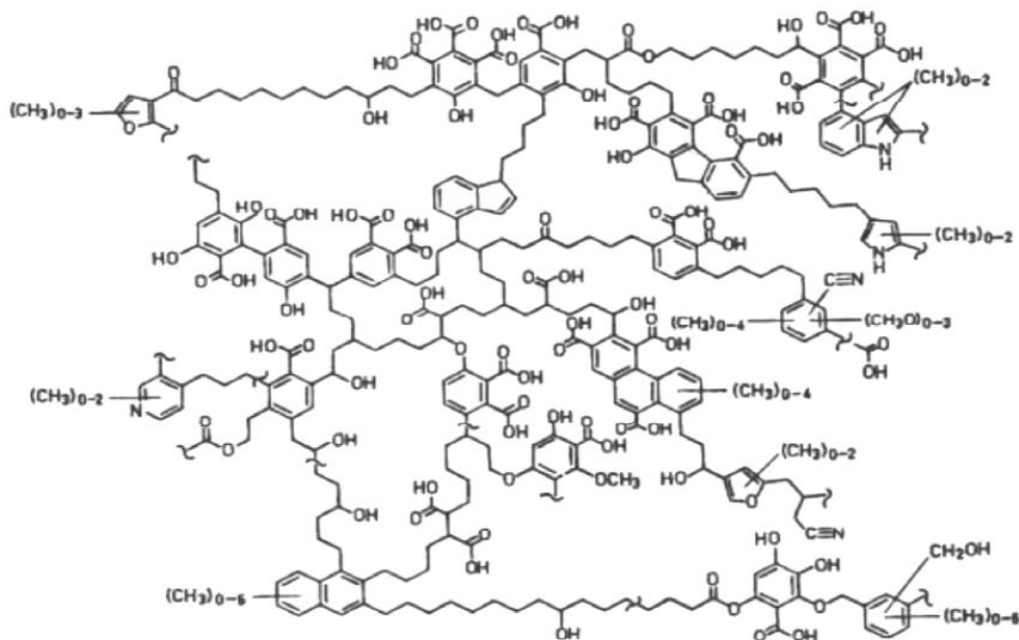


Fig. 2.4 - Modelo estrutural dos ácidos húmicos (adaptado de Schulten, 1998)

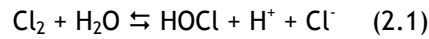
As SH são importantes do ponto de vista ambiental pois representam a principal forma de matéria orgânica distribuída no planeta, sendo encontradas não apenas no solo, mas também nas águas naturais, pântanos, sedimentos aquáticos e marinhos. As propriedades físico-químicas dos solos e sedimentos são, em grande medida, controladas por este tipo de compostos. O facto de serem estruturas moleculares heterogêneas leva a que estas possuam, normalmente, uma boa capacidade tampão na variedade do pH, permitindo igualmente um controlo químico sobre o meio. Dependendo das condições do meio, são capazes de influenciar a redução de espécies metálicas, adsorver compostos orgânicos e inorgânicos, complexar iões metálicos e dessa forma influenciar o transporte, acumulação, toxicidade, biodisponibilidade de espécies químicas e nutrientes para plantas e outros organismos. Sabendo isto, pode-se esperar das SH uma considerável reatividade com os produtos de desinfecção quando presentes na água, conduzindo à formação de SOH.

Muitos estudos têm focado a reação os AF e AH com os produtos clorados e a subsequente formação de THM, mais concretamente a correlação entre as características específicas da matéria orgânica, grupos funcionais e regiões aromáticas das moléculas com a formação de THM.

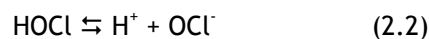
Percebeu-se também que diferentes frações da MOD reagem com o cloro originando diferentes quantidades de SOH. Além disso, o ião brometo pode também desempenhar um importante papel uma vez que reage com a matéria orgânica para formar THM bromados. O mesmo sucede com a presença de iodetos, os quais induzem a formação de THM iodados, tais como o dicloriodometano (Rodrigues, 2007).

2.5 - Cloração e *breakpoint*

O cloro e os seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento de pH, e a velocidade de reação aumenta com a elevação de temperatura. Quando o cloro é adicionado à água ocorre a seguinte reação (Degrémont, 1979):



À temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo. Em soluções com pH superior a 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, ficando pouco Cl_2 em solução, enquanto que para pH inferior a 4 o sentido predominante da reação será o inverso, ou seja, no sentido da formação do cloro. O ácido hipocloroso formado na reação também se dissocia rapidamente segundo a reação:



A ação desinfetante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso, um ácido fraco, com pK_a igual a 7,5 (Meyer, 1994). A ação desinfetante na água é mais eficiente com o ácido hipocloroso do que com o ião hipoclorito. Esta diferença deve-se à sua maior capacidade de penetração nas células microbianas, uma característica devida ao seu baixo peso molecular e à carga neutra (Deborde; Von Gunten, 2007). Em solução aquosa e para valores de pH inferiores a 6, a dissociação do ácido hipocloroso é fraca, sendo predominante a forma não dissociada (HOCl). Em soluções com pH inferior a 2, a forma predominante é o Cl_2 e para pH próximo de 10 ou superior a forma predominante é o OCl^- , como se pode verificar na figura 2.5 (Pereira, 2007). O cloro existente na água nas formas de ião hipoclorito e ácido hipocloroso é designado como cloro residual livre (Bazzoli, 1993).

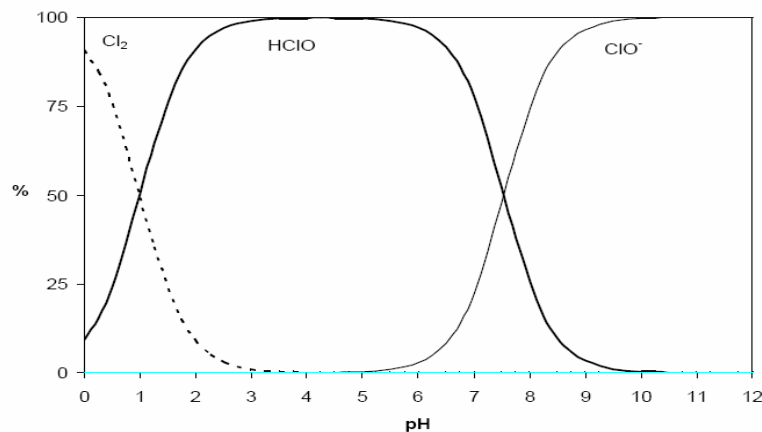


Fig. 2.5 - Equilíbrio cloro em função do pH

mínimo, o cloro residual, agora sob a forma livre, aumenta gradualmente com a adição de cloro. O ponto de inflexão encontrado é chamado *breakpoint*. Com o início da cloração, o azoto amoniacal consome o cloro para a formação de cloraminas e o ponto máximo é atingido quando toda a amónia (entenda-se amónia como o equilíbrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) disponível se combina com o cloro para a formação de cloraminas. Como são compostos quimicamente instáveis, quando a curva atinge o máximo, as cloraminas são oxidadas e destruídas, formando produtos inertes como o N_2 . O ponto mínimo de inflexão é atingido depois da destruição das cloraminas. A continuação da adição de cloro significará um aumento do cloro residual livre (Opas, 1987).

A cloração no *breakpoint* pode ser aproveitada de forma a garantir um teor de cloro residual num dado sistema. A água clorada que reage com compostos de amónia vai formar cloraminas, funcionando estas como um reservatório de cloro, sempre pronto para oxidar qualquer substância passível de ser oxidada. As reações que dão origem às diferentes espécies de cloraminas ocorrem simultaneamente e, como é visível nas equações acima descritas, para valores baixos de pH, onde predomina a presença de ácido hipocloroso não dissociado (Van Bremen, 1984). A figura 2.7 representa a curva teórica de cloragem ao *breakpoint*.

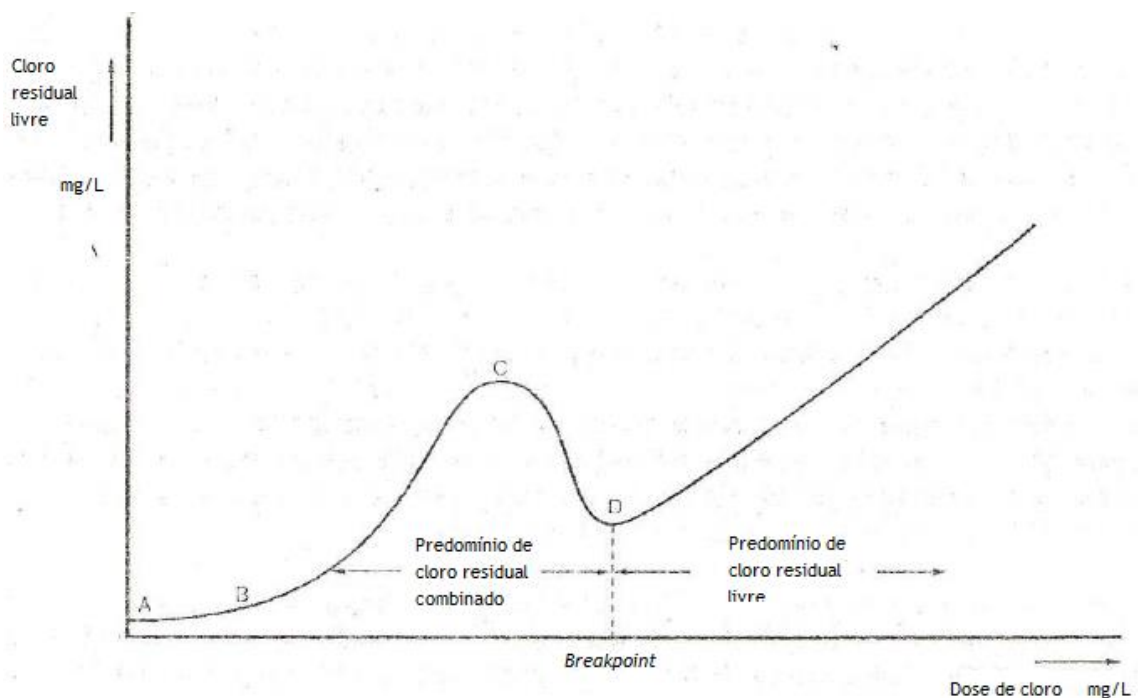


Fig. 2.7 - Curva de *breakpoint* do cloro

Analisando detalhadamente a curva de *breakpoint* do cloro, retiram-se as seguintes observações:

A-B: O cloro reage inicialmente com os agentes redutores presentes sem formar cloro residual detetável. A dose de cloro no ponto B representa a quantidade de cloro requerida para satisfazer a demanda exercida pelos agentes redutores presentes na água ou no efluente, consoante o caso.

B-C: Uma vez satisfeita a demanda de cloro exercida pelos agentes redutores, também chamada de demanda imediata de cloro, dá-se a reação com o azoto amoniacal e com o azoto orgânico presente para se formar o cloro residual combinado. Quando todo o azoto amoniacal e o azoto orgânico reagiram com o cloro, começa-se a formar o cloro residual na forma livre.

C-D: Dá-se a oxidação das cloraminas- O consumo das cloraminas reduz o cloro residual e é acompanhado pela formação de óxido nitroso, azoto e tricloramina.

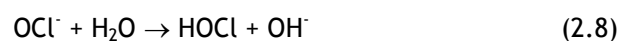
D: Uma vez completa a oxidação de todos os compostos suscetíveis de serem oxidados pelo cloro e todo o azoto amoniacal ter sido oxidado, encontra-se o *breakpoint* (Castanheda; Mejía, 2008).

2.6 - Equilíbrio do cloro

Durante cerca de um século, o processo de oxidação da amónia através da adição de cloro tem sido usado com alguma vulgaridade, mais concretamente, através da adição de excesso de cloro, chamada também de supercloração. No entanto, no início da década de 30 do século passado começou-se a verificar a ocorrência de alguns fenómenos não estudados até então e que conduziram à investigação pormenorizada das reações do cloro com a amónia. De entre os primeiros a investigar as reações do cloro, Griffin usou o termo *breakpoint* para descrever o momento onde a concentração de cloro e de amónia eram simultaneamente minimizados (Griffin, 1939).

A adição de cloro em águas contendo azoto amoniacal poderá produzir uma série de reações que vão depender da relação entre o cloro adicionado e a amónia presente, pH, temperatura e tempo de reação. Verifica-se que, no início, o cloro residual combinado aumenta com o aumento de cloro doseado, alcançando um máximo, posteriormente alcança um ponto mínimo e a partir desse último torna a aumentar, mas agora sob a forma de cloro residual livre. Nessas condições, o aumento do cloro adicionado resulta num aumento igual de cloro residual livre, sendo o ponto de inflexão definido como *breakpoint* (Rossin, 1987).

Como já foi referido atrás, o hipoclorito de sódio hidrolisa-se da seguinte maneira:



A formação de HOCl através da reação acima descrita é fundamental para a iniciação da reação de *breakpoint*. Devido ao facto de o ácido hipocloroso ser um ácido fraco, verifica-se apenas a dissociação parcial do mesmo, como se observa da equação 2.2 descrita atrás.

Para valores de pH entre 6,5 e 8,5, a reação descrita acima é incompleta e ambas as espécies estão presentes nas devidas proporções, como descreve a figura 2.5. Como tal, o equilíbrio da reação pode ser traduzido pela equação 2.9:

$$K_a = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} \quad (2.9)$$

A dissociação do HOCl na água foi estudada por vários investigadores e foi demonstrada a sua dependência com a temperatura. A tabela 2.1 mostra a relação da constante de dissociação do HOCl com a temperatura (Morris, 1966):

T (°C)	0	5	10	15	20	25	30
pK _a	7,82	7,75	7,69	7,63	7,58	7,54	7,49

Tabela 2.1 - Variação de pK_a do HOCl com a temperatura

A determinação do pK_a teórico segue a equação 2.10:

$$pK_a = \frac{3000}{T} - 10,0686 + 0,0253T \quad (2.10)$$

A força iónica tem um papel importante na dissociação do ácido hipocloroso. Como exemplo, águas com uma quantidade elevada de sólidos dissolvidos totais (SDT) têm uma maior influência na dissociação do que águas com baixos valores de SDT. Águas residuais (SDT>400 mg/L) têm um maior potencial para dissociar moléculas do que águas subterrâneas (SDT<400mg/L) (White, 1992).

2.7 - Cloraminas

Relativamente à amónia, a sua presença em águas residuais é devida principalmente à hidrólise da ureia, sobretudo para valores de pH situados entre 7,0 e 7,5, tipicamente encontrados em águas residuais domésticas. Como também já foi referido atrás, a reação envolvida com a amónia é a seguinte:



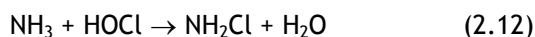
Expõe-se na tabela 2.2 uma tabela que descreve a variação da constante de dissociação do íon amónio (NH_4^+) em função da temperatura:

T (°C)	0	5	10	15	20	25	30
pKa	10,08	9,90	9,73	9,56	9,40	9,25	9,09

Tabela 2.2 - Variação de pK_a do NH_4^+ com a temperatura

Variadíssimos investigadores verificaram a formação de cloraminas em função do doseamento de cloro; referem-se a monoclорamina, dicloramina e tricloramina (NH_2Cl , NHCl_2 e NHCl_3 respetivamente). A formação dessas cloraminas está dependente do pH, estando a monoclорamina em predominância para $\text{pH} > 7,5$; para $\text{pH} = 7,5$, a dicloramina torna-se predominante e para $\text{pH} < 7,4$, encontra-se sobretudo a tricloramina (Morris, 1950).

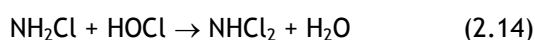
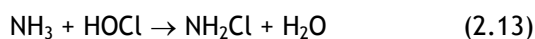
A monoclорamina é bastante solúvel em água, mas decompõe-se com facilidade quando exposta à luz e ao calor. A reação de formação da monoclорamina é a seguinte:



Há cerca de duas décadas, concluiu-se que, com base em estudos anteriores, esta reação era elementar, com uma constante cinética de $6,6 \times 10^8 \exp(-1510/T) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Foi também verificado que a reação que envolve a formação da monoclорamina não atinge qualquer equilíbrio, embora a opinião entre diversos investigadores não seja consensual (Morris; Isaac, 1983).

A dicloramina ocorre apenas em solução. A ligação N-Cl é menos polar que a existente na monoclорamina devido ao cloro adicional presente na molécula e ligado ao átomo de azoto, aumentando assim a eletronegatividade do azoto. Esta teoria é suportada por dados que demonstram que a solubilidade da dicloramina é maior em solventes orgânicos não polares (Morris, 1966).

Concluiu-se que a formação da dicloramina era o resultante do excesso de cloração da amónia em intervalos de pH entre 4,4 e 8,5. Além disso, para intervalos de pH entre 4,5 e 5,0, a dicloramina era o único produto. A formação da dicloramina obedece às reações 2.13 e 2.14 (Chapin, 1929):

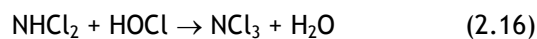


A sua cinética de formação é de $3,0 \times 10^5 \exp(-2010/T) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e o seu equilíbrio obedece à seguinte equação (Morris; Isaac, 1929):

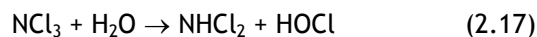
$$K = \frac{[\text{NHCl}_2]}{[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{HOCl}]} \quad (2.15)$$

A tricloramina foi descoberta em 1811 devido à ação do cloro numa solução de cloreto de amónio. É, aliás, um curioso episódio dos anais da química, onde Dulong perdeu um olho e três dedos, resultante de uma explosão no decorrer dos seus trabalhos. Anos mais tarde foi verificado que, este composto, oleoso e de cor amarela, era explosivo por volta dos 93 °C, quando exposto a luz de forte intensidade ou aquando do contato com substâncias oxidantes. A tricloramina é pouco solúvel em água e é conhecida por exercer alta pressão de vapor. Todos estes fatores resultam no facto da tricloramina ser facilmente removida da água (Dulong, 1812).

A reação de formação da tricloramina é a seguinte:

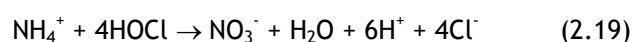
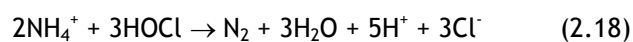


Vários investigadores determinaram a cinética de formação da tricloramina com base na maioria dos estudos feitos à volta deste composto, tendo sido recomendada a constante de valor igual a $3,0 \times 10^5 \exp(-2010/T) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ em água e para valores de pH compreendidos entre 3,2 e 4,5. A reação de decomposição da tricloramina é representada por (Morris, 1983):



Águas residuais que contenham azoto orgânico (aminoácidos e proteínas), além do azoto amoniacal podem criar alguns problemas na determinação do *breakpoint*. Alguns estudos verificaram que a presença simultânea desta família de compostos dificulta a definição na curva de *breakpoint*, quando comparados com águas que contém apenas azoto na forma amoniacal. Além disso, as organocloraminas interferem também nas determinações de cloro residual (Griffin, 1939).

Os produtos finais da reação de *breakpoint* são, principalmente, o azoto na forma gasosa (N_2) e os nitratos (NO_3). As reações 2.18 e 2.19 indicam a formação dos referidos compostos (White, 1992):



Estudos realizados na cloração de águas residuais na década de 70 do século passado demonstraram que a relação mássica cloro-amónia necessária para se atingir o *breakpoint*, assumindo que o azoto na forma gasosa estaria presente na maioria como produto final seria de 7,6:1, ou 1,5:1 se se preferir uma relação molar. Além disso, esta razão não seria afetada pelo pH, se este se mantivesse no intervalo 6,7-7,2. Contudo, investigações mais recentes verificaram, não só, reduções nestas relações, como também fatores de influência nessa relação. O rácio de moles de cloro reduzido vs moles de azoto amoniacal oxidado aumenta com o aumento de tempo de contacto, o que determinou para essas relações valores de 8:1 até 10:1. Demonstrou-se ainda que o pré-tratamento das águas residuais desempenhava um papel importante, no sentido de haver uma proporcionalidade entre a extensão do pré tratamento e uma diminuição da dose aplicada de cloro, na relação mássica de 8:1. Quando comparada com doses do rácio cloro-azoto amoniacal a aplicar a águas destinadas ao consumo humano, as doses a aplicar em águas residuais para se atingir o *breakpoint* são bem maiores. Este fenómeno deve-se à oxidação das substâncias presentes por parte do cloro. A taxa a que a maioria das reações de *breakpoint* ocorre pode ser medida através da determinação do decréscimo da concentração de cloro residual combinado ao longo do tempo. A reação de *breakpoint* é afetada pela temperatura, pH e pela concentração inicial de azoto amoniacal. Vários estudos mostraram um efeito significativo da temperatura na reação de *breakpoint* com energias de ativação desde 7,80 kcal/mol até 12,85 kcal/mol. Conclui-se então a relação direta entre a temperatura de reação e a persistência de cloro residual combinado. Temperaturas mais baixas prolongam o tempo de reação. Além do fator temperatura, estes estudos referem também o pH. Verificou-se que a velocidade da reação aumenta à medida que o pH aumenta, sendo o intervalo ótimo para a ocorrência da reação de valores entre 7,0 e 8,0. O efeito mais importante do pH na reação de *breakpoint* é o modo como afeta a transição da espécie NHCl_2 , verificando-se uma diminuição da taxa de decomposição da dicloramina à medida que o pH decresce (Saunier; Selleck, 1976).

2.8 - Métodos analíticos

Foram utilizados diversos métodos para a determinação de diferentes analitos no decorrer deste estudo. Foram determinados pH, CQO, N_{total} , N-NH_3 , COT, Cl, CT e SUVA com a seguir se descreve.

2.8.1 - Determinação do cloro

Estão descritos na literatura vários métodos para a determinação do cloro (APHA,2000), quer na forma residual total, quer na forma residual combinada quer para a determinação de ambos.

O método iodométrico, normalmente aplicado a águas naturais e águas tratadas, é aplicável na determinação de cloro residual total para concentrações superiores a 1 mg/L, embora este método

sofra de interferências proporcionais à adição das quantidades de iodeto de potássio (KI) e de ácido (H^+).

O método de titulação amperométrica é o mais vulgar na determinação de cloro residual combinado e cloro residual livre. É normalmente pouco afetado pelos agentes oxidantes mais comuns presentes na água, pelas variações de temperatura, turbidez e cor. Contudo não é propriamente um método simples de utilizar, como outros métodos colorimétricos, e requer do operador alguma experiência e habilidade para a obtenção de resultados fiáveis. Outra premissa para este método é a não agitação em demasia da solução a analisar, devido a uma eventual perda de cloro e a utilização de eléctrodos bem limpos para a deteção precisa dos pontos finais da titulação. Este método consegue deteções de cloro inferiores a 0,2 mg/L.

O método DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamina) é, ao nível operacional, o mais simples envolvendo uma reação colorimétrica detetável a 515 nm, sendo a intensidade da cor proporcional à concentração de cloro presente. As interferências surgem sobretudo devido à presença de espécies oxidadas de manganês mas que podem ser compensadas com um branco.

O método da siringaldazina (FACTS), desenvolvido para a deteção de cloro na forma residual livre é pouco afetado pela presença de cloraminas, nitratos, nitritos e formas oxidadas de manganês. Nos métodos colorimétricos, contaminantes orgânicos podem produzir falsos na leitura do cloro residual livre.

Em dois estudos relacionados, amostras foram preparadas e distribuídas a diferentes laboratórios de forma a avaliar-se estatisticamente os métodos analíticos para a determinação das espécies de cloro. Devido à baixa precisão e exatidão, como também a um elevado erro relativo obtido nos resultados, o método que envolvia a ortotolidina foi excluído deste estudo, não constando por isso do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Para águas residuais, a determinação do cloro envolve vários problemas, sobretudo devido à presença de matéria orgânica, azoto amoniacal e azoto orgânico, o que faz com que as espécies de cloro predominem na forma combinada. Embora, para a determinação do cloro neste tipo de matriz, possam ser utilizados qualquer dos métodos descritos, a seleção do método tem de estar de acordo os interferentes que estejam potencialmente presentes na água a analisar. Normalmente, o método amperométrico é o método de escolha, uma vez que não está sujeito a interferências relativas à cor, turbidez, presença de ferro, manganês e nitritos. O método DPD está sujeito à presença de monocloraminas, o que pode ser evitado adicionando tioacetamida, imediatamente após a adição do reagente de coloração.

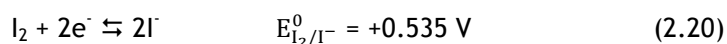
Para a determinação de cloro residual total em amostras onde a matéria orgânica está presente, recomenda-se o uso dos métodos DPD, amperométrico ou iodométrico, se bem que o uso deste último está aconselhado para concentrações de cloro residual total superiores a 1 mg/L. É importante realçar que, uma vez que todos os métodos dependem da produção estequiométrica de iodo, águas que contenham substâncias redutoras de iodo não devem ser analisadas devido ao facto de o iodo permanecer na solução ao invés de ser libertado. No método iodométrico o cloro liberta o

iodo adicionado sob a forma de iodeto de potássio para pH inferior a 8, sendo este titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. A titulação deve ser executada a pH inferior a 4 devido ao facto da reação não ser estequiométrica a pH neutro, onde tiosulfato sofre oxidação parcial a sulfato. A acidificação da amostra deve ser feita sempre com ácido acético. O ponto final da titulação é detetado com o indicador amido, sendo este adicionado perto do ponto final da titulação (APHA, 2000).

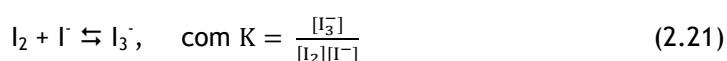
No presente trabalho foi o método iodométrico, descrito no Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters como o método 4500-Cl B, o utilizado para a determinação de cloro residual total, não só devido à tipologia da amostra, efluente sintetizado com carga orgânica naturalmente presente e azoto na forma amoniacal adicionado, mas também devido às concentrações de hipoclorito adicionadas para o estudo da curva de *breakpoint*.

Como já foi referido, e agora mais pormenorizadamente, a determinação do cloro através da titulação envolvendo o iodo pode ser feita de duas maneiras, a titulação direta e indireta. O método da titulação indireta, denominada iodimetria, refere-se a titulações com solução padrão de iodo em meio levemente ácido ou levemente alcalino e o método da titulação direta ou iodometria corresponde à titulação do iodo libertado no decorrer de uma reação química prévia, em meio neutro ou levemente ácido, com uma solução de um agente redutor, normalmente com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (Vogel, 2008).

As soluções padrão de iodo têm aplicações relativamente limitadas quando comparadas com outros oxidantes (Skoog, 2007):



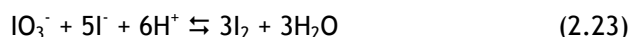
Neste caso, esse valor acaba por ser vantajoso, uma vez que torna possível a determinação de agentes redutores fortes na presença de agentes redutores fracos, ou seja, as substâncias que possuem potenciais redox menores que o sistema I_2/I^- são oxidados pelo iodo e podem ser titulados com uma solução padrão desta substância (iodimetria). Por outro lado, os iões iodeto exercem uma ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, com a formação de quantidade equivalente de iodo. Na verdade, ambos os métodos, direto e indireto, estão baseados no facto de que o iodo na presença de iodeto produz ião triiodeto, como mostra a equação 2.21 (Baccan et al, 2004):



e o par redox iodeto

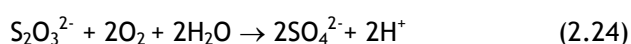


Pelo facto do potencial redox ser relativamente baixo, poucas substâncias são oxidadas pelo iodo, daí a existência de poucos métodos iodométricos. Por outro lado, muitas espécies são capazes de oxidar o iodeto a iodo, resultando numa ampla variedade de métodos indiretos ou iodométricos, onde a espécie de interesse é quantitativamente reduzida em excesso de solução de iodeto libertando o equivalente em iodo, sendo este doseado por titulação com uma solução padrão de um agente redutor. Uma solução padrão que contém iodato de potássio é bastante estável e fornece iodo ao sistema em meio ácido:



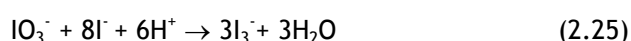
O método iodométrico é mais vantajoso porque o iodo é gerado *in situ* evitando perdas por volatilização, uma vez que o iodo é facilmente sublimável.

O tiosulfato de sódio é o redutor empregue como titulante do iodo gerado nesta técnica. Normalmente as soluções são preparadas a partir do sal pentahidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a partir de materiais de referência certificados. No primeiro caso, a solução deve ser padronizada, pois este sal não é um padrão primário. Normalmente, as soluções devem ser preparadas com água destilada previamente fervida para eliminar o CO_2 dissolvido e também para evitar a decomposição do tiosulfato pelas bactérias, o qual é resolvido adicionando umas gotas de clorofórmio, agindo como conservante. Além disso, poderá ser usado um máximo de 0,1g/L de Na_2CO_3 para garantir alguma alcalinidade na solução, uma vez que o ião $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se decompõe em meio ácido, quando catalisado pela ação da luz libertando enxofre na forma coloidal e conferindo turbidez à solução. Por outro lado, nem hidróxidos de metais alcalinos nem boráx devem ser adicionados, pois tendem a acelerar a decomposição sob a ação do oxigénio, conforme a reação 2.24:



Assim, a solução deve ser armazenada em frasco escuro logo após a sua preparação (Vogel, 2008).

Normalmente, as soluções de tiosulfato são padronizadas pelo método iodométrico, utilizando um padrão primário de bromato de potássio, KBrO_3 ou iodato de potássio, KIO_3 . Estes sais, em meio moderadamente ácido, oxidam quantitativamente o iodeto e triiodeto, e este é titulado com a solução de tiosulfato padronizada (Skoog, 2007):



Nas titulações iodimétricas e iodométricas, o amido é utilizado como indicador, pois forma um complexo com o I_2 de cor azul intensa, e mesmo em concentrações de $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, o iodo pode ser detetado. Devido ao facto de o complexo amido- I_2 ser relativamente pouco solúvel em água, o indicador só deve ser adicionado perto do ponto de equivalência, onde a concentração de iodo é baixa. O ponto final da titulação acontece aquando da viragem de cor azul para incolor.

Algumas importantes fontes de erros neste tipo de titulações são a oxidação da solução de iodeto pelo ar e a perda de iodo por volatilização. Em titulações de substâncias oxidantes, onde um excesso de iodeto está presente, deve-se realizar o mais rápido possível. No entanto, para se evitar ou minimizar esta situação, adiciona-se um grande excesso de iodeto, o qual reage com o iodo formando assim triiodeto (Baccan et al, 2004).

2.8.2 - Determinação do azoto

Nas águas em geral e particularmente nas águas residuais, as formas de azoto da maior relevância são, por ordem decrescente de estado de oxidação, os nitratos, os nitritos, a amónia, e o azoto orgânico. Todas estas formas de azoto, bem como o azoto na forma gasosa (N_2), são bioquimicamente interconvertíveis fazendo parte do ciclo do azoto.

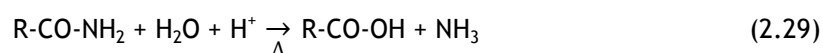
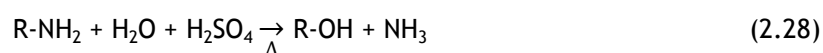
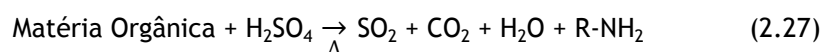
O azoto orgânico é caracterizado por um átomo de azoto no estado de oxidação -3 ligado a radicais orgânicos. Contudo, não são incluídos todos os compostos orgânicos azotados. Analiticamente, o azoto orgânico e a amónia podem ser determinados conjuntamente e têm sido referidos como “azoto kjeldahl”, um termo que reflete a técnica usada na sua determinação. O azoto orgânico inclui substâncias como as proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos, ureia e outros compostos orgânicos sintéticos. Este tipo de azoto varia desde centenas de microgramas por litro até valores na ordem de dezenas de miligramas por litro.

O azoto totalmente oxidado é a soma dos nitratos e dos nitritos. Os nitratos aparecem geralmente em quantidades residuais na superfície da água mas podem atingir valores elevados em águas subterrâneas. Os nitritos são substâncias que se encontram num estado intermediário de oxidação do azoto. Tais oxidações e reduções ocorrem nas estações de tratamento de águas residuais, nos sistemas de distribuição e em águas naturais.

A amónia está naturalmente presente nas águas superficiais e nas águas residuais. A sua concentração é geralmente baixa em águas subterrâneas devido ao facto de ser adsorvida por partículas do solo. É largamente produzida através da desaminação de compostos orgânicos azotados e pela hidrólise da ureia. Em algumas estações de tratamento de águas, é adicionada amónia para reagir com o cloro e assim formar cloro residual combinado. Os valores comumente encontrados de amónia variam entre as dezenas de microgramas por litro em águas superficiais e subterrâneas até às dezenas de miligramas por litro em águas residuais (APHA, 2000).

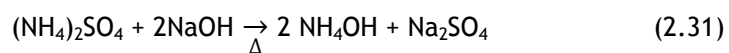
2.8.2.1 - Azoto total

O azoto total pode ser determinado através de uma digestão oxidativa de todas as formas de azoto digestível a nitrato, seguindo-se a quantificação destes (APHA, 2000). Além desta metodologia, o azoto total pode ser determinado pela metodologia proposta por Kjeldahl em 1883, técnica ainda frequentemente usada por ser confiável, com rotinas bem estabelecidas e que ao longo do tempo permaneceu praticamente a mesma, com poucas ou nenhuma alteração (Vogel, 1992). O método é baseado na decomposição da matéria orgânica através da digestão da amostra a cerca de 400 °C com ácido sulfúrico concentrado na presença de sulfato de cobre como catalisador, acelerando a oxidação da matéria orgânica. O azoto presente na solução ácida resultante é posteriormente destilado, provocando o seu arraste e seguidamente titulado com ácido sulfúrico diluído (Nogueira e Souza, 2005). As reações químicas que decorrem durante o processo da determinação dos compostos azotados podem ser assim resumidas (Silva, 1990):

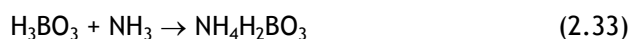


Resumidamente, neste processo preliminar assiste-se à libertação do carbono contido na matéria orgânica, sendo este oxidado a dióxido de carbono. O azoto existente na forma de aminas, amidas e nitrilos são transformados em amónia, a qual reage com o ácido sulfúrico, formando assim o sulfato de amónio.

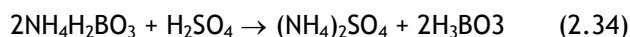
Após a digestão inicia-se o processo de destilação, usando-se, no caso em estudo, o arrasto de vapor. O sulfato de amónio é tratado com hidróxido de sódio em excesso, ocorrendo assim a libertação de amónia, conforme descrevem as reações 2.31 e 2.32:



Ao adicionar-se o hidróxido de sódio, utilizam-se algumas gotas de indicador para garantir a alcalinidade da solução. Na destilação, a amónia desprendida é recuperada à saída da destilação para um erlenmeyer contendo ácido bórico formando assim o borato de amónio:



Finalmente a etapa de titulação, onde o borato de amônio é titulado com ácido sulfúrico segundo a reação 2.34:



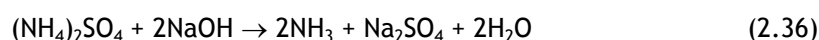
2.8.2.2 - Azoto kjeldahl

Os métodos kjeldahl, como já foi referido, determinam a soma do azoto amoniacal e azoto orgânico, em suma, todo o azoto no estado de oxidação -3. No entanto são excluídos desta determinação os compostos azotados na forma de azidas, azinas, azos, hidrazonas, nitratos, nitritos, nitrilos, nitros, nitrosos, oximas e semi-carbazonas. O fator que mais influencia a seleção dos métodos macro ou semi-micro kjeldahl é a concentração de azoto orgânico nas amostras. O método macro é aplicável a amostras que contenham baixos ou altos valores de azoto orgânico, embora requeiram volumes elevados de amostra. No método semi-micro, aplicável a amostras com valores elevados de azoto orgânico, os volumes de amostras são escolhidos de acordo com valores finais expectáveis de azoto orgânico no intervalo de 0,2 a 2 mg/L (APHA, 2000).

De uma maneira geral, o método consiste em duas fases distintas: digestão e destilação. Na fase de digestão, onde a amostra é aquecida com ácido sulfúrico concentrado na presença de um catalisador, o objetivo consiste na redução do azoto orgânico a ião amônio, retido na solução na forma de sulfato de amônio, como indicado na reação 2.35:



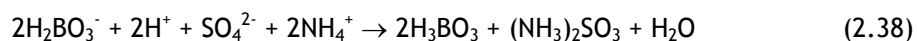
Após a digestão, o ião amônio é deslocado por uma base forte em excesso. Utiliza-se o hidróxido de sódio aquoso concentrado. A estequiometria está descrita na equação 2.36:



A solução resultante é destilada, arrastando a amónia e sendo esta recolhida numa solução de ácido bórico de acordo com a reação 2.37:



O borato desta solução ácida é titulado com ácido sulfúrico para se quantificar a quantidade de ião amónio presente segundo a reação 2.38 (Peixoto, 2007):



2.8.2.3 - Azoto amoniacal

Relativamente à amónia, os fatores que determinam a escolha do método são as suas concentrações finais expectáveis e os interferentes. Quanto aos interferentes identificam-se sobretudo a ureia, o ácido glutâmico, cianatos, acetamida, compostos alcalinos voláteis como a hidrazina e aminas e o cloro residual que pode ser eliminado por adição de tiosulfato.

Normalmente, em amostras da tipologia das que foram estudadas, a eliminação de interferentes dá-se por meio de uma destilação, processo preliminar dos métodos de determinação do azoto amoniacal, como já foi descrito mais em pormenor no ponto 2.8.2.1. Neste processo de destilação, a amostra é tamponada a pH 9,5 com solução tampão de borato, o que permite impedir a hidrólise dos cianatos e dos compostos orgânicos azotados. É posteriormente destilada para uma solução de ácido bórico.

Os métodos titulométrico, elétrico seletivo de amónia e indofenol podem ser aplicados para a determinação do azoto amoniacal. A escolha recai no método titulométrico, uma vez que se esperam concentrações maiores ou iguais que 5 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$. Esta titulação, posterior à destilação, é feita com ácido sulfúrico e terminada com o aparecimento de uma cor violeta pálida. Aliás, esta técnica acaba apenas por diferir da técnica do azoto kjeldahl no passo da digestão, que não é aplicada (APHA, 2000).

2.8.3 - Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio é definida como a quantidade de algumas espécies de oxidantes específicos que reagem com a amostra em condições controladas, sendo vulgarmente uma medida da qualidade das águas residuais quanto aos seus poluentes. As quantidades de oxidantes consumidas são expressas em termos do seu oxigénio equivalente. Devido às suas propriedades químicas, o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é o oxidante normalmente utilizado, sendo posteriormente reduzido a ião crómio (Cr^{3+}), como é referido nas metodologias descritas no SMEWW 5220 B, 5220 C e 5220 D (APHA, 2000).

A análise de CQO através do método que utiliza o dicromato como oxidante e levado a cabo aquecendo, em refluxo fechado, um volume conhecido de amostra em excesso de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por um período de aproximadamente duas horas. Como catalisador da reação é usado o sulfato de prata (Ag_2SO_4). A matéria orgânica é oxidada

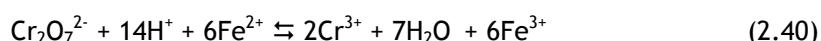
e, como resultado disso, o ião dicromato, de cor laranja, é consumido, dando lugar ao ião crômio, de cor verde. A equação 2.39 traduz a esta reação:



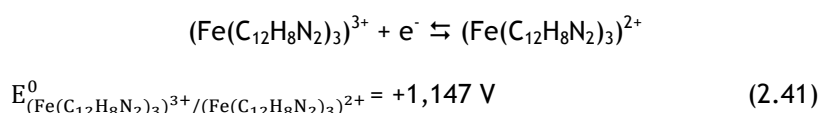
A CQO pode ser determinada por espectrofotometria, ora medindo o sinal do ião Cr^{3+} a 605 nm ou medindo o sinal do excesso de dicromato a 440 nm. A concentração de ião dicromato pode ser também determinada por titulação com sulfato de ferro e amônio na presença de ferroína como indicador.

Depois da amostra arrefecer, após o período de digestão de duas horas, são adicionadas umas gotas de indicador e titula-se o excesso de dicromato com uma solução padrão de sulfato de ferro e amônio até se assistir a uma mudança da cor verde para castanho avermelhado. A presença de sulfato de prata como catalisador é necessária para a completa oxidação do carbono alifático.

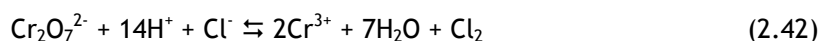
A reação 2.40 descreve o que ocorre na titulação corresponde à oxidação do sulfato de ferro e amônio pelo dicromato:



A mudança de cor corresponde à formação do ião complexo fenantrolina férrica:



O interferente mais comum é o ião cloreto. O cloreto reage com o ião prata, formando o precipitado de cloreto de prata, inibindo a ação catalítica da prata. Trata-se de uma influência negativa na medida que o cloreto restringe a ação oxidante do dicromato. Contudo, durante a digestão, o cloreto pode reagir com o dicromato para se produzir cloro na forma elementar e ião Cr^{3+} . Desta maneira, a influência no resultado de CQO será positiva. A reação 2.42 traduz esta situação:



Esta é uma situação que pode ser ultrapassada, se bem que não totalmente, adicionando sulfato de mercúrio (HgSO_4), que vai reagir para formar cloreto de mercúrio, um sal insolúvel:



Esta técnica de complexação tem sido usada com sucesso em águas salinas, sendo satisfatória para razões de Cl^- para HgSO_4 de 10:1 (Baumann, 1974).

2.8.4 - Carbono Orgânico Total (TOC)

O carbono orgânico nas águas naturais e nas águas residuais resulta de uma variedade de compostos orgânicos em vários graus de oxidação. Assim, requer-se um método conveniente que quantifique a fração total de carbono presente na amostra. Ao invés de outros métodos, o TOC determina a quantidade de carbono independentemente do estado de oxidação da matéria orgânica.

Os métodos e instrumentos usados na determinação do TOC analisam as frações de carbono total (TC) e carbono orgânico total (TOC) através de duas ou mais determinações. Essas frações de carbono total estão definidas como carbono inorgânico (IC) - carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono dissolvido; carbono orgânico total (TOC) - todo o carbono envolvido em ligações de moléculas orgânicas; carbono orgânico dissolvido (DOC) - a fração de TOC que atravessa uma membrana de 0,45 μm ; carbono orgânico suspenso - fração de carbono retida na membrana de 0,45 μm ; carbono orgânico purgável - também conhecido por carbono orgânico volátil, que é a fração de TOC removida da amostra através de um gás; e o carbono orgânico não purgável - corresponde à fração de TOC não removida da amostra através de um gás (APHA, 2000).

De forma resumida, este método é baseado na combustão da matéria orgânica, obtendo-se dióxido de carbono e água. Depois de separados da água, os gases de combustão são analisados através de um feixe de radiação infravermelha, reportando-se depois o resultado. O sinal obtido é proporcional à concentração de dióxido de carbono que, por sua vez, é diretamente proporcional à concentração de carbono da amostra injetada no tubo de combustão. A oxidação da amostra é obtida ou através de aquecimento a cerca de 1000 °C ou através de radiação ultravioleta.

Esta é uma técnica que utiliza dois tubos de combustão, um deles operando a cerca de 150 °C oxida o carbono inorgânico, enquanto que o segundo tubo de combustão, que opera a cerca de 950°C, oxida todo o carbono presente. Basicamente, a análise de TOC acaba por ser indireta, uma vez que se obtém por diferença dos resultados obtidos de carbono total e carbono inorgânico (APHA, 2000).

2.8.5 - Absorvância Específica (SUVA)

A absorvância ou absorvência, é uma propriedade da estrutura molecular de um composto. Seguindo a Lei de Beer, intervalo no qual a intensidade da absorvância é proporcional à concentração da espécie em análise, a concentração de um composto num solvente não absorvente, pode ser medida. Num meio onde coexistem várias espécies químicas cujos espectros individuais se vão sobrepor, a análise torna-se indesejável quando se pretende estudar um só composto, mas quando

se trata de uma família ou classe de compostos, a análise do pico correspondente ao comprimento de onda comum a uma família ou classe de compostos torna-se relevante. Isto é particularmente importante na análise do carbono orgânico dissolvido (DOC).

A absorvância específica a 254 nm proporciona uma medida quantitativa do conteúdo em termos de carbono aromático por concentração de carbono. Águas naturais com SUVA altos, valores superiores a 4 L/mg.M, têm um alto teor de matéria orgânica natural constituída por substâncias hidrofóbicas, aromáticas e de peso molecular elevado, enquanto que para águas onde o valor de SUVA é inferior a 3 L/mg.M, o seu conteúdo é principalmente não húmico, hidrófilo e de baixo peso molecular (Swietlik, 2005).

Os sólidos suspensos de uma amostra podem ser um problema para a medição da absorvância de uma amostra, uma vez que o feixe de luz incidente ao que está sujeita tende a refratar na suspensão, traduzindo-se em incorreções no espectro daí resultante e dificultando a análise. É por isso importante uma prévia filtração da amostra a fim de evitar esta situação. Como já foi referido no capítulo anterior, o carbono orgânico dissolvido (DOC) é a fração de carbono orgânico total da amostra que passa através de uma membrana de 0,45 µm. De seguida, uma fração da amostra deve ser introduzida numa célula de quartzo e submetida a um feixe de 254 nm no espectrofotómetro, de onde resulta uma medida de absorvância. Daí em diante, uma análise típica de TOC deve ser levada a cabo, correspondendo o resultado da análise de TOC ao valor de DOC. O valor final de absorvância específica de ultravioleta, SUVA, resultará do cálculo correspondente à divisão da absorvância em cm⁻¹ pelo valor do DOC em mg/L e multiplicando de seguida por 100 cm/M. O resultado reportado terá as unidades L/mg.M (APHA, 2000):

$$\text{UVA (cm}^{-1}\text{)} = A/d \text{ (cm)}, \text{ com} \quad (2.44)$$

A = Absorvância a 254 nm da amostra filtrada através de um filtro de 0,45 µm

d = Percurso ótico da célula de quartzo

$$\text{SUVA (L/mg.M)} = \frac{\text{UVA (cm}^{-1}\text{)}}{\text{DOC (mg/L)}} \times 100 \text{ cm/M} \quad (2.45)$$

2.9 - Análise estatística

Cada vez mais, a comunidade científica e algumas entidades reguladoras têm vindo a destacar a importância da qualidade dos resultados apresentados decorrentes de métodos analíticos. É pois, necessário garantir que o método analítico seja caracterizado convenientemente para que assim possa ser validado. A validação de metodologias analíticas é o primeiro passo para a garantia de qualidade num laboratório. Como tal, a garantia de qualidade analítica corresponde ao conjunto de medidas que um laboratório deverá assegurar para obter resultados com significado objetivo e assim

produzir dados de qualidade. Além disso, outras práticas devem ser seguidas, como a calibração de equipamentos e o uso de materiais de referência certificados (MRC) (Burin, 2008).

Sendo o método de ensaio um processo que envolve manipulações suscetíveis de se acumularem erros, quer na forma sistemática, afetando assim a justeza ou veracidade, quer na forma aleatória, afetando a precisão, e que, pode alterar de forma significativa o resultado final, é de extrema importância conhecer as várias componentes que caracterizam o método. Refere-se sobretudo neste campo, a linearidade do método, os limiares analíticos (limites de detecção e quantificação), a repetibilidade/reprodutibilidade, a precisão, a veracidade ou justeza, a exatidão, a seletividade, a robustez e finalmente, a incerteza associada ao resultado final (Teixeira, 2003).

É também importante referir a linguagem utilizada neste capítulo, no que se refere à metrologia química. Esta é indexada ao VIM, Vocabulário Internacional de Metrologia. É relevante que haja uma referência normativa de linguagem, transversal a todas as áreas científicas, de forma que a sua compreensão seja fácil. Como tal, é uma linguagem utilizada nas variadíssimas normas e guias internacionais. Em modo de conclusão, o VIM é aplicável a todas as disciplinas científicas, sobretudo àquelas que envolvem medição em ciências exatas. Definições consistentes de conceitos, com os seus termos e símbolos associados, são essenciais se os analistas e seus interlocutores procuram um entendimento objetivo mútuo (Barwick; Prichard, 2011).

Ao longo deste estudo, que envolveu vários métodos descritos na secção anterior, tentou-se de alguma maneira perceber, sobretudo, de todos os valores obtidos na cercania dos limiares analíticos, isto é, limites de quantificação (LQ) e limites de detecção (LD), quais os que teriam ou não significado estatístico e quais os quantificáveis ou não quantificáveis. Também devido ao facto de o assunto da estatística em análise química e validação de métodos ser bastante extenso e complexo e, por isso, nos afastar do principal assunto em estudo, houve apenas a preocupação de tocar numa temática que deverá ser tida em consideração para futuros estudos. Desta maneira, fez-se o estudo dos limiares analíticos teóricos para o método do TC.

É de relevar a importância da abordagem que os laboratórios e a investigação devem ter na apresentação de metodologias e técnicas que conduzirão objetivamente a resultados adequados e confiáveis (Ribani, 2004).

2.9.1 - Componentes da exatidão

É feita uma distinção fundamental entre três tipos de erros que ocorrem em análise química. Estes são conhecidos como erros grosseiros, aleatórios e sistemáticos. Os erros grosseiros são definidos como aqueles de tal grau que toda a experiência deve ser abandonada e recomeçada de novo. Referem-se sobretudo a quebra ou avaria de instrumentos, descartes acidentais de amostra ou de reagentes ou até contaminação de reagentes. Tais erros, que acabam por ocorrer mais vezes do que as desejadas, inclusive nos melhores laboratórios, têm uma particularidade: são facilmente identificáveis. Como tal, sobram os erros cuja identificação ou correção é mais difícil e, portanto,

acarretando uma abordagem mais cuidada: os erros aleatórios e os erros sistemáticos (Miller & Miller, 1984).

Os erros aleatórios provocam com que as réplicas de resultados difiram entre elas de forma com que caiam em ambos lados da média dos valores. Além disso, afetam a precisão ou a repetibilidade de um ensaio. O erro aleatório de um ensaio analítico não pode ser compensado mas pode ser reduzido, aumentando o número de observações, ou seja, é uma componente do erro que, no decurso de uma análise do mesmo mesurando, varia de uma maneira imprevisível.

Os erros sistemáticos são definidos como uma componente do erro no qual, no decurso de um número de análises do mesmo mesurando, se mantém constante ou varia de uma maneira previsível. Este tipo de erros afeta a veracidade do resultado (EURACHEM, 2011).

Na generalidade, pode-se afirmar que os efeitos aleatórios são fáceis de quantificar, mas difíceis de evitar, enquanto que os efeitos sistemáticos são difíceis de quantificar, mas mais facilmente evitáveis (NTTR 604, 2007).

Os termos já referidos atrás, exatidão, veracidade ou justeza e precisão, estão associados intrinsecamente aos erros em medição analítica, e além do VIM, estão referidos na ISO 3534-1 e no Eurolab - Technical Report nº 1/2006. A exatidão, que é a proximidade do valor verdadeiro resultante de uma medição ou de médias de medições, resulta da combinação da precisão e da justeza ou veracidade, que, por sua vez, descrevem erros aleatórios e sistemáticos (Miller & Miller, 1984). Além disso, pode-se definir a veracidade ou justeza como o grau de concordância entre a média de valores e o valor verdadeiro, enquanto que a precisão é definida como o grau de concordância entre os diversos valores individuais Para se compreender melhor estes conceitos, pode-se recorrer ao seguinte exemplo (Eurolab, 2006):

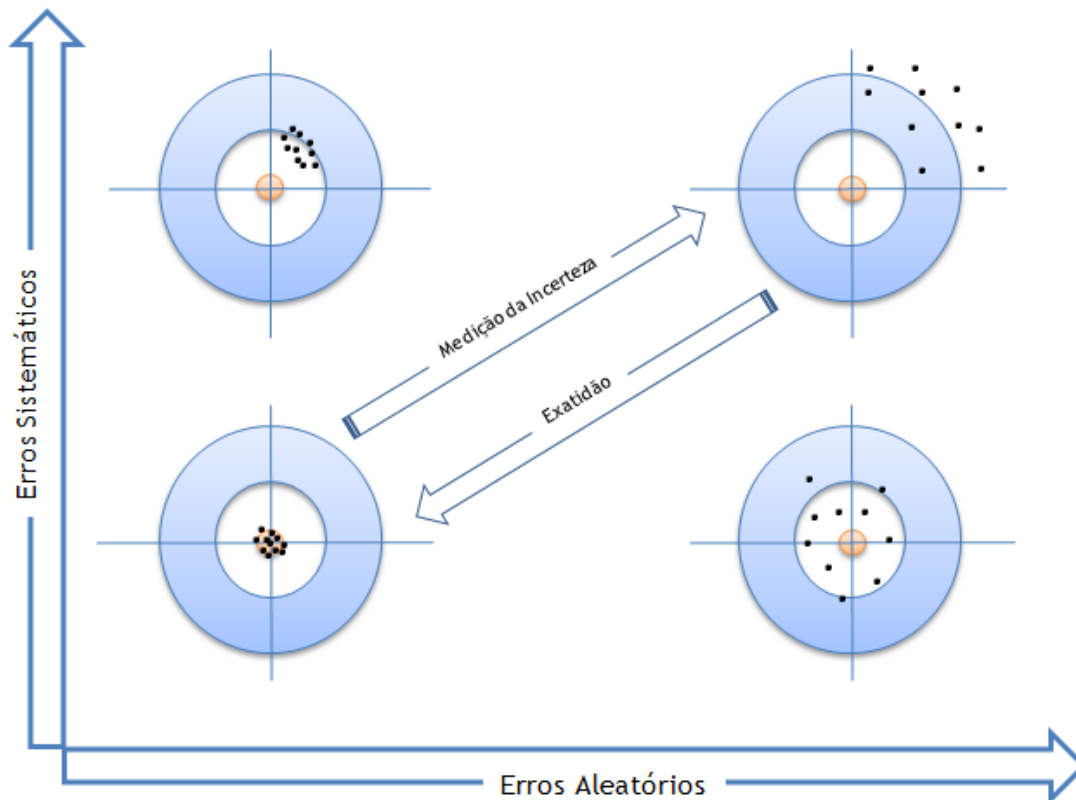


Figura 2.8 - Modelo de alvos que ilustra justeza ou veracidade e precisão. O centro do alvo simboliza o valor verdadeiro.

Como é visível na figura 2.8, percebe-se a influência dos erros aleatórios na dispersão dos resultados em torno do valor verdadeiro, assim como a influência dos erros sistemáticos se traduz por uma tendência (*bias*) dos resultados. Os erros sistemáticos e aleatórios em resultados analíticos e a medição da incerteza podem ser ilustrados através do desempenho de alguém praticando tiro ao alvo, percebendo-se que à medida que os erros aleatórios e os erros sistemáticos vão sendo corrigidos, obtém-se uma maior exatidão no resultado (NTTR 569, 2011).

Outro conceito que resulta da combinação dos efeitos sistemáticos e aleatórios é a incerteza. A incerteza é definida pelo VIM como um “*parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores de grandeza atribuídos à mesuranda a partir das informações usadas*” (VIM, 2007). A incerteza fornece uma indicação quantitativa da qualidade do resultado da medição (GUM,1995). Como a figura 2.9 descreve, a incerteza corresponde a um intervalo em redor da média do resultado das medições, neste caso, $5,5 \pm 0,5$ (unidades) (Barwick; Prichard, 2011).

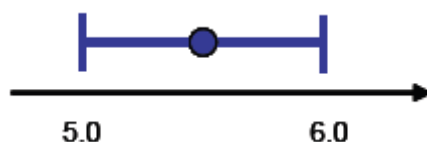


Figura 2.9 - Ilustração da incerteza

A incerteza compreende em geral muitas componentes, das quais, algumas podem ser estimadas através de distribuições estatísticas dos valores de grandezas em séries de medições, podendo ser caracterizadas por desvios padrão (avaliação tipo A). Outras podem ser estimadas pela avaliação de desvios padrão de funções de densidade de probabilidade (avaliação tipo B) (VIM, 2007).

2.9.2 - Limiares analíticos (LD e LQ)

Sempre que são efetuadas análises em amostras com baixos teores de analito, é da máxima relevância ter conhecimento acerca do menor valor de concentração de analito que pode ser detetado e quantificado pelo procedimento de medição. São, portanto, parâmetros da qualidade afetos ao ensaio e incluem o limite de deteção (LD) e o limite de quantificação (LQ) (Relacre, 2000).

Muitos analistas são familiares com o facto de se calcular o limite de deteção para um procedimento de medição, multiplicando o desvio padrão obtido através de uma série de brancos, ou através de uma série de amostras contendo baixos teores de analito, por um fator apropriado, normalmente de valor compreendido entre 3 e 5. O objetivo no cálculo do LD é o de estabelecer a concentração mínima detetável de um analito para um determinado nível de confiança (Barwick; Prichard, 2011).

Para uma correta definição do LD é necessário a introdução de dois conceitos estatísticos, o erro tipo I e o erro tipo II. O erro tipo I (risco α) é probabilidade de se concluir pela presença do componente em análise quando de facto não existe esse componente na amostra; o erro tipo II (risco β) é a probabilidade de concluir pela ausência do componente em análise quando ele de facto existe. Estes dois tipos de erro devem ser minimizados, recomendando a IUPAC valores de $\alpha=\beta=5\%$.

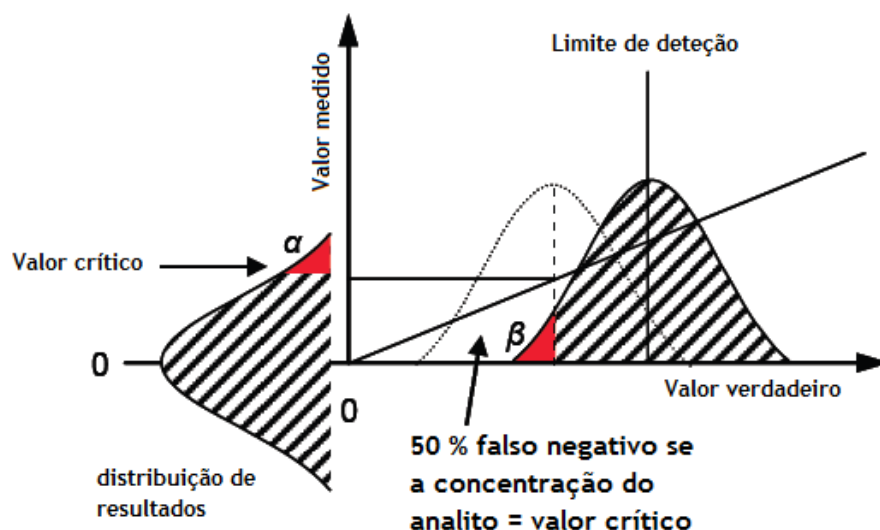


Fig. 2.10 - Ilustração da determinação do LD com fundamento estatístico

A figura 2.10 ilustra o LD que, segundo a definição VIM é um valor medido, obtido segundo um determinado procedimento de medição, para o qual a probabilidade de se declarar falsa a ausência de um constituinte num material é β , para uma probabilidade α (valor crítico) de se declarar falsa a sua presença (VIM, 2007).

Segundo Miller, o LD é igual ao sinal do branco (y_B) mais três vezes o desvio padrão das medições do branco (s_B):

$$LD = y_B + 3 s_B \quad (2.46)$$

Esta definição advém de uma correlação descrita por Miller; é importante para um analista, estudando concentrações residuais de um analito, evitar declarar a presença de analito quando na verdade este está ausente, mas também evitar declarar ausência de analito quando este está presente (erros tipo I e tipo II). Como tal, percebe-se a importância destes erros serem minimizados pela introdução do conceito de LD. Na seguinte figura, a curva A representa uma distribuição normal de valores medidos de branco. Como se depreende, é possível identificar um ponto $y=P$ e afirmar que um sinal de maior valor que este não será o de um branco, assim como um sinal de menor valor que P será certamente o de um branco. Contudo, para uma amostra cujo sinal médio seja P , 50 % dos sinais observados serão inferiores a P , portanto, a probabilidade de concluir que essa amostra não difere de um branco quando de facto difere é de 50 %. O ponto P , chamado de ponto de decisão, não pode ser considerado um LD visto que não resolve na totalidade o problema, surgindo então o ponto $y=Q$, de tal forma que a distância a y_B é o dobro da distância de P a y_B . Desta maneira, y_B-Q corresponde a $3,28 s_B$ o que se traduz numa probabilidade de ocorrerem erros tipo I e II, indicados na figura 2.11 pelas zonas sombreadas a azul, ser apenas de 5 % (Miller & Miller, 1984).

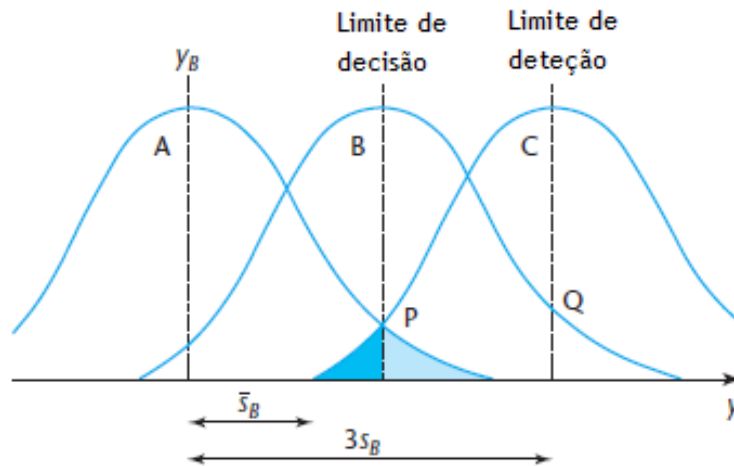


Fig. 2.11 - Limite de detecção proposto por Miller

Outra das grandezas relacionada com o LD é o LQ, que corresponde à menor concentração de analito que pode ser estatisticamente determinada com precisões e justezas adequadas em condições experimentais. O critério que a IUPAC estabelece para a determinação teórica do LQ é descrito pela equação 2.47:

$$LD = y_B + 10 s_B \quad (2.47)$$

Este é um valor que deve ser experimentalmente verificado, sem nunca esquecer que se deve fazer uma reavaliação destas grandezas sempre que forem verificadas alterações nas condições experimentais. Em determinadas situações ou métodos, o LQ do método pode ainda ser majorado de forma a garantir segurança por parte do analista/laboratório (OGC 002, 2011).

Capítulo 3

Parte experimental

Neste capítulo são expostas as tipologias das amostras (água do lago e efluente sintético), os reagentes, os equipamentos e instrumentação e os procedimentos experimentais.

3.1 - Água do lago

As amostras de água foram colhidas no Jardim do Lago na Covilhã, sempre no mesmo local e à mesma profundidade. Foram feitas 3 colheitas em três meses consecutivos de 2013, abril, maio e junho. O local da colheita está assinalado pelas setas a laranja nas figuras 3.1 e 3.2:



Fig. 3.1 - Local da colheita das amostras (vista frontal)



Fig. 3.2 - Local da colheita das amostras (vista geral)

Na colheita foram utilizados recipientes (garrações) de PET (politereftalato de etileno); imediatamente a seguir à colheita e ao seu transporte para o laboratório, a amostra foi filtrada três vezes. As duas primeiras filtrações foram efetuadas utilizando papel de filtro qualitativo, de forma a eliminar a maior parte da matéria suspensa na água, enquanto que na terceira filtração foi utilizado filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,45 µm. Este procedimento é da máxima importância, pois permite obter uma amostra livre da fração de matéria orgânica suspensa, passando o filtrado apenas a conter a fração de DOC (carbono orgânico dissolvido). Será então facilmente perceptível que a fração de DOC da amostra corresponderá posteriormente ao TOC determinado.

Da amostra filtrada, foram retiradas frações para recipientes de PP (polipropileno) com ácido sulfúrico, na proporção de 2 mL de ácido por cada 500 mL de amostra para a determinação de CQO e para recipientes de PP sem qualquer aditivo para a determinação de azoto kjeldahl e amoniacal. Foram ainda retiradas frações para *vials* de vidro para a determinação de TOC. Foram também feitas medições de pH e varrimento no UV-Vis (200-300 nm) para posterior determinação de SUVA da amostra filtrada. A colheita, preservação e manuseamento obedeceu às recomendações da norma ISO 5667-3:2012 (*Water Quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples*).

3.2 - Efluente sintético

O efluente foi sintetizado a partir da amostra de água filtrada e tem por objetivo simular um efluente tratado na fase posterior ao tratamento secundário (pré-desinfecção). A síntese deste efluente foi efetuada adicionando extrato de levedura, uma fonte de nutrientes (peptona), uma fonte de azoto (cloreto de amónio) sendo finalmente tamponada a pH próximo de 6,5. Este é um pormenor bastante importante no decorrer dos ensaios de determinação da curva de *breakpoint*. Depois da sua preparação, este efluente foi sujeito a ensaios de CQO, N-kjeldahl, NH₃-N, TOC, varrimento UV-Vis (200-300 nm) e pH. Determinou-se ainda a curva de *breakpoint* através da titulação do cloro por iodometria.

A composição do efluente sintético, por cada litro de amostra filtrada é a seguinte:

Extrato de levedura seca - 0,0250 g

Peptona - 0,0050 g

Dihidrogenofosfato de potássio - 0,1840 g

Hidrogenofosfato de potássio - 0,04350 g

Hidrogenofosfato de sódio dihidratado - 0,0530 g

Cloreto de amónio - 0,0300 g

3.3 - Esquema do ensaio, reagentes e equipamento

O diagrama indicado na figura 3.3 pretende de uma forma intuitiva, descrever todo o procedimento experimental, desde a amostragem aos ensaios. Partindo da água do lago, pretendem-se obter dois tipos de amostras, a amostra filtrada e o subsequente efluente sintético, tendo este como origem a amostra filtrada. Posteriormente fazem-se ensaios de forma a caracterizar e a comparar estes dois tipos de amostras. Ao efluente sintético é adicionado cloro de forma a se traçar a curva de *breakpoint*.

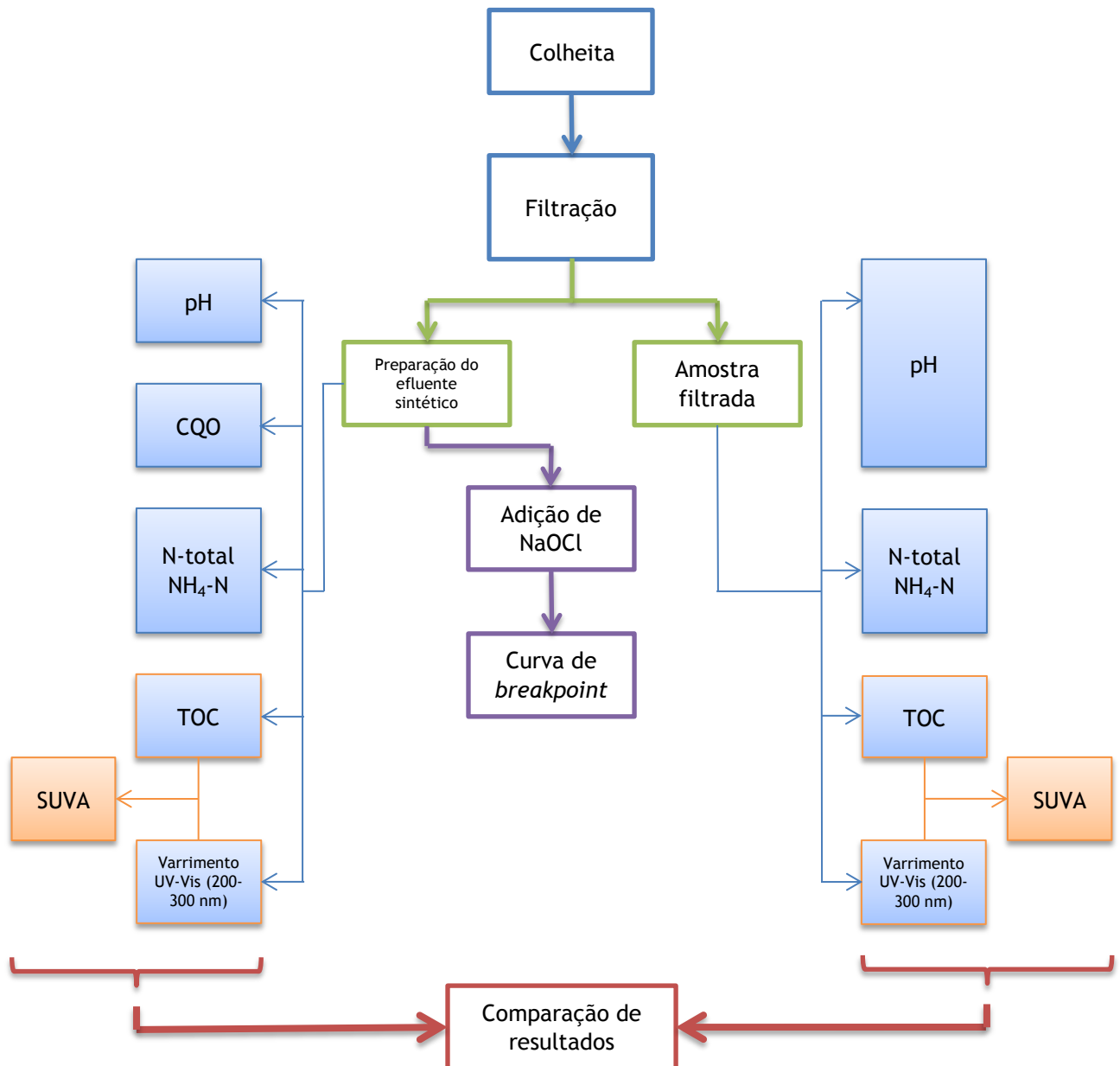


Fig. 3.3 - Diagrama do procedimento experimental global

De acordo com a figura 3.3, o procedimento, cuja leitura é feita de cima para baixo, está dividido em fases que estão identificadas com cores distintas; no cimo e contornado a azul, tem-se a fase inicial do procedimento, que inclui a amostragem e a filtração; imediatamente a seguir, contornado a verde tem-se a fase da preparação da amostra (amostra filtrada e efluente sintetizado). Dessas duas fases, deslocando-se para a direita, no caso da amostra filtrada e para a esquerda, no caso do efluente sintético, têm-se a caracterização das amostras através dos ensaios assinalados a azul claro, com a particularidade de o ensaio de SUVA resultar dos ensaios de TOC e varrimento no espectrofotómetro UV-Vis, assinalados estes últimos a laranja. No caso do efluente sintético, assinalado a roxo, tem-se a determinação da curva de *breakpoint*, através da titulação com tiosulfato de sódio, depois do efluente ter sido clorado. Finalmente, ambos os extremos do diagrama convergem a vermelho para a comparação de resultados obtidos dos ensaios realizados na amostra filtrada e no efluente sintetizado.

3.3.1 - Reagentes

Os reagentes estão separadamente indicados por método ou técnica.

Na cloração do efluente sintético foi utilizado o seguinte reagente:

Hipoclorito de sódio (NaOCl), Sigma-Aldrich, 12-15 % (w/w) de cloro ativo

Para a preparação do efluente sintético foram utilizados os seguintes reagentes:

Extrato de levedura seca, Merck

Peptona, Merck

Dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), Merck, 99 % (w/w)

Hidrogenofosfato de potássio (K₂HPO₄), BDH, 99 % (w/w)

Hidrogenofosfato de sódio dihidratado (Na₂HPO₄·2H₂O), Merck, 99,5 % (w/w)

Cloreto de amónio (NH₄Cl), José M. Vaz Pereira

Para a determinação do cloro residual livre foram utilizados os seguintes reagentes:

Tiosulfato de sódio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O), Riedel-de-Haën, 99,5 % (w/w)

Solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,1N, AVS Titrinorm, 0,0999 mol/L

Iodeto de potássio (KI), Riedel-de-Haën, 99,5 % (w/w)

Iodeto de potássio (KI), Normapur, 100 % (w/w)

Iodato de potássio (KIO₃), Merck, 99,5 % (w/w)

Amido, Merck

Ácido acético glacial (CH₃COOH), Pronalab, 99 % (w/w)

Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Sigma-Aldrich, 95-97 % (w/w)

Para a determinação da CQO foram utilizados os seguintes reagentes:

Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), Sigma-Aldrich, ≥99,0 % (w/w)

Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Sigma-Aldrich, 95-97 % (w/w)

Solução indicadora de ferroína, Merck

Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, CTR Scientific

Para a determinação do azoto total e azoto amoniacal foram utilizados os seguintes reagentes:

Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Sigma-Aldrich, 95-97 % (w/w)

Hidróxido de sódio (NaOH), Panreac, 99 % (w/w)

Tiosulfato de sódio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O), Riedel-de-Haën, 99,5 % (w/w)

Ácido bórico (H₃BO₃), Panreac, 99,5 % (w/w)

Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄·5H₂O), Labsolve, 100 % (w/w)

Sulfato de potássio (K₂SO₄), Chem-Lab, 99,9 % (w/w)

3.3.2 - Equipamento e instrumentação

Seguidamente descreve-se a lista de equipamentos utilizados ao longo deste estudo.

Sistema de água ultra pura Millipore Mili-Q 185 Plus - água ultrapura de resistividade 18 MΩ.cm, utilizada para a preparação de todas as soluções.

Balança Mettler AE260 Deltarange - medição de massas.

Potenciómetro Metrohm 744 - medição de pH.

Espectrofotómetro UV-Vis Heλios γ - medições de absorvências utilizando uma célula de quartzo de percurso ótico de 10 mm.

Titulador automático Metrohm 665 Dosimat, Metrohm 705 Dosimat acoplados a um agitador Metrohm 728 Magnetic Stirrer - titulações iodométricas na determinação das curvas de *breakpoint*.

Tituladores Metrohm 725 Dosimat acoplado a um agitador Metrohm 708 Magnetic Stirrer - determinações da CQO, do azoto kjeldahl e azoto amoniacal.

Digestor Merck Spectroquant TR 420 - digestão das amostras para medição de CQO.

Digestor Bucki 435 - digestão das amostras para medição de azoto total.

Unidade de destilação Buchi 323 - destilação de amostras para medição de azoto total e amoniacal.

Analizador Shimadzu TOC-V_{CSH} - determinação de TOC.

Papel de filtro qualitativo e GF/C 0,45 µm Whatman.

Material de vidro diverso.

3.4 - Procedimento experimental

Tal como no ponto 3.3, o procedimento experimental vai ser abordado na forma de diagrama para uma melhor compreensão.

3.4.1 - Determinação do cloro residual

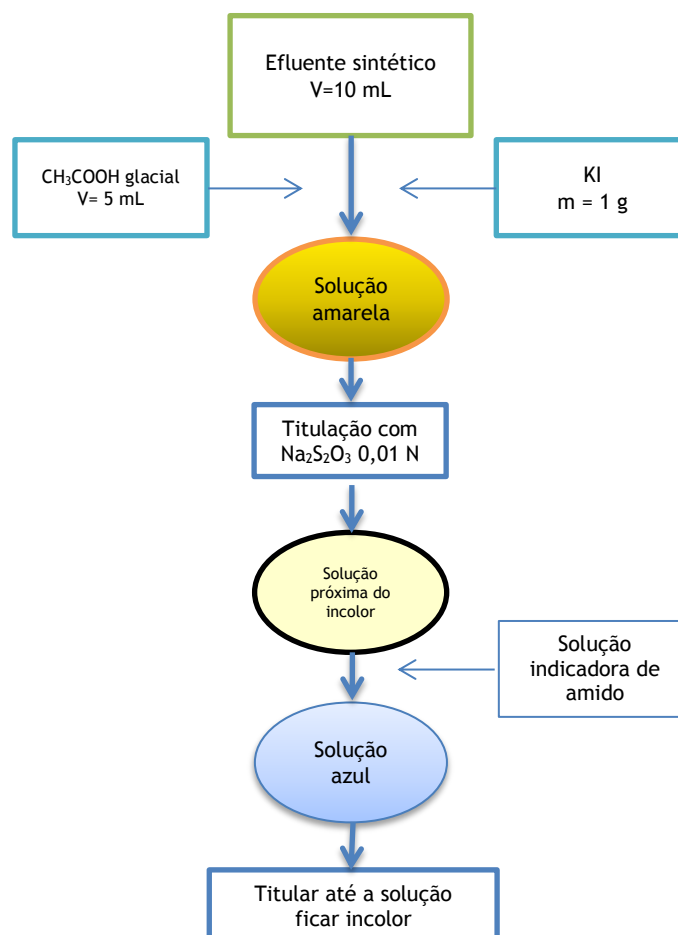


Fig. 3.4 - Diagrama do método iodométrico na determinação do cloro residual

Como se pode verificar através da observação do diagrama, a titulação iodométrica requer algum cuidado para se decidir qual o ponto correto da titulação em que se deve adicionar o indicador (amido). O volume gasto de titulante corresponde a uma quantidade de cloro residual presente na solução dada pela equação 3.1 (APHA, 2000):

$$\text{mg Cl como Cl}_2/\text{L} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{\text{mL amostra}} \quad (3.1)$$

onde

A = mL de titulante utilizado na amostra

B = mL de titulante utilizado no branco

N = concentração em normalidade do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

O valor B (mL de titulante utilizado no branco) é negativo se aquando da adição do indicador amido a solução ficar azul. Neste caso titula-se com tiosulfato de sódio até ao desaparecimento da cor. Por outro lado, se a solução não ficar azul na presença do indicador, titula-se com solução de iodo até aparecer a cor azul e, imediatamente a seguir, titula-se de novo com a solução de tiosulfato de sódio até a cor azul desaparecer. No caso deste trabalho, o branco revelou-se negativo.

3.4.2 - Determinação do azoto kjeldahl e azoto amoniacal

Estes dois métodos são descritos no mesmo diagrama, uma vez que o que essencialmente difere entre eles é a fase de digestão da amostra, apenas realizada para a determinação do azoto kjeldahl. O restante processo, destilação e titulação é igual para ambos. Primeiramente, é apresentado o diagrama da fase de digestão da amostra, presente apenas para o azoto kjeldahl e de seguida o diagrama da fase de destilação e titulação.

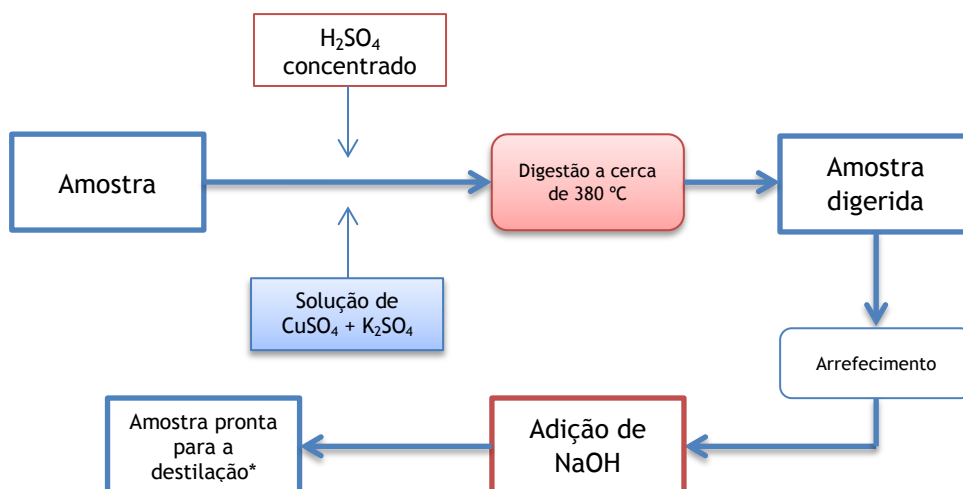


Fig. 3.4 - Diagrama da fase de digestão

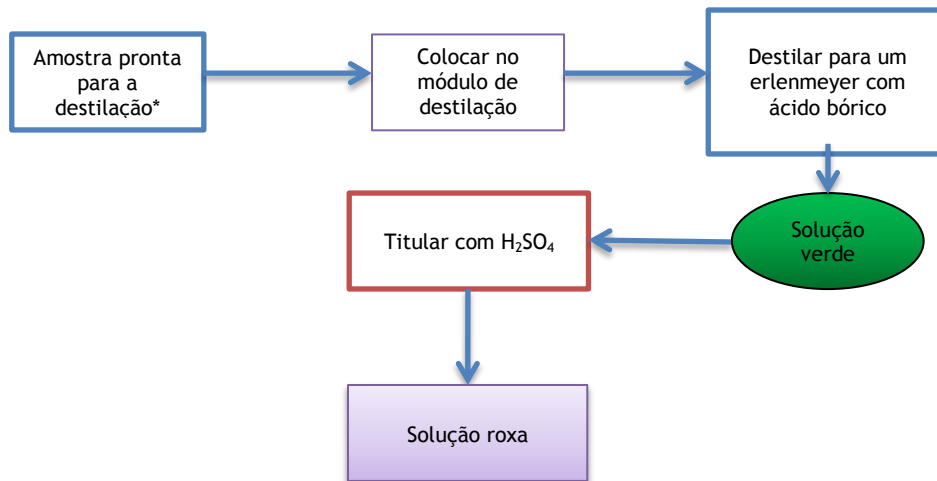


Fig. 3.5 - Diagrama da fase de destilação seguida de titulação

Como se pode constatar, pelos diagramas esquematizados nas figuras 3.4 e 3.5, a metodologia titulométrica envolve dois processos de preparação da amostra algo extensos, antes do doseamento do azoto, feito por um processo simples de titulação ácido-base convencional. Como é de esperar, o volume final de titulante gasto corresponde a uma quantidade definida de azoto, quer na forma orgânica, quer na amoniacal pela fórmula 3.2 (APHA, 2000):

$$\text{mg } N_{\text{Kjeldahl}} \text{ ou } \text{NH}_3\text{-N como N/L} = \frac{(A-B) \times 280}{\text{mL amostra}} \quad (3.2)$$

onde

A = mL de H_2SO_4 utilizado na titulação da amostra

B = mL de H_2SO_4 utilizado na titulação do branco

3.4.3 - Determinação da CQO

A determinação da CQO envolve 2 etapas distintas: a digestão da amostra em meio ácido na presença de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sulfato de mercúrio (HgSO_4), seguida de uma titulação com sulfato ferroso amoniacal (FAS) na presença de ferroína (1,10-fenantrolina monohidratada + sulfato de ferro heptahidratado) como indicador. O ponto final da titulação acontece na mudança de cor da solução de azul esverdeado para castanho avermelhado, persistindo esta cor pelo menos 1 minuto.

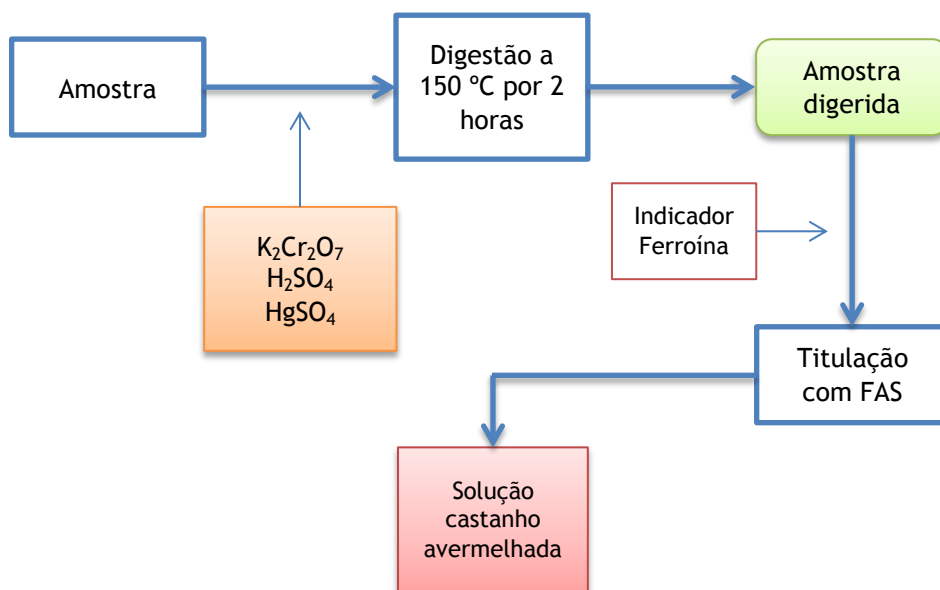


Fig. 3.6 - Diagrama do método para a determinação da CQO

A CQO da amostra é correspondente ao volume de FAS gasto na titulação que, é dado pela equação 3.3 (APHA, 2000):

$$\text{CQO como mg O}_2/\text{L} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL amostra}} \quad (3.3)$$

onde

- A = mL de FAS usado na titulação do branco
- B = mL de FAS usado na titulação da amostra
- M = concentração do FAS em molaridade

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo vão ser descritos os resultados experimentais este estudo e a sua discussão.

4.1 - Identificação das amostras

As amostras que constam deste estudo são apresentadas e identificadas na tabela 4.1:

AMOSTRAS	DATA DE COLHEITA E PREPARAÇÃO		
	12-04-2013	22-05-2013	17-06-2013
Amostra filtrada	AF-1	AF-2	AF-3
Efluente sintético	ES-1a	ES-2	ES-3

Tabela 4.1 - Identificação das amostras relativamente à data da colheita

Paralelamente a estas amostras, cujos ensaios foram efetuados, após preservação de acordo com a norma ISO 5667-3:2012, foram ainda efetuados ensaios no dia 20-07-2013 partindo das amostras de 12-04-2013, como se descreve no diagrama indicado na figura 4.1:

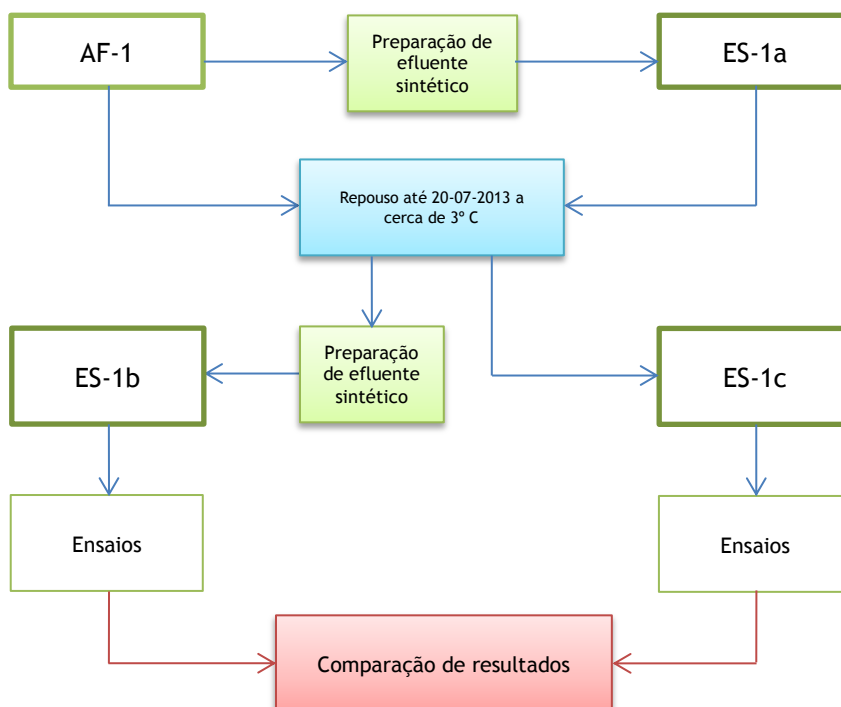


Fig. 4.1 - Diagrama do ensaio realizado em 20-07-2013 partindo das amostras de 12-04-2013

Este diagrama descreve como se procedeu à preparação das amostras ES-1b e ES-1c, partindo das amostras filtradas e preparadas em 12-04-2013, respetivamente. Este procedimento tem por objetivo averiguar se existem, e quais, alterações relevantes, fazendo variar o intervalo de tempo, quer na preparação do efluente, quer na análise do efluente preparado.

4.2 - Resultados

4.2.1 - Caracterização das amostras filtradas e efluentes sintéticos

Na tabela 4.2, expõem-se os resultados relativos aos diferentes ensaios. O grupo composto pelas amostras AF-1, ES-1a, AF-2, ES-2, AF-3 e ES-3 é comparado com o grupo composto pelas amostras ES-1b e ES-1c.

AMOSTRAS	PARÂMETROS						
	pH (Sorensen)	N _{kjeldahl} (mg N/L)	NH ₃ -N (mg N/L)	CQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg C/L)	Abs _{254nm} (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg.M)
AF-1	6,2	1,85	0,37	<4	3,03	0,050	1,65
ES-1a	6,4	12,60	9,06	10	6,34	0,125	1,97
AF-2	6,6	2,56	0,29	<4	4,57	0,064	1,40
ES-2	6,6	11,00	7,50	42	9,67	0,128	1,32
AF-3	8,4	0,35	0,31	<4	4,29	0,047	1,10
ES-3	6,6	10,50	6,36	83	8,35	0,148	1,77
ES-1b	6,5	10,50	9,03	4	15,42	0,170	1,10
ES-1c	6,4	10,00	9,00	43	4,62	0,132	2,86

Tabela 4.2 - Resultados gerais dos ensaios

A tabela 4.3 mostra os resultados referentes aos ensaios de carbono na forma orgânica, inorgânica e total nas diferentes amostras. À direita e separadas por uma linha vertical, estão as amostras ES-1b e ES-1c obtidas de acordo com a figura 4.1 e que são comparadas com as restantes amostras.

PARÂMETROS	AMOSTRAS							
	AF-1	ES-1a	AF-2	ES-2	AF-3	ES-3	ES-1b	ES-1c
TOC (mg C/L)	3,03	6,34	4,57	9,67	4,29	8,35	15,42	4,62
IC (mg C/L)	5,02	10,34	9,77	12,64	2,33	7,45	4,72	9,72
TC (mg C/L)	8,05	16,68	14,34	22,31	6,62	15,80	20,14	14,34

Tabela 4.3 - Ensaio do carbono na forma orgânica (TOC), inorgânica (IC) e total (TC)

Os resultados expostos sob a forma de gráfico de barras permitem uma melhor leitura comparativa entre os parâmetros analisados das diferentes amostras. Assim, na figura 4.2 apresentam-se os valores de pH das diferentes amostras. À direita, as barras contornadas a vermelho correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

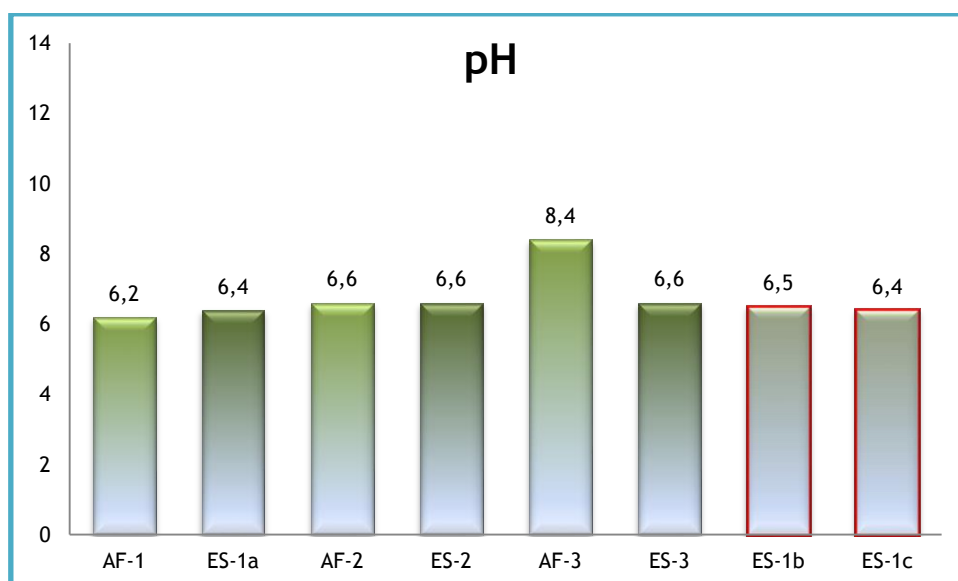


Fig. 4.2 - Gráfico dos valores de pH

Como é possível verificar da figura 4.2, o pH manteve-se sensivelmente igual em todas as amostras, apenas com exceção da amostra filtrada AF-3 cujo pH se apresentou mais elevado que o expectável, tendo em consideração que a matriz das amostras filtradas era igual. Contudo, após a preparação do efluente sintético ES-3, restabeleceu-se o valor de pH para valores considerados normais para o caso. Consegue-se demonstrar que o efeito da tamponização é eficaz. Eventuais contaminações ou até mudanças temporárias de algumas características (não analisadas) das amostras (água do lago) poderão estar na origem desta ocorrência. Além disso, os efluentes sintéticos ES-1b e ES-1c, que se pretendem comparar com os restantes efluentes sintéticos, mantiveram pH semelhante. Poder-se-á afirmar que o fator tempo (até 3 meses) de preparação e análise dos efluentes não interfere com qualquer alteração do pH.

Na figura 4.3 apresentam-se conjuntamente os valores de N_{kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$ das diferentes amostras. À direita, as barras contornadas a vermelho e amarelo correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

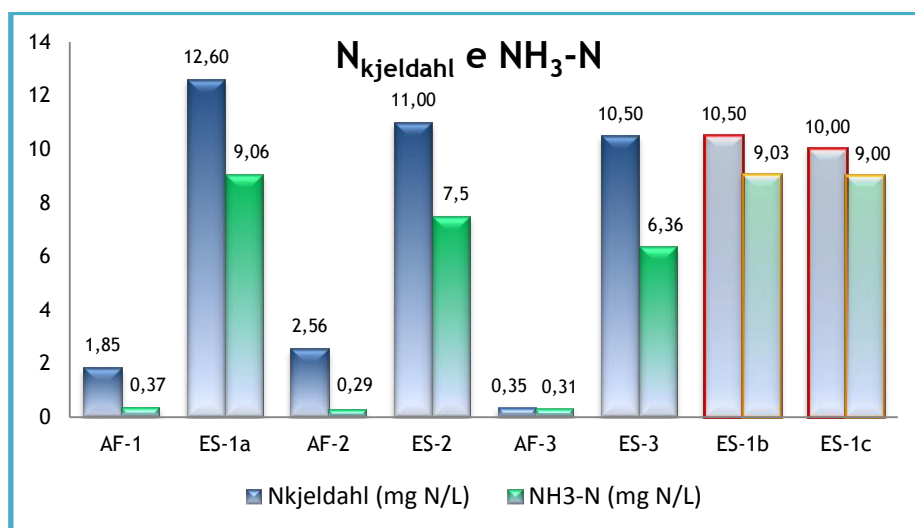


Fig. 4.3 - Gráfico dos valores de N_{kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$

O principal a reter dos ensaios de N_{kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$ das amostras filtradas é que os valores obtidos dos ensaios são baixos e, de certa forma, próximos entre si. Após a preparação dos efluentes sintéticos esperam-se também valores próximos entre as diferentes amostras, como se veio a verificar. A diferença entre o valor de N_{kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$ corresponde todo o azoto orgânico no estado de oxidação -3, descrito na secção 2.8.2.2. Além disso, quando comparados com os restantes efluentes sintéticos, as amostras ES-1b e ES-1c revelam valores de N_{kjeldahl} e $\text{NH}_3\text{-N}$ praticamente iguais, do que se pode concluir que o fator tempo de preparação e análise das amostras não influi no resultado dos ensaios do azoto.

Na figura 4.4 apresentam-se conjuntamente os valores de TOC e IC das diferentes amostras. À direita, as barras contornadas a vermelho e amarelo correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

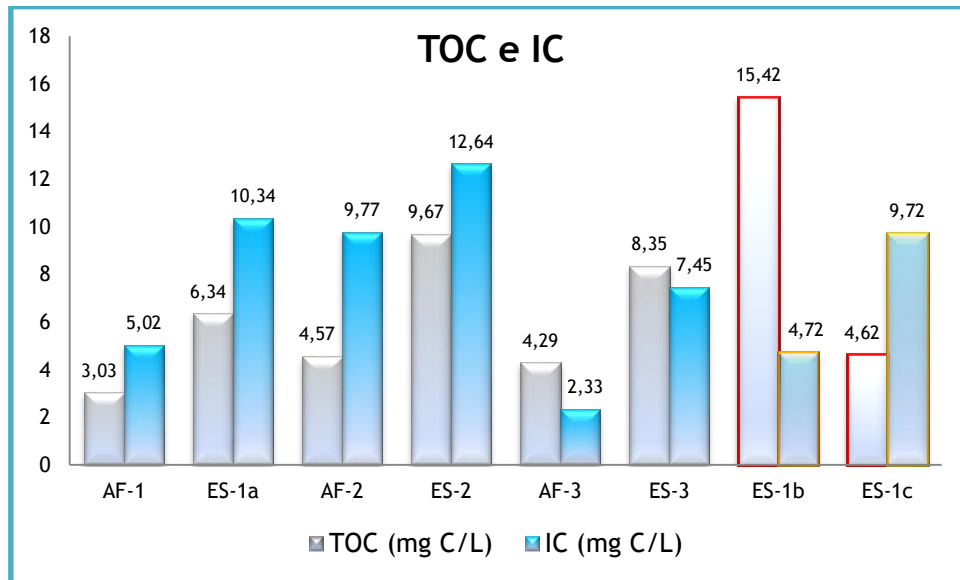


Fig. 4.4 - Gráfico dos valores de TOC e IC

Nas amostras filtradas, os ensaios de TOC e IC revelam um teor de TC, resultante da soma de TOC e IC, relativamente baixo e com valores de 8,05 mg/L para AF-1, 14,34 mg/L para AF-2 e 6,62 mg/L para AF-3. Observando os efluentes sintéticos que resultaram das amostras filtradas verificam-se valores de TC de 16,68 mg/L para ES-1a, 22,31 mg/L para ES-2 e 15,80 mg/L para ES-3. Estas alterações entre valores de TC para as amostras filtradas, embora pouco significativas, poderão ser atribuídas a variações próprias da matriz, uma vez que a amostragem foi feita em datas diferentes para as três amostras. Quando se observam as diferenças de TC entre amostras filtradas e efluentes sintéticos têm-se 8,63 mg/L entre ES-1a e AF-1, 7,97 mg/L entre ES-2 e AF-2 e finalmente 9,18 mg/L entre ES-3 e AF-3, valores bastante próximos e que revelam uma preparação consistente dos efluentes sintéticos. Os valores ligeiramente díspares surgem da observação dos efluentes sintéticos ES-1b e ES-1c quanto ao TC: 20,14 mg/L para ES-1b e 14,34 mg/L para ES-1c. Comparando estes efluentes sintéticos, quanto ao teor de TC, com as amostras que lhes deram origem, observam-se dois cenários distintos: em ES-1b existe uma diferença de 12,09 mg/L para AF-1 e em ES-1c existe uma diferença negativa de -1,46 mg/L para ES-1a; além disso observa-se uma inversão nos tipos de carbono presentes nas amostras, ou seja, ES-1b passa a ter predominantemente TOC, enquanto que ES-1c continua predominantemente com carbono na forma inorgânica. Embora no caso do efluente ES-1b o balanço ao carbono seja próximo do expectável, a inversão dos tipos de carbono, TC e IC poderá estar relacionado com algum tipo de contaminação envolvida, ou na análise ou na preparação do efluente; quanto ao caso da diferença negativa de carbono no efluente ES-1c não se

poderá atribuir qualquer significado uma vez que o valor é muito próximo dos restantes efluentes sintéticos (com exceção de ES-1b).

Na figura 4.5 apresentam-se conjuntamente os valores de TOC e SUVA das diferentes amostras. À direita, as barras contornadas a vermelho e amarelo correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

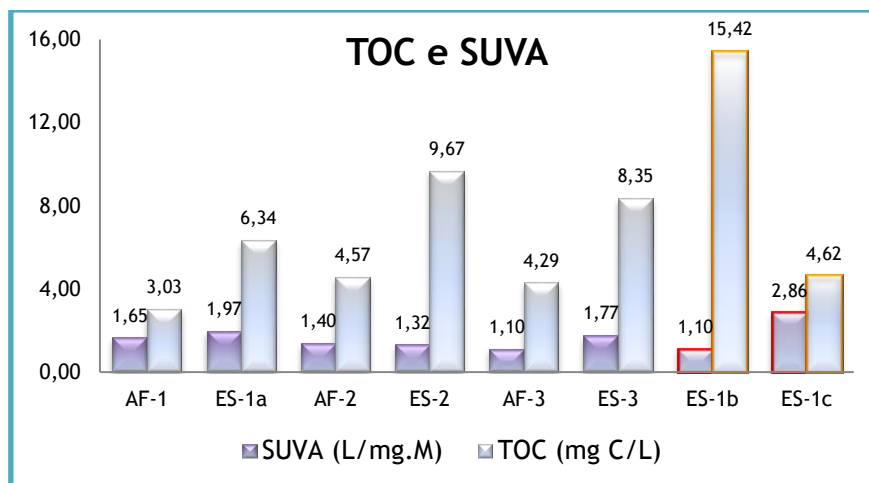


Fig. 4.5 - Gráfico dos valores de TOC e SUVA

Desta análise retira-se apenas que os valores de SUVA são próximos entre si para todas as amostras, quer amostras filtradas quer efluentes sintéticos. Como o descrito no ponto 2.8.5 verifica-se que para todas as amostras o valor de SUVA é inferior a 3 L/mg·M, como se pode ler do gráfico 4.5, podendo então afirmar-se que o seu conteúdo, quanto à MOD, é principalmente não húmico, hidrófilo e de baixo peso molecular (Swietlik, 2005).

Na figura 4.6 apresentam-se os valores de CQO das diferentes amostras. À direita, as barras contornadas a vermelho correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

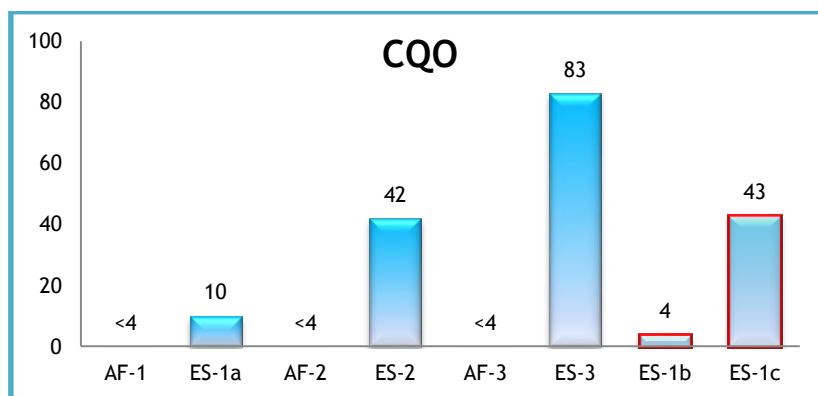


Fig. 4.6 - Gráfico dos valores de CQO

Quanto à CQO observam-se valores muito baixo nas amostras filtradas, de certa forma valores esperados tendo em conta a matriz das amostras. Nos efluentes sintéticos as variações são notórias, observando-se oscilações entre 83 mg/L e 4 mg/L. Com outro tipo de análises de forma a perceber que substâncias suscetíveis de serem oxidadas pelo dicromato de potássio estariam presentes, por exemplo metais, talvez pudesse haver uma justificação objetiva para esta ocorrência.

Os seguintes espectros resultam de um varrimento na gama 200-300 nm, abarcando apenas a zona do UV. Este ensaio serviu para a determinação da SUVA sendo o ponto de interesse, neste caso, a absorvância a 254 nm.

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 correspondem aos espectros resultantes dos efluentes sintéticos, ES-1a, ES-2 e ES-3 e às respetivas amostras filtradas que lhes deram origem, AF-1, AF-2 e AF-3. A figura 4.10 corresponde aos espectros dos efluentes ES-1b e ES-1c e, finalmente, a figura 4.11 mostra a comparação dos espectros da amostra filtrada AF-1 com os espectros dos efluentes sintéticos ES-1a, ES-1b e ES-1c.

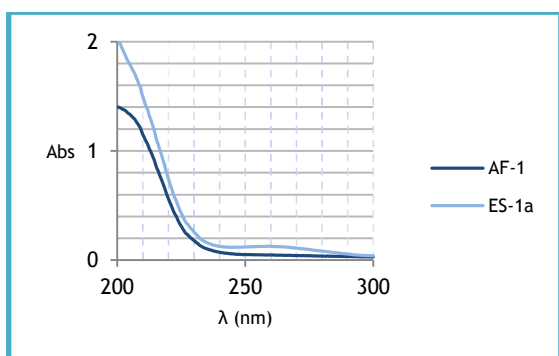


Fig. 4.7 - AF-1vs ES-1a

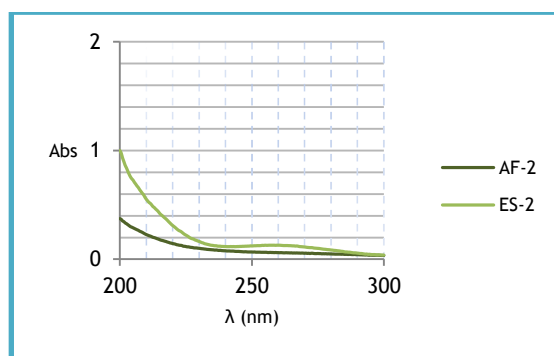


Fig. 4.8 - AF-2 vs ES-2

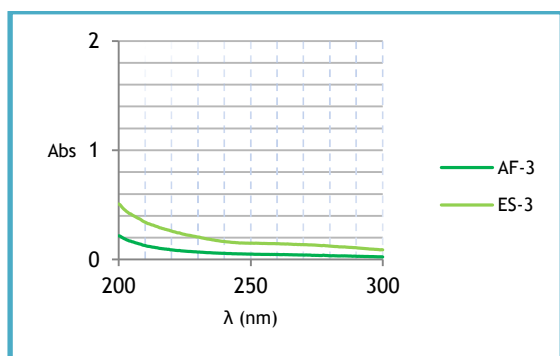


Fig. 4.9 - AF-3 vs ES-3

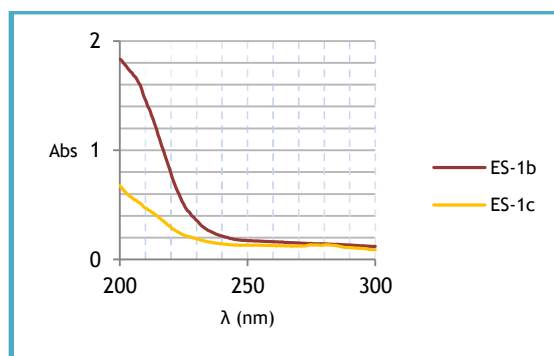


Fig. 4.10 - ES-1b vs ES-1c

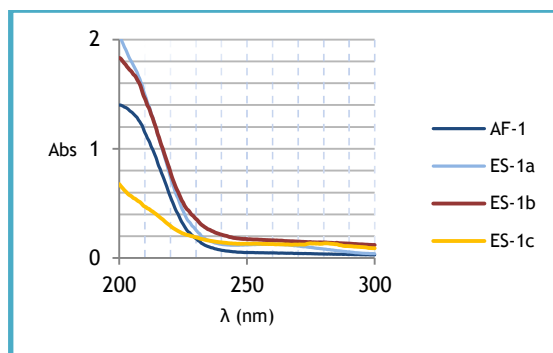


Fig. 4.11 - AF-1 e ES-1a vs ES-1b e ES-1c

Finalmente, na figura 4.12, o gráfico mostra os espectros de todas as amostras envolvidas no estudo.

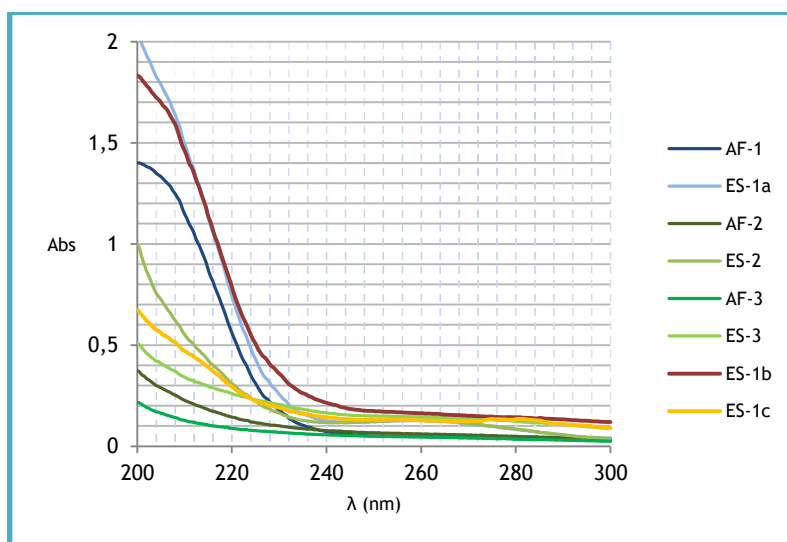


Fig. 4.12 - Comparativo geral de todas as amostras

No gráfico da figura 4.13, expõem-se os valores de absorvâncias a 254 nm para todas as amostras envolvidas neste estudo. À direita, as barras contornadas a vermelho correspondem aos resultados das amostras ES-1b e ES-1c, que são comparadas com as restantes amostras.

Destes espectros obtidos, quando se comparam os efluentes sintéticos com as amostras filtradas que lhes deram origem, verifica-se uma zona acentuada de absorção até perto dos 240 nm para os efluentes sintéticos; nas amostras filtradas esta zona é mais ténue. A explicação poderá estar relacionada com uma maior presença de matéria orgânica nos efluentes sintéticos.

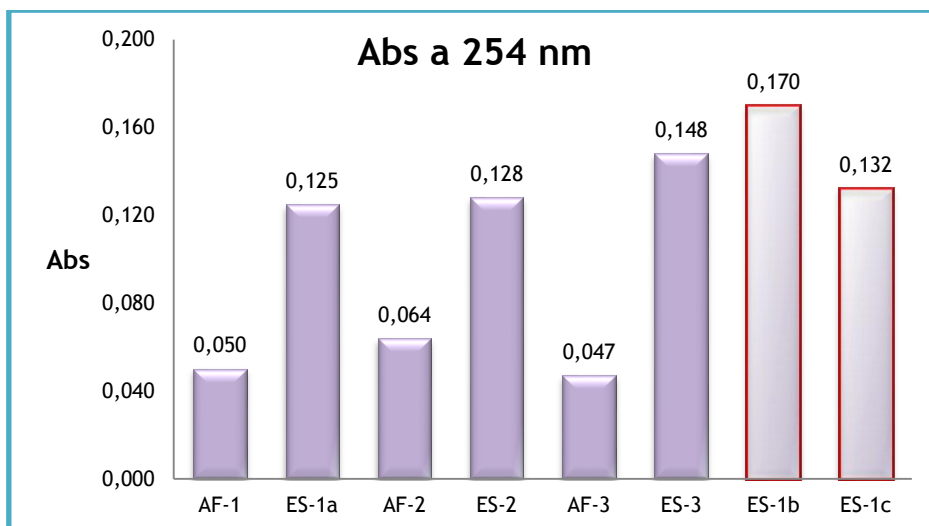


Fig. 4.13 - Valores das absorvâncias a 254 nm de todas as amostras

Como já foi referido, os valores de absorvância para 254 nm revelam-se semelhantes entre as amostras filtradas, assim como semelhantes e expectáveis nos efluentes sintéticos, eventualmente devido a uma maior carga orgânica presente nestes últimos.

4.2.2 - Curvas de *breakpoint*

Seguidamente, da figura 4.14 à 4.18, apresentam-se respetivamente, as curvas de *breakpoint* determinadas para os efluentes sintéticos ES-1a, ES-2, ES-3, ES-1b e ES-1c.

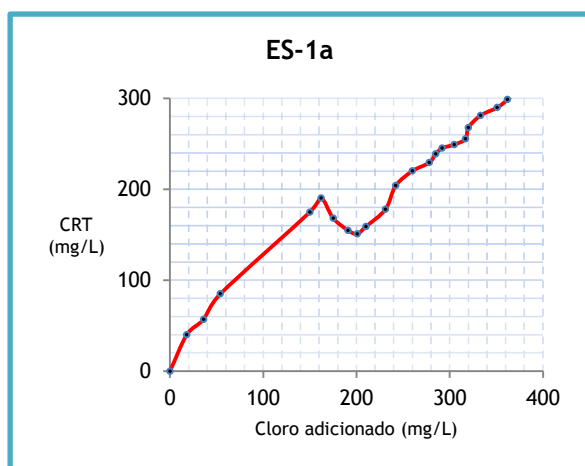


Fig. 4.14 - *Breakpoint* de ES-1a

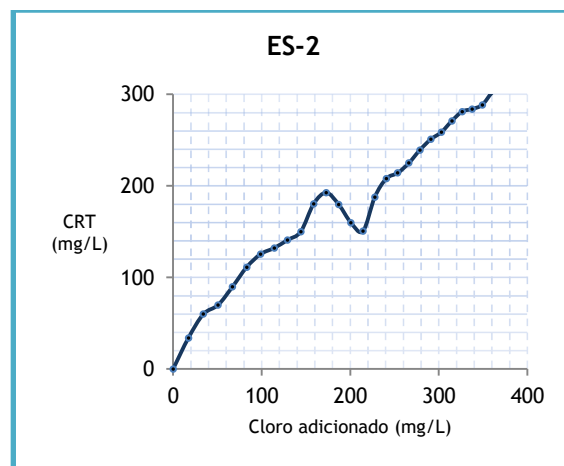


Fig. 4.15 - *Breakpoint* de ES-2

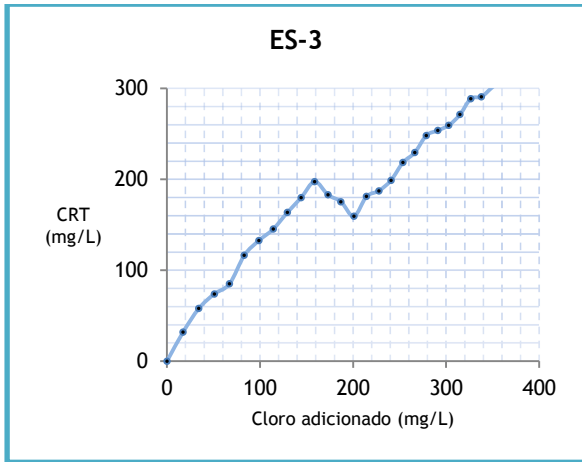


Fig. 4.16 - Breakpoint de ES-3

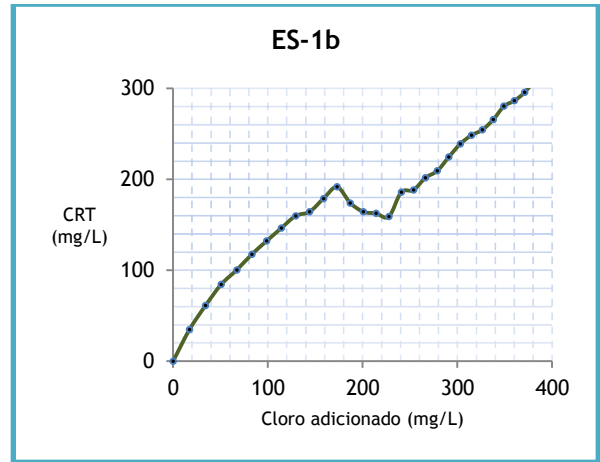


Fig. 4.17 - Breakpoint de ES-1b

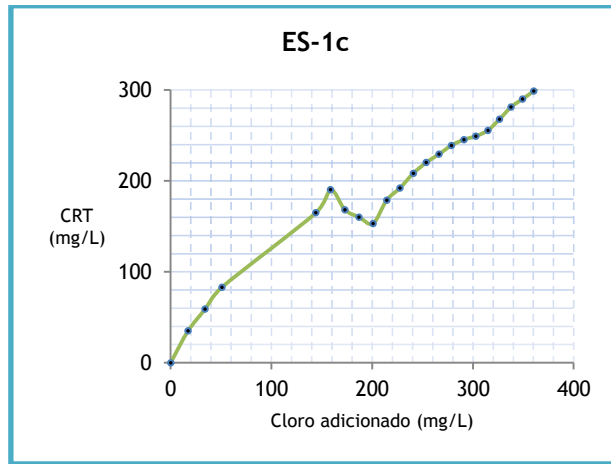


Fig. 4.18 - Breakpoint de ES-1c

A figura 4.19 compara as curvas de *breakpoint* dos efluentes sintéticos ES-1a com ES-1b e ES-1c; a figura 4.20 compara as curvas de *breakpoint* dos efluentes sintéticos ES-1a, ES-2 e ES-3.

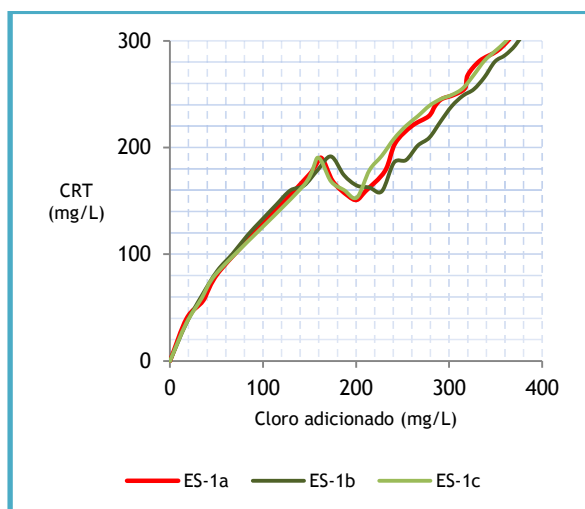


Fig. 4.19 - *Breakpoints* ES-1a, ES-1b e ES-1c

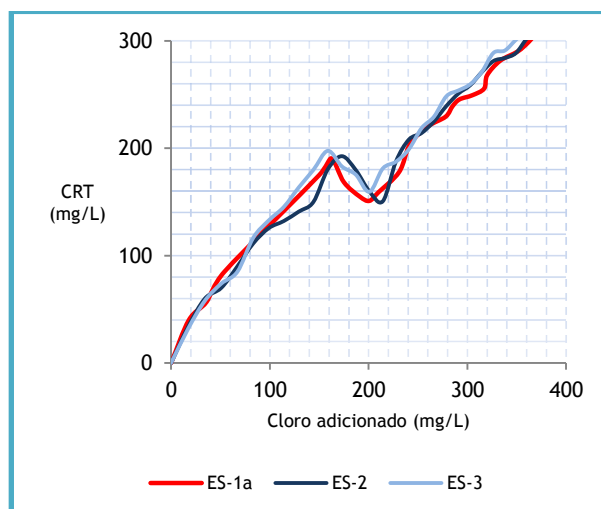


Fig. 4.20 - *Breakpoints* ES-1a, ES-2 e ES-3

Por observação, verifica-se que o comportamento dos diferentes efluentes segue um padrão, atingindo-se o *breakpoint* em valores muito semelhantes. Apenas a particularidade de valores de CRT anteriores ao *breakpoint* serem superiores ao cloro adicionado. Tal facto pode-se justificar com uma hipotética presença de alguma forma de cloro na amostra filtrada, ou ainda pela presença de cloro na forma combinada na solução concentrada de hipoclorito.

Na tabela 4.4 indicam-se os valores de cloro residual total e de cloro adicionado no *breakpoint*. Indicam-se nesta tabela, os valores de diferenças relativas obtidos para o cloro adicionado e para o cloro residual total.

	AMOSTRAS					DR (%)
	ES-1a	ES-2	ES-3	ES-1b	ES-1c	
Cloro adicionado (mg Cl ₂ /L)	201	214	201	227	201	12,5
CRT (mg Cl ₂ /L)	151	151	159	159	153	3,9

Tabela 4.4 - Valores de cloro no *breakpoint*

De facto, embora a concentração da solução de cloro utilizada nos efluentes sintéticos, para a determinação do *breakpoint*, fosse elevada, o que poderia conduzir a erros sistemáticos, sobretudo no que respeita à sensibilidade de deteção do ponto final da titulação iodométrica e, por isso, afetando a veracidade dos resultados, conseguiram-se atingir valores com um grau de concordância

satisfatória, visível nos valores de diferenças relativas. Isto poder-se-á dever ao facto de as matrizes serem as mesmas.

Da figura 4.21 à figura 4.25 observa-se o traçado das curvas de *breakpoint* mas com variáveis diferentes, ou seja, traçaram-se as curvas nas quais as componentes são o cloro residual total vs razão de Cl (mg/L):N_{kjeldahl} (mg/L), para os mesmos efluentes sintéticos:

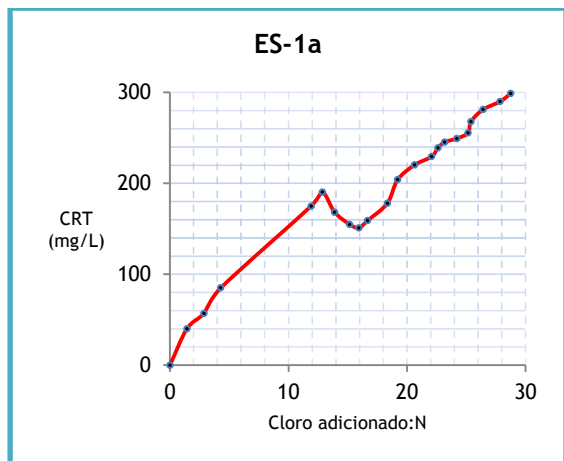


Fig. 4.21 - Breakpoint de ES-1a

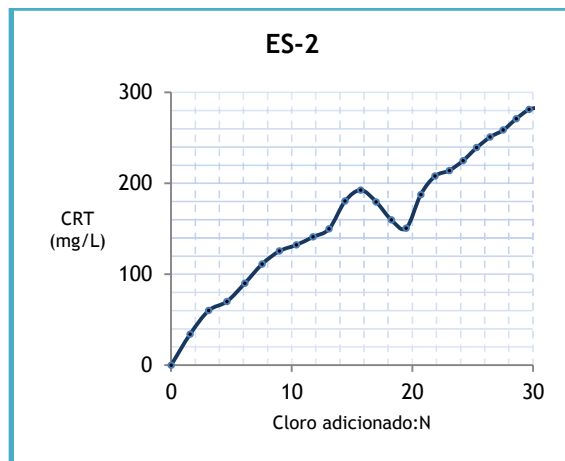


Fig. 4.22 - Breakpoint de ES-2

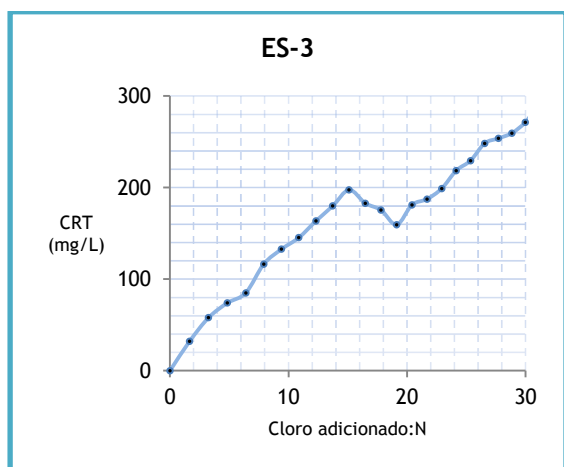


Fig. 4.23 - Breakpoint de ES-3

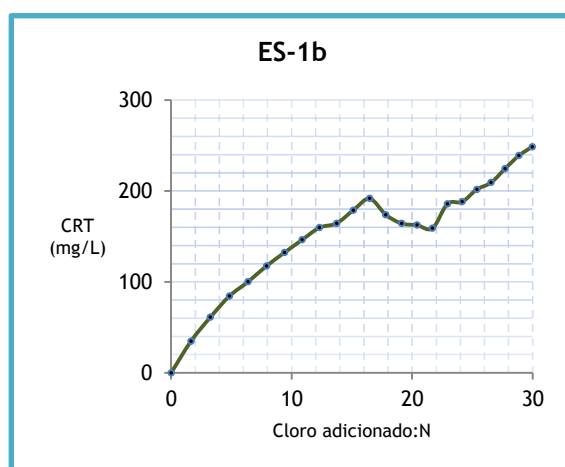


Fig. 4.24 - Breakpoint de ES-1b

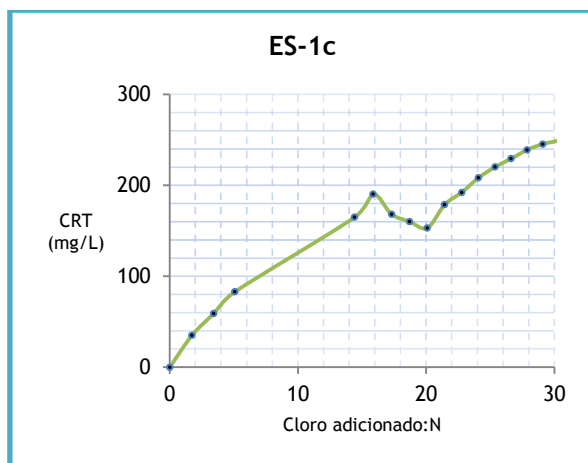


Fig. 4.25 - Breakpoint de ES-1c

A figura 4.26 compara as curvas de *breakpoint* dos efluentes sintéticos ES-1a com ES-1b e ES-1c; a figura 4.27 faz a comparação das curvas de *breakpoint* entre os efluentes sintéticos ES-1a, ES-2 e ES-3. Ambas figuras representam gráficos cujas componentes são o cloro residual total vs razão Cl (mg/L): $N_{kjeldahl}$ (mg/L), para os mesmos efluentes sintéticos:

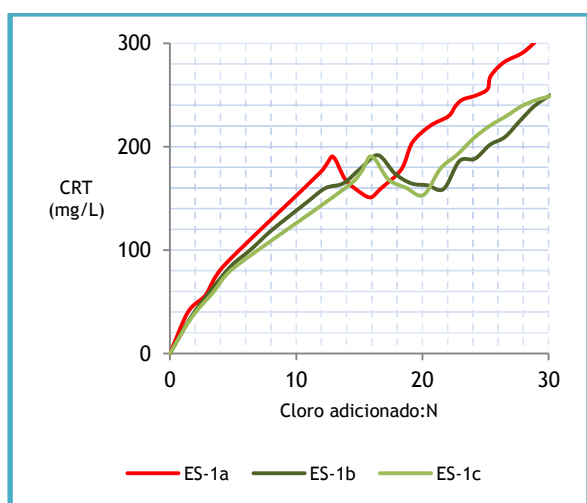


Fig. 4.26 - Breakpoints ES-1a, ES-1b e ES-1c

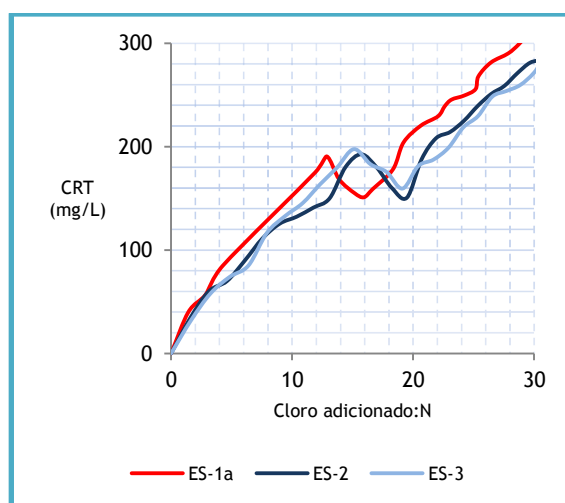


Fig. 4.27 - Breakpoints ES-1a, ES-2 e ES-3

É uma prática comum apresentar as curvas de *breakpoint* com a razão cloro adicionado:azoto. Isto permite prever em que ponto se observará o *breakpoint*. E como é visível, o *breakpoint* é atingido em valores bastantes semelhantes para todas as amostras, o que permite afirmar que o *breakpoint* é maioritariamente dependente da quantidade de azoto presente.

Na tabela 4.5 indicam-se os valores de cloro residual total e da razão cloro adicionado: $N_{kjeldahl}$ no *breakpoint*. Indicam-se nesta tabela, os valores de diferenças relativas obtidos para a razão cloro adicionado: $N_{kjeldahl}$ e para o cloro residual total. Por comparação com a tabela 4.4, verifica-se que, à medida que se consegue uma conversão numérica menor, neste caso, a razão Cloro

adicionado: $N_{kjeldahl}$, o valor de diferença relativa decresce, o que confirma a consonância dos valores atrás obtidos. Mantém-se a homogeneidade de comportamento dos efluentes estudados.

	AMOSTRAS					DR (%)
	ES-1a	ES-2	ES-3	ES-1b	ES-1c	
Cloro adicionado: $N_{kjeldahl}$	15	19	19	21	20	5,3
CRT (mg Cl_2/L)	151	151	159	159	153	3,9

Tabela 4.5 - Valores de Cloro: $N_{kjeldahl}$ no *breakpoint*

4.2.3 -LQ e LD teóricos - breve discussão para a validação do método do TC, IC e TOC

Este subcapítulo pretende chamar a atenção da relevância da validação de métodos. É de toda a importância que a produção de resultados científicos seja sustentada por um protocolo de controle de qualidade, onde deverão estar incluídos, entre outros, a análise estatística dos resultados obtidos.

Por isso, expõem-se os valores que conduziram à garantia da linearidade da reta de calibração do TC e determinação dos LQ e LD no método do TOC. A abordagem para esta determinação teve como base o OGC 002. Para a determinação dos LD e LQ do método utilizaram-se 12 réplicas de brancos, medidas a diferentes dias e utilizando os *vials* devidamente lavados e isentos de possíveis contaminações.

A traçado das retas de calibração e o estudo da linearidade tem por base os dados descritos na tabela 4.6:

TC	IC	
Área	Área	Concentração (mg/L)
5,464	1,086	0,00
18,91	50,64	5,00
37,67	39,62	10,00
59,10	61,23	15,63
77,84	81,13	20,83
92,34	97,64	25,00
188,1	195,3	50,00

Tabela 4.6 - Valores de concentração e sinal de TC e IC

As retas de calibração para o TC e IC utilizadas são descritas conjuntamente no gráfico da figura 4.28, tendo por base os dados expostos na tabela 4.6:

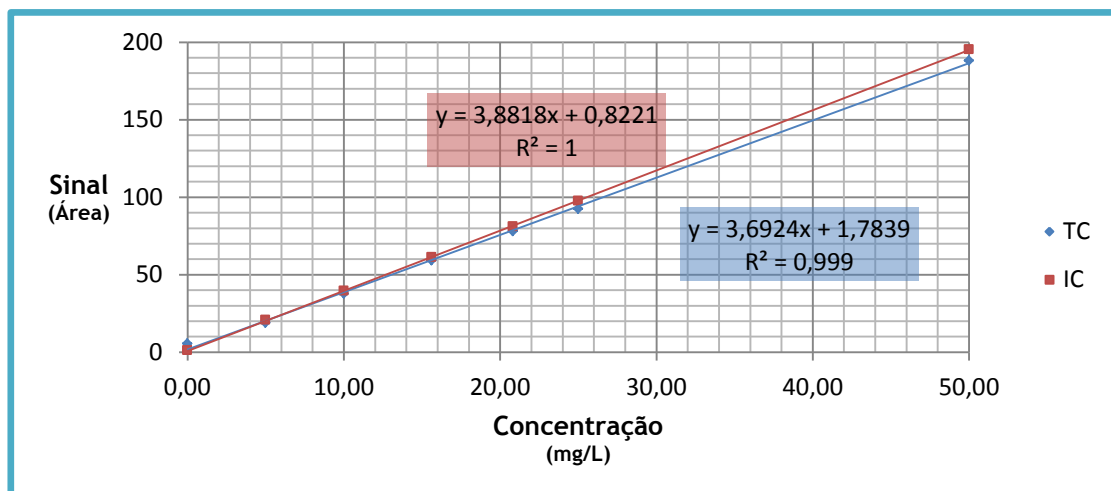


Fig. 4.28 - Retas de calibração de TC e IC

Na tabela 4.7 estão indicados os valores de brancos obtidos, para a determinação dos LD e LQ teóricos.

Amostra	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)
1	0,05811	0,07265	0,13080
2	0,18180	0,04287	0,22470
3	0,14570	0,05044	0,19610
4	0,27960	0,01522	0,29490
5	0,23220	0,00354	0,23570
6	0,32300	0,00453	0,32750
7	0,30910	0,06335	0,37250
8	0,26290	0,07092	0,33380
9	0,26700	0,01093	0,27790
10	0,25900	0,00836	0,25070
11	0,33720	0,05849	0,39570
12	0,24450	0,00064	0,24380
s	0,079604312	0,028786813	0,075876181
var	0,006336846	0,000828681	0,005757195
Média	0,241675833	0,033495	0,273675
CV (%)	32,93846596	85,94361281	27,724922261
LD	0,50	0,13	0,52
LQ	1,04	0,32	1,03

Tabela 4.7 - Valores para a determinação teórica do LQ e LD do TC, TOC e IC

É de realçar que os valores de TOC são obtidos por diferença entre o TC e o IC. Consequentemente, a abordagem ao método do TOC é puramente teórica, tendo como base os dados experimentais, quer das retas de calibração do TC e IC, quer das concentrações obtidas através dos ensaios dos brancos. Os gráficos da figura 4.28 mostram curvas de calibração do TC e IC com R^2 de 0,999 e 1 respetivamente. Estes dados significam um elevado ajuste dos pontos à reta. Contudo, é em zonas de limiares que se deve proceder ao estudo da variabilidade do sinal vs concentração de analito. Como se pode observar da tabela 4.7, a variabilidade elevada dos resultados de branco (coeficientes de variação elevados, indicados a vermelho na tabela), que conduzem a uma determinação teórica de LQ e LD, permite concluir que os valores obtidos de LQ e LD estão minorados, o que significa que a linearidade das curvas de calibração terá de ser reavaliada, ou seja, deve-se questionar a partir de que ponto se garante a linearidade da curva de calibração. Esta abordagem deveria continuar com ensaios de padrões com concentrações perto dos LQ teoricamente obtidos e verificar os respetivos coeficientes de variação. Além disso, dever-se-ia determinar a incerteza do método, de forma a perceber melhor as variações obtidas nos valores de TC nas diferentes amostras. A

incerteza determinada poderia justificar e dar significado, por exemplo, ao valor negativo obtido da diferença de TC entre os efluentes sintéticos ES-1a e ES-1c.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho permitiu perceber, com os dados obtidos, o comportamento de um efluente sintetizado, tendo origem numa água superficial. As observações mais importantes prendem-se com a dependência do *breakpoint* com a quantidade de azoto presente na amostra: esta foi uma situação que se repetiu em todos os efluentes sintetizados. Para uma melhor caracterização das amostras, sugere-se uma análise de metais e também uma análise de nitritos e nitratos, substâncias passíveis de serem oxidadas pelo cloro. Com estes dados poder-se-ia avaliar com mais exatidão quais as substâncias que estariam a contribuir para uma maior ou menor carência de cloro da amostra. Este trabalho consegue demonstrar que se consegue preparar um efluente sintético partindo de uma amostra filtrada de águas superficiais; esta afirmação tem por base os resultados previsíveis e consistentes dos ensaios das diferentes amostras: assistiu-se sempre a diferenças aproximadas dos mesmos parâmetros entre as amostras filtradas e os respetivos efluentes sintéticos. A única exceção foram os valores díspares de CQO obtidos para os efluentes sintéticos. Neste caso concreto, uma caracterização do perfil de metais ou de outros compostos (THM) poderia ajudar a desvendar esta questão. Outra questão surge da análise dos compostos de carbono, TOC e IC nas amostras ES-1b e ES-1c; assistiu-se a uma inversão das espécies de carbono no efluente ES-1b, ou seja, um aumento considerável do TOC enquanto o IC se manteve e, no efluente ES-1c manteve-se o padrão das formas de carbono, ou seja, valores de TOC e IC próximos dos valores da amostra que lhe deu origem, a amostra ES-1a. A explicação plausível para este facto da inversão das formas de carbono poderá estar atribuída a alguma contaminação dos *vials* ou do recipiente onde se preparou o efluente ES-1b.

Observou-se que, de facto, o intervalo de tempo (aproximadamente 3 meses) entre a colheita da amostra e a preparação do efluente sintético e a sua análise, de acordo com os dados obtidos, tem pouca influência nos resultados finais, desde a curva de *breakpoint*, aos resultados dos diversos parâmetros, o que permite concluir que se verifica estabilidade das amostras e, afirmando mais uma vez, a influência das formas de azoto na curva de *breakpoint*.

Fazendo ainda uma breve abordagem à validação dos métodos, de acordo com os dados obtidos da determinação dos limiares analíticos do TC, TOC e IC, conclui-se que a qualidade dos resultados será sempre reflexo de quão exata e precisa a metodologia está desenvolvida. Quer isto dizer que, o verdadeiro significado dos resultados estará sempre dependente de uma cuidada e detalhada determinação dos limiares analíticos (LD e LQ), linearidade das curvas de calibração (se a metodologia o assim necessitar) e a determinação da precisão e exatidão do método, conduzindo finalmente à incerteza. Só assim os valores obtidos nos diferentes parâmetros permitirão reproduzir dados científicos palpáveis.

Propõe-se que em futuros estudos se caracterize mais detalhadamente as amostras, como já foi referido, ensaios de metais como ferro e manganés, ensaios a outras formas de azoto como nitratos e nitritos, ensaios a trihalometanos depois da cloragem das amostras, antes e pós *breakpoint*, e ainda uma comparação de metodologias na determinação do *breakpoint*. A complexidade do método iodométrico por titulação poderá eventualmente ser desfavorável quando comparado com o método da DPD por fotometria. Além disso, o método da DPD por fotometria permite a determinação de cloro combinado, facto que, no traçado das curvas de *breakpoint*, permite uma melhor observação do comportamento das amostras em estudo.

Bibliografia

- Acher, A., Fischer, E., Turnhein, R., Manor, Y. (1997). Ecologically friendly wastewater disinfection techniques. *Water research Elsevier Science*. **31**: 1398-1404.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P. (1985). *An introduction to humic substances in soil sediment and water*. John Wiley & Sons Inc.
- Alpendurada, M. F.; Mourão, M. R. (1994). Determinação de trihalometanos na água distribuída no concelho do Porto pelo método de injeção aquosa direta. *Ver. Port. Farm.* **44**: 183-187.
- APHA, AWWA, WEF. (2000). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington.
- Baccan, N. *et al.* (2004). *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3^a ed: Edgard Blucher, São Paulo.
- Baker, M. N., Taras, M. J. (1981). *The quest for pure water: The history of twentieth century*. 2nd ed.
- Barwick, V. J.; Prichard, E. (Eds). (2011). *Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3*. ISBN 978-0-948926-29-7.
- Baumann, F. J. (1974). Dicromat Reflux Chemical Oxygen Demand. A Proposed Method for Correction in Highly Saline Wastes. *Analytical Chemistry*. **46**: 1336-1338.
- Bazzoli, N. (1993). O uso da desinfecção no combate à cólera. *Apostila da Fundação Nacional de Saúde - Coordenação Regional de Minas Gerais*.
- Bollarg, J. M., Dec, J., Huang, P. M. (1998). Formation mechanisms of complex organic structures in soil habitats. *Adv. In Agronomy*. **63**: 237-266.
- Brito, F. S. R. (1943). *Abastecimento de águas*.
- Brooks, M. A. (1999). *Breakpoint Chlorination as an Alternate Means of Ammonia-Nitrogen Removal at a Water Reclamation Plant*. Fall Church, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Buffle, G. (1996). Chemical speciation studies in relation to aluminum metabolism and toxicity. *Coord. Chem. Rev.* **149**: 241-280.
- Burin, R. *et al.* (2008). Validação de uma Metodologia Analítica para a Determinação de Cálcio em Produtos Cárneos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. **28(4)**: 973-978.
- Castañeda, M.I., Mejía, L. M. B. (2008). *Establecer la demanda de cloro en el acueducto Tribunas Córcega de la ciudad de Pereira*. Trabajo de Grado. Facultad de Tecnología de la Universidad Tecnológica de Pereira. 59 pp.
- Chapin, R. M. (1929). Dichloro-Amine. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 51, p. 2112.
- Daniel, L. A. (2000). Alternativas para desinfecção de esgotos sanitários. *I Seminário nacional de microbiologia aplicada ao saneamento*. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo.

- Deborde, M.; Von Gunten, U. (2007). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment: Kinetics and mechanisms. A critical review. *Water research*.
- Degrémont. (1979). *Water treatment Handbook*. John Wiley & Sons Inc.
- Dragunov, C. C., Zhelokhovtseva, H. H., Strelkova, E. J. (1948). A comparative study of soil and peat humic acids. *Pochvovedenie*. 7: 409-420.
- Dulong, P. L. (1812). *Schweigger's Jour. Chem. Pharm.* 8: p. 32. Citação do artigo "Chemistry of Nitrogen Trichloride by Carl Vogler".
- EURACHEM/CITAC GUIDE. (2011). *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd ed. London.
- Eurolab. (2006). *Technical Report n° 1/2006 - Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results*. Paris.
- Faria, A. L. (1991). Aspectos da temática dos micropoluentes orgânicos da água com relevância para a saúde pública. In: *Seminário Trihalometanos nas águas de consumo*.
- Griffin, A. E. (1939). Reaction of Heavy Doses of Chlorine in Various Waters, *Journal AWWA*, vol 31 (12), p. 2121.
- Gleick, P. H. (1993). *Water in crisis: A guide to the world's freshwater resources*. Oxford University Press. p 13.
- GUM - ISO/IEC Guide 98-3. (1995). *Uncertainty in Measurement - Part 3: Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*. International Organization for Standardization. Geneva.
- Hanza, M. W. (2005). *Water Treatment: Principles and design*. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc.
- Hedges, J. I. (1988). *Polymerization of humic substances in natural environments*.
- ISO 3534-1 (2006). *Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistic terms*.
- Koukouraki, E., Diamadopoulos, E. (2003). Modeling the formation of THM during chlorination of treated municipal wastewater. *Water Science Technology: Water supply*. 3: 277-284.
- Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S D., Pastor, S. J., Chinn, R., Sclimenti, M. J., Onstad, G. D., Thruston, A. D. (2006). Occurrence of a new generation of disinfection by-products. *Environment Science Technology*. 40: 7175-7185.
- Léo, L. F. R., Pivelli, R. P., Fabretti, A. A., Macedo, M. F. (2005). Avaliação da formação de trihalometanos na desinfecção de esgotos brutos, anaeróbios, facultativos pós-tratados com hipoclorito de sódio. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. II-385.
- Meyer, S.T. (1994). O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cad. Saúde Pública*. Rio de Janeiro. 10 (1): 99-110.
- Miller, J. N.; Miller, J. C. (1984). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th ed. Pearson - Prentice Hall. Harlow-England.

- Morris, J. C., and Isaac, R. A. (1983). A critical review of kinetic and thermodynamic constants for the aqueous chlorine-ammonia system. *Water chlorination - chemistry: environmental impact & health effects*, Vol. 5, Jolley, R. L., *et al.*, Eds., Ann Arbor science, Seven Oaks, Kent, England.
- Morris, J. C. (1966). The Acid Ionization Constant of HOCl from 5° to 35°, *J. Phys. Chem.*, 70 (12), p. 3798.
- Morris, J. C. (1950). The formation of chloramine and dichloramine in water chlorination, *117th Meeting, Na. Chem. Soc.*, Detroit, Mich., April 16-20.
- Nieuwenhuijsen, M. J., Toledano, M. B., Eaton, N. E., Fawell, J., Elliot, P. (2000). Chlorination disinfection by-products in water and their association with adverse reproductive outcomes: a review. *Occupat. Environment Med.* 57: 73-85.
- Nogueira, A. R. A., Souza, G. B. (2005). *Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos*. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudoeste.
- NT Technical Report 569. (2011). *Internal Quality Control - A Nordtest Handbook for Chemical Laboratories*. 4th ed. Oslo.
- NT Technical Report 604. (2007). *Uncertainty From Sampling - A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation*. Oslo.
- OPAS - Organización Panamericana de la Salud. (1987). *Guias para la calidad del agua potable*.
- OGC002. (2011). *Guia para a Acreditação de Laboratórios - IPAC*. Caparica
- Paul, B. and Barron, L. (2004). *Journal of chromatography*. 1046: 1-9.
- Peixoto, J. (2007). *Documento adaptado das aulas de Elementos de Engenharia do Ambiente. Laboratórios de Tecnologias ambientais: Análises Físico-Químicas - Azoto Kjeldahl e Amóniacal*. Universidade do Minho.
- Pereira, D. C. F. (2007). *Deteção de subprodutos da desinfecção com cloro em água dessalinizada*. Dissertação para Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. 139 pp.
- Perry, R. (1983). Materiais orgânicos importantes no ciclo da água - Escoamento de resíduos industriais. *I Seminário Anglo-Brasileiro de Controle Ambiental*. São Paulo.
- PROSAB-05. Programa de pesquisa em saneamento básico. (2009). *Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Editora ABES. Belo Horizonte, MG.
- Relacre - Guia 13. (2000). *Validação de Métodos Internos em Análise Química*. Lisboa.
- Ribani, M. (2004). Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*. 27-5: 771-780.
- Richardson, S. D. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Anal. Chemistry*. 22: 666-684.

- Rodrigues, P. M. S. M. (2007). *Estudos sobre a matéria orgânica dissolvida na Albufeira do Caldeirão*. Dissertação para Doutoramento em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. 265 pp.
- Rossin, A. C. (1987). Desinfecção. In: *Técnica de abastecimento e tratamento de água (Tratamento de água)*, vol. 2, São Paulo: CETESB/ASCETESB
- Sadiq, R., Rodriguez, M. J. (2004). Fuzzy synthetic evaluation of disinfection by-products - a risk based indexing system. *J. Environment Management*. **73**: 1-13.
- Saunier, B. M., Selleck, R. E. (1976). *Kinetics of Breakpoint Chlorination*. SERL Report 76-2. Unoversity of California, Berckelely, C. A..
- Schulten, H. R., Schnitzer, M. (1998). Structural studies on soil humic acid by Curie-Point Pyrolysis-Gas chromatography Mass-Spectrometry. *Soil Science*. **153**: 205-224.
- Skoog, D. A. (2007). *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed: Pioneira Thompson Learning, São Paulo.
- Swietlik, J., Sikorska, E. (2005). Characterization of Natural Organic Matter Fractions by High Pressure Size-Exclusion Chromatography, Specific UV Absorbance and Total Luminescence Spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies*. **15**: 145-153.
- Teixeira, P., Barros, J. S. (2003). *Validação de Métodos Analíticos*. INETI - DEECA. Lisboa.
- Van Bremer, J. (1984). Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environment Engineering.
- VIM - ISO/IEC Guide 99. (2007). *International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and associated terms (VIM)*. . International Organization for Standardization. Geneva.
- Vogel, A. I. (1992). *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed: Koogan S. A., Rio de Janeiro.
- Vogel, A. I. (2008). *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed: Koogan S. A., Rio de Janeiro.
- White, G. C. (1992). *Handbook of Chlorination*. 3rd ed: Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Weishaar, J. L. *et al.* (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator Of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technology*. **37**: 4702-4708.
- Yang, X., Shang, C., Huang, J. C. (2005). DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater. *Water research*. **39**: 4755-4767.

