

# ANALISE E TRATAMENTO DAS MATRIZES AQUOSAS

MMR QMeio Aq

# Matrizes Aquosas

- Mares
- Lagos e rios
- Água subterrânea → aquíferos fósseis e recarregáveis

## Água consumida:

67% - utilizações agrícolas

10% - necessidades diretas dos humanos (beber, lavar, comida etc.) !

## Formas de poluição:

tópica ou difusa

✓Contaminação biológica

✓Poluição térmica

✓Poluição sedimentar

✓Poluição química

tratamento e conservação de estradas

fertilizantes agrícolas

lixo de produtos de consumo não biodegradáveis

derrames óleos e combustíveis etc.

Contaminantes via **terra → água**      **lixiviatos**

Exemplos:

**VOC (compostos orgânicos voláteis)** – utilizam-se como matéria prima na produção de plásticos. Principais:

Cloreto de vinilo     $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$       carcinogénico

Cloreto de vinilideno  $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$       irritante para os órgãos internos

Concentração inaceitável – 0,000021 g/L de água

Concentração aceitável – 0,00000003 g/L de água

Insecticidas (DDT Prémio Nobel da medicina para Paul Müller em 1948)

Herbicidas

Fungicidas

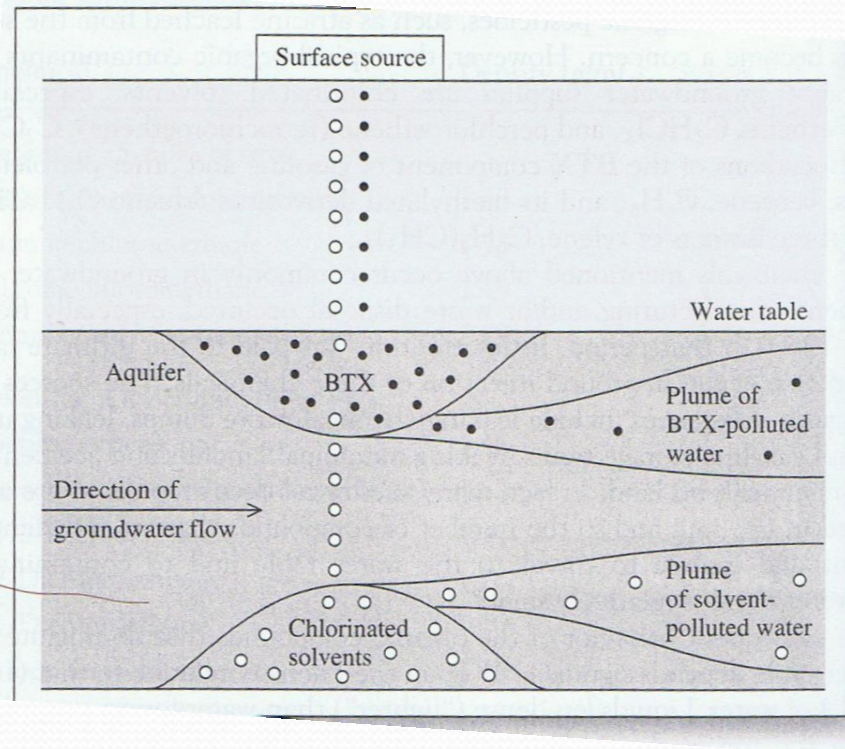
## Águas subterrâneas: Contaminantes orgânicos típicos persistentes e moveis

Solventes clorados (tricloroetano, tetracloroetano, cloroformio, tetracloreto de carbono)  $d > 1 \text{ g/mL}$

Hidrocarbonetos da fração BTX (benzeno  $\text{C}_6\text{H}_6$ , tolueno  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  e xileno  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ )

$d < 1 \text{ g/mL}$

Formam plumas de água poluída na direção do fluxo da água e contaminam todo o aquífero.



Solução:  
Pump-and-treat  
Controlo da deposição

Águas subterrâneas: Contaminante **inorgânico** principal  
Nitratos  $\text{NO}_3^-$

< 2 ppm → 10 ppm

origem:  
fertilizantes  
deposição atmosférica  
efluentes humanos

**Solução:**

Águas com altos níveis de Nitratos **NÃO** são usadas para consumo

# Análise de Águas

- ✓ Amostragem
- ✓ Pré-concentração
- ✓ Determinações Físicas e Químicas
- ✓ Análises microbiológicas

## ✓ Amostragem

Processo pelo qual pequena porção da amostra pode representar, efectivamente, a composição média da massa total do material.

amostra

amostra de laboratório ou de trabalho

Coleta

Preservação

Transporte

- +  $\text{HNO}_3$  para limpeza e descontaminação e minimizar a pp ou adsorção dos catiões nas paredes
- +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiosulfato de sódio) para águas cloradas
- Refrigeração mas nunca congelamento

Pré-concentração

- Evaporação lenta
- Resinas de troca iónica

## ✓ Determinações Físico-Químicas:

Matriz {  
Alcalinidade  
Condutimetria  
Cor  
Dureza  
OD  
Temperatura  
Turbidimetria

## ✓ Análises Microbiológicas

Contagem do n<sup>o</sup> total de bactérias  
Pesquisa do grupo coliforme  
(tubos múltiplos de fermentação;  
Membranas filtrantes; Kits específicos )

Espécies {  
Cromatografia iónica  
Cromatografia gasosa (pesticidas)  
Espectrometria de massa (trihalometanos)  
Espectrofotometria Vis-UV  
Espectrometria de absorção atómica  
Fotometria de chama  
Plasma indutivamente acoplado  
Técnicas electroquímicas



**A legislação portuguesa, de acordo com as directivas da União Europeia, define os parâmetros de qualidade da água destinada ao consumo humano.**

<b>VMR (Valor Máximo Recomendado)</b>	<b>O VMR não deve ser excedido, sob o risco de haver contaminação.</b>
<b>VMA (Valor Máximo Admissível)</b>	<b>O VMA não pode ser ultrapassado, sob o risco de provocar efeitos prejudiciais à saúde.</b>

## ANEXO III – Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (DL – 236/98)

Parâmetros	Expressão dos resultados	A1		A2		A3	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
pH, 25 °C	Escala de Soronson	6,5 – 8,5	–	5,5 – 9,0	–	5,5 – 9,0	–
Cor (após filtração simples)	mg/t, escala Pt-Co	10	(0) 20	50	(0) 100	50	(0) 200
Sólidos suspensos totais	mg/L	25	–	–	–	–	–
Temperatura	°C	22	(0) 25	22	(0) 25	22	(0) 25
Condutividade	µS/cm, 20 °C	1000	–	1000	–	1000	–
Cheiro	Fator de diluição a 25 °C	3	–	10	–	20	–
Nitratos*	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	(0) 50	–	(0) 50	–	(0) 50
Fluoretos*	mg/L F <sup>-</sup>	0,7 – 1,0	1,5	0,7–1,7	–	0,7 – 1,7	–
Cloro orgânico total extraível	mg/L Cl	–	–	–	–	–	–
Ferro dissolvido*	mg/L Fe	0,1	0,3	1,0	2,0	1,0	–
Manganês*	mg/L Mn	0,05	–	0,10	–	1,00	–
Cobre	mg/L Cu	0,02	(0) 0,05	0,05	–	1,00	–
Zinco	mg/L Zn	0,5	3,0	1,0	5,0	1,0	5,0
Boro	mg/L B	1,0	–	1,0	–	1,0	–
Bérblio	mg/L Be	–	–	–	–	–	–
Cobalto	mg/L Co	–	–	–	–	–	–
Níquel	mg/L Ni	–	–	–	–	–	–
Vanádio	mg/L V	–	–	–	–	–	–
Arsénio	mg/L As	0,01	0,05	–	0,05	0,05	0,10
Cádmio	mg/L Cd	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Crómio total	mg/L Cr	–	0,05	–	0,05	–	0,05
Chumbo	mg/L Pb	–	0,05	–	0,05	–	0,05
Selénio	mg/L Se	–	0,01	–	0,01	–	0,01
Mercurio	mg/L Hg	0,0005	0,0010	0,0005	0,0010	0,0005	0,0010
Bário	mg/L Ba	–	0,1	–	1,0	–	1,0
Cianetos	mg/L Cn	–	0,05	–	0,05	–	0,05
Sulfatos	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150	250	150	(0) 250	150	(0) 250
Cloretos	mg/L Cl	200	–	200	–	200	–
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul-de-metileno)	mg/l, sulfato de lauril e sódio	0,2	–	0,2	–	0,5	–
Fosfatos <sup>2-</sup>	mg/L P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	–	0,7	–	0,7	–
Fenóis	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	–	0,001	0,001	0,005	0,010	0,100
Hidrocarbonetos, dissolvidos ou emulsionados	mg/L	–	0,05	–	0,20	0,50	1,00
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/L	–	0,2	–	0,2	–	1,0
Pesticidas totais (paratión, hexaclorociclo-hexano, dieldrina e outros).	µg/L	–	1,0	–	2,5	–	5,0
Carência química de oxigénio (CQO)*	mg/L O <sub>2</sub>	–	–	–	–	30	–
Oxigénio dissolvido <sup>3</sup>	% saturação de O <sub>2</sub>	70	–	50	–	30	–
Carência bioquímica de oxigénio a (CBO <sub>5</sub> , 20 °C)*	mg/L O <sub>2</sub>	3	–	5	–	7	–
Azoto Kjeldahl (excluindo o azoto de NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> )	mg/L N	1	–	2	–	3	–
Azoto amoniacal	mg/L NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,05	–	1,00	1,50	2,00	(0) 4,00
Substâncias extraíveis com clorofórmio	mg/L	0,1	–	0,2	–	0,5	–
Carbono orgânico total (COT)	mg/L C	–	–	–	–	–	–
Carbono orgânico residual após floculação e filtração através de membrana (5µm).	mg/L C	–	–	–	–	–	–
Coliformes totais	mg/100 ml	50	–	5000	–	50 000	–
Coliformes fecais	mg/100 mL	20	–	2000	–	20 000	–
Extraprotococos fecais	mg/100 mL	20	–	1000	–	10 000	–
Salmonelas		Ausência em 5000 ml		Ausência em 5000 ml			

# Tratamento da água para consumo

*“Environmental Chemistry”, Colin Baird, Freeman (2 ed.) – pag 466*

# Principais fases do processo de tratamento da água de abastecimento público

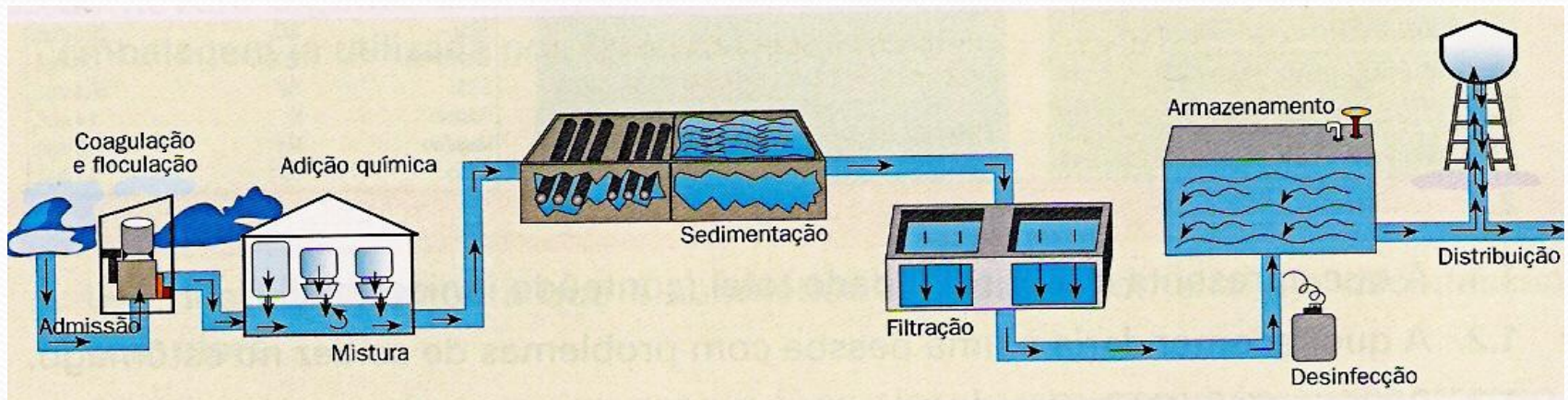
Captação e arejamento

Coagulação/Floculação

Filtração

Desinfecção

Armazenamento e tratamento de lamas



Esquema geral de uma estação de tratamento de água de abastecimento público

## Arejamento:

Remoção de gases dissolvidos ( $H_2S$ , organosulfurados, VOCs)

Oxidação ligeira de alguns materiais orgânicos → produção de  $CO_2$

Oxidação do  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  que forma hidróxidos insolúveis

Materia insolúvel fica em suspensão como partículas coloidais (0,001 a 1  $\mu m$ )



## Coagulação e Floculação:

pH > 7 + Sulfato de Ferro(III), Sulfato de Alumínio

→ hidróxidos de Ferro e Alumínio  $Fe(OH)_3$  e  $Al(OH)_3$

que incorporam as partículas coloidais e precipitam / **FLOCULAÇÃO**

→ pH < 7

## Filtração:

Atraves de areia ou outro granulado

## Eliminação da Dureza:

lão Calcio removido por adição de ião Fosfato

**ou**

Por adição de Carbonato de Sódio **ou** de Hidróxido se a água contiver quantidade consideravel de bicarbonato:



**pH é posteriormente ajustado a 7 borbulhando  $\text{CO}_2$**

# Desinfeção:

## Sem Cloro - Ozono $O_3$

gerado *in-situ* devido ao curto periodo de vida (descarga electrica de 20000 V em ar seco); borbulha em água e basta 10 min de contato; forte oxidante mas não há proteção residual; baixa solubilidade em água; pode formar compostos tóxicos (formaldeido; bromatos  $BrO_3^-$  etc.)

## Dióxido de Cloro $ClO_2$ (gasoso)

gerado *in-situ* devido a ser explosivo a partir de Clorito de sódio  $NaClO_2$  (o ião clorito é oxidado); não é um agente de cloração vai oxidar todas as moleculas organicas, extraindo electrões



## Radiação UV-C

254 nm imerso em água (vapor de Hg) – bastam 10 s em água limpida.

**Iões Prata** (conc entre 0,05 e 0,1 ppm / germicida)

## Nanofiltros

bombeada água sob pressão que passa por estes filtros com poros de 1 nm (retem vírus, bactérias e moléculas organicas maiores)

Por Cloração:

**Ácido hipocloroso HOCl**  
**(agente oxidante e de cloração)**

Não é estável quando armazenado por isso é gerado dissolvendo Cloro gasoso em água a pH neutro:



É um oxidante menos poderoso que o Ozono mas tem vantagens.  
✓ Mata microorganismos atravessando as suas membranas; não é muito caro; **eficiência residual**

**A Química nas Piscinas**

Em **piscinas ou pequena escala**, este processo decorre por 3 possíveis vias:

- O Cloro é produzido à medida do necessário pela electrólise de solução aquosa da NaCl
- O HOCl é gerado a partir do sal Hipoclorito de Calcio
- A partir de solução aquosa de Hipoclorito de Sódio NaOCl (em água ocorre uma reação ácido-base que converte o ião OCl<sup>-</sup> em HOCl )





Em piscinas deve haver um controlo rigoroso de pH

Equilíbrio deve favorecer a predominância da espécie HOCl

Se o meio for muito alcalino rapidamente o equilíbrio 2 se desloca para a esquerda formando o ião  $\text{OCl}^-$  (mesmo na zona  $7 < \text{pH} < 9$ )

Ajuste do pH – adição de ácido  $\text{NaHSO}_4$ ; ou base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou tampão  $\text{NaHCO}_3$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^- (\text{aq}) \quad \text{que desloca}$$

o equilíbrio 2 para a formação de mais **HOCl**

Se o meio for ácido pode ocorrer corrosão da piscina

Mantem-se o pH ligeiramente acima de 7, ideal entre  $7 < \text{pH} < 7,4$

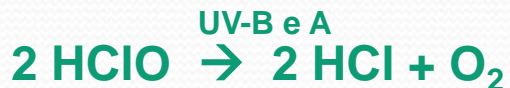
Este meio ligeiramente alcalino previne a formação de Cloraminas\*  $\text{NH}_x\text{Cl}_y$  (p.e.  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) e de Tricloreto de Nitrogenio (irritantes dos olhos):



Para as destruir devemos adicionar mais Cloro (supercloração):



**Ao ar livre o Cloro deve estar sempre a ser repostado porque:**



Desvantagens do ácido hipocloroso (principalmente em águas superficiais):

✓ Forma produtos tóxicos organoclorados (agente de cloração).  
Por ex: ácidos cloroacéticos ou **clorofenóis**  $C_6H_4ClOH$  tóxicos e malcheirosos;

✓ Produção de Trihalometanos, THM, de fórmula geral  $CHX_3$  ( $X=Cl, Br$ )

**limite – 100 ppb**

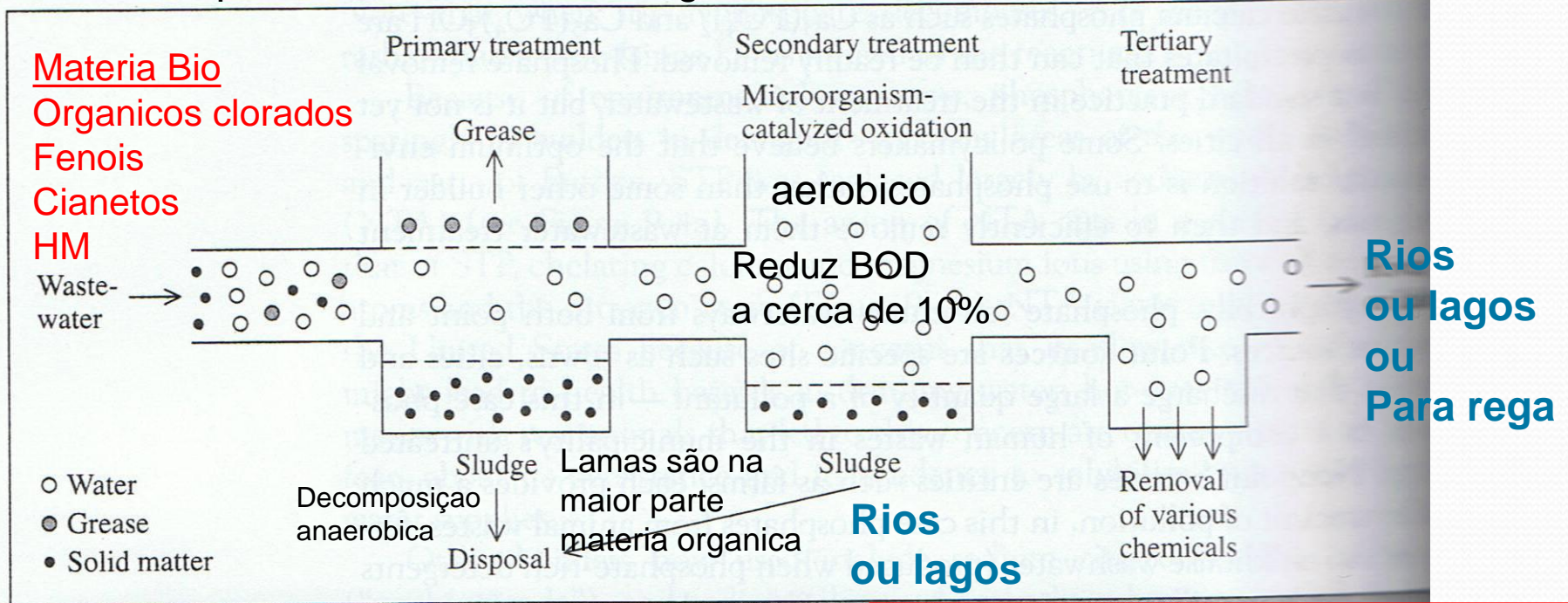
O mais comum é o Cloroformio  $CHCl_3$  (forma-se por reação do ácido hipocloroso com a matéria orgânica)

Pode ser substituído pelo Ozono ou Dióxido de Cloro e pode até posteriormente adicionar-se ácido hipocloroso para ter efeito residual

\* As Cloroaminas têm efeito residual e, por vezes, usam-se como desinfetante principal na água de beber (a monoclорamina elimina o *Cryptosporidium*)

# Tratamento da água de esgotos e efluentes

## Sistema tipico de tratamento de esgotos e efluentes



### Tratamento mecanico

e

Remove cerca de 30% de materia organica

Diminui BOD

Floculação de materia coloidal

Remoção de compostos organicos

dissolvidos e HM com Carvão Ativado

Remoção de fosfatos  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

por adição de cal

Remoção de HM por adição de  $\text{OH}^-$  e  $\text{S}^{2-}$

Oxidação de Ferro a  $\text{Fe}^{3+}$  a alto pH

**Desinfecção por UV**

## Métodos Específicos e Avançados

Destruição de VOCs por arejamento forçado e oxidação catalítica

Métodos Avançados de Oxidação (radical OH produzido por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou eletroliticamente)

Processos Fotocatalíticos (semicondutores como o TiO<sub>2</sub> – produção de OH<sup>·</sup>)

Oxidação Química Direta utilizando os oxidantes mais poderosos  
Conhecidos: íon peroxidissulfato S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ou o peroximonosulfato HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> e o íon Ferrato FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Bioremediação por bactérias em condições aeróbicas ou anaeróbicas