

## **Relatório de Estágio**

### **Controlo de Qualidade da Água de Abastecimento Público**

Caroline Aparício Gauchard

#### **Orientadora**

Professora Doutora Maria da Conceição Santos Mesquita

Relatório de Estágio apresentado à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco, para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Técnico Superior Profissional em Análises Químicas e Biológicas, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria da Conceição Santos Mesquita, do Instituto Politécnico de Castelo Branco.

**Julho de 2020**



## Agradecimentos

Começo por agradecer a todos que contribuíram para que este trabalho fosse uma realidade.

As primeiras palavras de agradecimentos vão para a minha mãe, por ser um modelo de coragem, apoio incondicional, pelas suas palavras de incentivo, pela sua paciência, pelo seu esforço e dedicação ao longo de todo o meu percurso, certamente que sem ela nada disto se teria tornado realidade.

Ao meu pai que, embora, já não esteja entre nós, agradeço o seu apoio e encorajamento transmitido ao longo de todo o meu percurso. Jamais deixou de acreditar em mim e sei que ficará orgulhoso.

Ao meu avô Aires, pelo testemunho de vida e por tudo aquilo que só ele me soube transmitir ao longo da minha vida.

À minha irmã, pelo entusiasmo contagiante, pelo apoio e força nos momentos mais difíceis.

A ti, Miguel Ramos, embora já não estejas entre nós, agradeço todo o apoio e força que me deste durante a minha vida académica e pessoal. Sei que estás orgulhoso.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes, um bem-haja.

À Prof<sup>a</sup>. Doutora Conceição Mesquita, pelo rigor científico, disponibilidade, apoio, colaboração e orientação se dignou de prestar-me.

Contudo, quero agradecer também à Escola Superior Agrária de Castelo Branco que permitiu que adquirisse muitos conhecimentos, por toda a simpatia e disponibilidade.

A todos o meu bem-haja!

## Resumo

O presente relatório descreve as atividades realizadas no âmbito do estágio/projeto de Formação em Contexto de Trabalho, do Curso Técnico Superior Profissional em Análises Químicas e Biológicas (CTeSP em AQB) da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco. O Estágio iniciou-se a 02 de março e terminou 10 de Julho de 2020. As entidades ligadas ao abastecimento público de água para consumo humano têm vindo a implementar novas políticas e metodologias que visam melhorar os serviços prestados e a qualidade da água fornecida, garantindo não só a satisfação dos consumidores, cada vez mais exigentes, como sobretudo a proteção da saúde pública. Assim, o presente estágio/projeto foi no âmbito de análises de águas de consumo, tendo como objetivos, por um lado, uma abordagem teórica sobre a importância do controlo de qualidade da água de abastecimento público e as ferramentas existentes para implementar e garantir esse controlo de forma mais eficaz e, por outro, a aquisição de conhecimentos teórico-práticos sobre algumas metodologias analíticas de controlo de qualidade da água de consumo e os procedimentos de controlo de qualidade analítico que se têm em conta, de modo a minimizar os erros a que o processo analítico pode estar sujeito.

## Palavras chave

Água de consumo humano, controlo de qualidade, Programa de Controlo de Qualidade da Água, Plano de Segurança da Água, controlo analítico.

## **Abstract**

In the following report describe the activities developed in the internship/project in the training in work context of the Professional Higher Technical Course in Chemical and Biological Analysis (CTeSP in AQB) of the School of Agriculture of Polytechnic Institute of Castelo Branco. The internship began on March 02 and ended on July 10 of 2020. Entities linked to the public supply of water for human consumption have been implementing new policies and methodologies aimed at improving the services provided and the quality of the water supplied, ensuring not only consumer satisfaction, which is increasingly demanding, but above all the protection of public health. Thus, the present stage was within the scope of drinking water analyzes, having as objectives, on the one hand, a theoretical approach on the importance of water quality control of public water supply and the existing tools to implement and guarantee this control more effectively and, on the other hand, the acquisition of theoretical and practical knowledge about some analytical methodologies for quality control of drinking water and the analytical quality control procedures that are taken into account, in order to minimize the errors that the analytical process may be subject.

## **Keywords**

Drinking water, quality control, water quality control programs, Water Safety Plan, analytical control.

# Índice geral

Índice de figuras.....	VII
Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos .....	VIII
1. Introdução .....	1/2
2. Controlo de qualidade da água em sistemas públicos de abastecimento.....	2/3
2.1. Enquadramento legal .....	4/5
2.2 Programa de Controlo Qualidade da Água (PCQA).....	6/7/8
2.3. Planos de Segurança da Água (PSA) .....	8/9
3. Controlo analítico de águas para consumo humano .....	10
3.1. Determinação da condutividade elétrica .....	11
3.2. Determinação do valor do pH.....	14
3.3 Determinação da Alcalinidade .....	17
3.4. Determinação da dureza total .....	20
3.5. Determinação dos Cloretos .....	23
3.6. Determinação dos Sulfatos.....	26
3.7. Determinação da oxidabilidade ao Permanganato de Potássio (KMnO <sub>4</sub> ) ou Índice de Permanganato.....	28
3.8. Determinação do Cloro Residual .....	31/32/33
4. Considerações finais.....	34
5. Referências bibliográficas.....	35/36

## Índice de figuras

Figura nº1 - Evolução do indicador de água segura entre 1993 e 2018 (Fonte: ERSAR, 2019)

Figura nº 2 - Quadro de referência para o abastecimento público de água, em segurança, para consumo humano (Fonte: Vieira e Moraes, 2005)

## **Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos**

**EG** - Entidade Gestora

**ERSAR** - Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

**DL** - Decreto-lei

**GDWQ** - Guidelines Drinking Water Quality

**HACCP** - Hazard Analysis and Critical Control Points

**IWA** - Internacional Water Association

**OMS** – Organização Mundial de saúde

**ONU** – Organização das Nações Unidas

**PSA** - Planos de Segurança da Água

**PCC** - Pontos críticos de controlo

**PCQA** - Programa de Controlo da Qualidade da Água

**PVSACH** - Programa de Vigilância Sanitária de Águas para Consumo Humano

**UE** - União Europeia

**ZA** - Zona de Abastecimento

# 1. Introdução

O presente estágio foi elaborado no âmbito da Formação em Contexto de Trabalho do Curso Técnico Superior Profissional (CTeSP) em Análises Químicas e Biológicas (AQB) da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco (ESA-IPCB), tendo como objetivo principal a nossa integração na prática laboratorial do Laboratório de Águas e de Águas Residuais da Escola Superior Agrária de Castelo Branco (LAAR-ESACB), de forma a podermos aplicar na prática os conhecimentos técnico-científicos adquiridos ao longo do curso. Porém, devido à declaração do estágio de emergência em consequência da pandemia de covid-19, houve necessidade de interromper esse estágio tendo o mesmo sido convertido em projeto subordinado ao tema “Controlo da Qualidade da Água de Abastecimento Público”.

A água é um recurso essencial à vida, indispensável para o bem-estar da humanidade, para a sobrevivência e manutenção das funções e integridade dos ecossistemas. A qualidade da água para consumo humano é considerada um indicador essencial para a avaliação do nível de desenvolvimento de um país e do bem-estar da sua população. Como recurso de valor patrimonial e estratégico, a água e a sua posse têm causado, desde sempre, tensões diversas e inevitáveis devido às relações de interdependência que se estabelecem entre o ciclo da água e o ciclo da vida (Benoliel *et al.*, 2009).

A distribuição pública de água potável, simultaneamente com o uso e disseminação de práticas higiénicas adequadas, é considerada uma condição prévia para a diminuição das taxas de morbidade e mortalidade do Homem. Por isso, em 28 de Julho de 2010, a Assembleia Geral das Nações Unidas através da Resolução A/RES/64/292, declarou que o acesso a água potável e ao saneamento é um direito humano fundamental, devendo os estados garantir a todos água suficiente, contínua, segura, aceitável, fisicamente acessível e economicamente aceitável (WHO, 2019). Contudo, segundo a OMS em 2017, a nível mundial ainda se verificou que cerca de pelo menos 2 biliões de pessoas usaram uma fonte de água potável contaminada por matéria fecal, estimando-se que essa água contaminada causou cerca 485 000 mortes diarreicas a cada ano (WHO, 2019).

Assim, o abastecimento de água potável às populações constitui um serviço público de carácter estrutural, essencial ao bem-estar, à saúde pública e à segurança coletiva dos cidadãos, às atividades económicas e à proteção do ambiente (Fael, 2017). Este serviço deve ser norteado pelo cumprimento de um conjunto de princípios como a promoção tendencial à sua universalidade, à garantia da igualdade no acesso, à qualidade do serviço, à transparência de processos e proteção dos interesses dos utilizadores, bem como à melhoria contínua na utilização de recursos (Pato, 2011).

Entende-se por água potável aquela que pode ser consumida pelo Homem sem causar quaisquer doenças (Pité Madeira, 2007; Benoliel *et al.*, 2009). Para isso, na generalidade dos casos, as águas naturais disponíveis quase sempre necessitam de ser sujeitas a tratamentos específicos, estando as características finais a que devem obedecer as águas de consumo humano definidas no regime legal de controlo da qualidade da água para consumo humano em vigor (Decreto-lei 152/2017 de 7 dezembro), o qual espelha o conhecimento científico acumulado e especifica os parâmetros da qualidade da água a pesquisar, respetivas

frequências de análise e respetivos valores paramétricos (VP) a cumprir para garantir e manter a qualidade desejada da água distribuída.

Assim, os objetivos propostos para a realização do presente projeto de estágio realizado no âmbito do CTeSP em AQB foram:

Conhecer e desenvolver competências relacionadas com o controlo de qualidade da água de abastecimento público através de uma pesquisa bibliográfica sobre o quadro legal em vigor e as principais atividades desenvolvidas pelas diferentes entidades envolvidas na gestão, vigilância, regulação e inspeção, de forma a garantir que a água distribuída a uma determinada população qualidade e é segura;

Proceder à descrição dos métodos analíticos aplicados no controlo de qualidade de águas para consumo humano que acompanhámos no início do estágio no LAAR-ESACB: determinação da condutividade elétrica, do pH, da alcalinidade, da dureza total, dos cloretos, dos sulfatos, da oxidabilidade ou índice de permanganato e do Cloro residual. Para cada ensaio analítico procurámos, através de uma revisão bibliográfica, descrever os procedimentos analíticos a implementar de forma a evitar a acumulação de erros (aleatórios e/ou sistemáticos) e assim, garantir que os métodos de ensaio que são praticados apresentam resultados confiáveis e garantem e melhoram a eficácia do controlo de qualidade do laboratório.

## **2. Controlo de qualidade da água em sistemas públicos de abastecimento**

A distribuição de água para consumo humano através de uma rede pública de abastecimento constitui uma atividade essencial para garantir o desenvolvimento e qualidade de vida das populações, sendo que o seu controlo de qualidade assume um papel crítico e é considerado um indicador essencial para a avaliação do nível de desenvolvimento e bem-estar de uma população (Vieira, 2018).

Para os seres humanos, a água não é simplesmente uma necessidade vital, ela constitui também um elemento essencial que está presente no seu dia-a-dia, representando um papel fundamental no desenvolvimento económico e social em todo o mundo, dada a sua utilização nas mais diversas atividades humanas, sendo extraída diretamente dos rios e lagos, ou captada a partir dos aquíferos subterrâneos (Brito *et al.*, 2014). A vida depende da água e dela dependem também todas as atividades humanas, entre as quais a produção agrícola, industrial e o abastecimento público.

A água está presente na constituição estrutural de todos os organismos, servindo de meio para reações químicas essenciais ao seu crescimento e desenvolvimento. De facto, todos os seres vivos são constituídos maioritariamente por água, variando a percentagem de água presente no seu corpo, de espécie para espécie. No caso do Homem, estima-se que um adulto tenha cerca de 60% do seu corpo constituído por água, enquanto num recém-nascido, essa quantidade pode atingir entre 74% e 80% (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

A água é essencial para o bom funcionamento do organismo humano já que faz parte da composição das nossas células, tecidos e órgãos, para além de desempenhar várias funções

tais como a regulação da temperatura do corpo e, como é um dos principais componentes do plasma sanguíneo, tem também um papel fundamental no transporte de oxigénio, nutrientes e sais minerais a todas as células do corpo (Mendes e Santos Oliveira, 2004; Estrela, 2017). A água também tem um papel primordial na eliminação de substâncias tóxicas resultantes dos processos metabólicos através da transpiração e excreção da urina e fezes. De facto, o Homem consegue sobreviver se passar algumas semanas sem comer, mas o mesmo não acontece se deixar de beber água, morrendo passados dois ou três dias (Benoliel *et al.*, 2009).

Embora seja um recurso natural renovável, hoje é considerado um recurso escasso devido ao facto de apenas cerca de 3% da água existente na terra ser água doce e, dessa percentagem, apenas cerca de 1% corresponder à água doce efetivamente disponível para ser utilizada pelo Homem (Brito *et al.*, 2014). Esta escassez de água tem vindo a aumentar devido quer ao aumento da população mundial, quer ao facto de se terem estabelecido nas populações hábitos de maior consumo, especialmente em países desenvolvidos e, também, devido ao maior consumo em diferentes atividades humanas, como é o caso da agricultura e da indústria (Brito *et al.*, 2014; Fael, 2017).

A par da escassez, tem-se assistido também a uma degradação da qualidade da água dos recursos hídricos disponíveis devido ao contínuo aumento da poluição destes ecossistemas em consequência, entre outras fontes, da descarga de efluentes urbanos e industriais, do escoamento superficial proveniente de terrenos agrícolas, comprometendo muitas vezes a utilização desses recursos para determinados fins, nomeadamente para a produção de água para consumo humano (Fael, 2017). A poluição da água pode não só provocar alterações significativas nos ecossistemas aquáticos, como também trazer graves consequências para a saúde humana (Brito *et al.*, 2014).

Assim, o conhecimento sobre a qualidade da água de abastecimento público assume uma importância fundamental uma vez que pode ser um veículo importante na transmissão de doenças. A salubridade da água deve ser considerada uma das principais preocupações das entidades gestoras dos sistemas de abastecimento, tendo em vista a salvaguarda da saúde pública e, como refere a ONU, o facto de uma água limpa e segura, ser essencial para gozar plenamente vida e todos os outros direitos humanos, tendo os países membros daquela organização o dever de implementar medidas que garantam o cumprimento desse direito (Fael, 2017).

## 2.1. Enquadramento legal

Um sistema de abastecimento de água caracteriza-se pela captação de água natural e posterior tratamento da mesma, de forma a fornecer a um determinado aglomerado populacional, uma água com qualidade e em quantidade compatíveis com as suas necessidades para fins de consumo doméstico, serviços públicos, consumo industrial e outros usos.

Estes sistemas são constituídos por um conjunto de infraestruturas que compreendem a origem de água onde ocorre a captação de água natural (superficial ou subterrânea), tratamento, transporte de água até a reservatórios de armazenamento e distribuição da água até à casa dos consumidores finais (Fael, 2017). Ao longo deste percurso, a água sofre alterações físicas e químicas para que se torne em água potável, ou seja, uma água sem cheiro, sabor ou cor e biológica e quimicamente segura para o consumidor final. A água deve ter

características que evitem também a deterioração das infraestruturas, equipamentos e dispositivos do sistema de abastecimento (Brito *et al.*, 2014).

Para assegurar e manter o nível de qualidade da água é fundamental controlar a evolução dessa qualidade ao longo de todo o sistema de abastecimento. O controlo da qualidade da água para consumo humano pode definir-se como o conjunto sistemático de ações de avaliação de qualidade da água realizadas com carácter regular pela Entidade Gestora (EG) do sistema de abastecimento público de água, com vista à manutenção permanente da sua qualidade em conformidade com a norma ou padrão estabelecido legalmente.

Em Portugal, o Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro transpôs para a ordem jurídica interna, a Diretiva da UE n.º 2015/1787 da Comissão, de 6 de outubro de 2015, que alterou os anexos II e III da Diretiva 98/83/CE do Conselho da UE relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Este Decreto-lei (DL) transpôs ainda a Diretiva n.º 2013/51/EURATOM do Conselho da UE, de 22 de outubro de 2013, que estabelece requisitos para a proteção da saúde pública no que diz respeito às substâncias radioativas presentes na água destinada ao consumo humano.

O Decreto-lei 152/2017 estabelece, para além dos critérios de qualidade a exigir a uma água que se destina ao consumo humano, as obrigações das entidades gestoras responsáveis pela exploração e gestão do sistema de abastecimento público de água para consumo humano, garantindo o cumprimento dos requisitos explícitos neste normativo, assegurando que a água distribuída é potável.

O DL reforça, mais uma vez, a obrigatoriedade de a EG apresentar anualmente o chamado Programa de Controlo da Qualidade da Água (PCQA) e a necessidade de o controlo da qualidade da água ser feito na torneira do consumidor, tendo todo o PCQA de ser bem definido e identificado, segundo toda a rede abastecimento e suas características. Este diploma legal introduziu uma alteração significativa ao anterior (Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto.) e que diz respeito à obrigatoriedade progressiva, do PCQA ser suportado por uma avaliação de risco, deixando de ser igual para todos os sistemas de abastecimento públicos, mas feito de acordo com as características específicas de cada zona de abastecimento, promovendo assim a necessidade de as EG iniciarem progressivamente a elaboração dos chamados Planos de Segurança da Água (PSA) para a zona de abastecimento sob a sua responsabilidade.

As EG devem implementar um controlo analítico ao nível do PCQA que dê cumprimento à avaliação dos parâmetros e às frequências fixados nos anexos I e II do referido Decreto-Lei e que está organizado, segundo os parâmetros a analisar e a periodicidade com estes são feitos, em três grupos:

- Controlo Rotina 1 (CR1)
- Controlo Rotina 2 (CR2)
- Controlo de Inspeção (CI)

Os controlos de rotina têm como objetivo obter informações de forma regular sobre a qualidade organolética e microbiológica da água distribuída, bem como avaliar a eficácia dos tratamentos efetuados à água (particularmente sobre a desinfeção). No caso, do CR1 verifica-se que são os parâmetros (*Escherichia coli*, Bactérias coliformes e desinfetante residual) que têm de ser analisados com maior frequência, devido à sua importância em termos de proteção da saúde pública. Quanto ao grupo de parâmetros incluídos no CR2 é de análise

menos frequente e incluem os parâmetros organoléticos, vários parâmetros físico-químicos indicadores sobre a eficácia do tratamento e, ainda, alguns parâmetros microbiológicos (Número de Colónias a 22°C e 37°C e *Clostridium perfringens*). A avaliação dos parâmetros CR1 e CR2 têm ainda em vista determinar a sua conformidade com os valores paramétricos estabelecidos no decreto-lei. O grupo de parâmetros incluídos no CI inclui o maior número de parâmetros e engloba os parâmetros relativos a substâncias indesejáveis e tóxicas, tendo como objetivo a verificação do cumprimento dos valores paramétricos fixados no DL. As análises deste grupo são realizadas em número menor e em intervalos de tempo mais longos.

Como referido anteriormente, este DL aconselha ainda que, além da prática corrente de controlo final do produto através do PCQA, as EG devem implementar novos procedimentos de controlo, desde a fonte de captação até à distribuição da água, através dos chamados Planos de Segurança da Água (PSA), os quais se baseiam numa identificação dos perigos potenciais que podem prejudicar a qualidade da água distribuída e na avaliação e gestão dos riscos associados a esses perigos para a saúde pública.

Para além da EG, o DL em vigor obriga ainda a uma vigilância Sanitária da água distribuída pela rede pública, a qual é assegurada pela Autoridade de Saúde que deve, entre outras funções, realizar periodicamente a avaliação de risco para a saúde pública considerando a qualidade da água e, se necessário, executar análises complementares ao PCQA. Neste contexto, o Departamento de Saúde Pública da Administração Regional de Saúde da região da zona de abastecimento, deve elaborar um documento com orientações para a execução do chamado Programa de Vigilância Sanitária de Águas para Consumo Humano (PVSACH) na sua área de atuação.

A autoridade que detém o estatuto de autoridade competente para a qualidade da água para consumo humano e que é responsável pela coordenação e fiscalização da aplicação deste DL é a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR). Esta entidade procura garantir a proteção dos consumidores, evitando potenciais abusos decorrentes de um serviço que é fornecido em regime de monopólio, quer no que diz respeito à garantia e ao controlo da qualidade dos serviços públicos prestados, quer no que diz respeito à supervisão e ao controlo de preços praticados (Fael, 2017). A ERSAR tem ainda como atribuições a realização de ações de inspeção, fiscalização e auditoria às entidades gestoras dos sistemas de abastecimento público de água (ERSAR, 2019).

De acordo com o artigo 17º do DL, as EG dos sistemas públicos de abastecimento de água devem publicitar trimestralmente na Internet, no prazo de 60 dias úteis após o termo do trimestre a que dizem respeito, a informação relativa à qualidade da água distribuída, sem prejuízo da divulgação adicional por outros formatos como por exemplo afixação de editais em lugares públicos ou divulgação na imprensa regional (Fael, 2017). A informação deve permanecer disponível para consulta pelo período de um ano.

## 2.2. Programa de Controlo Qualidade da Água (PCQA)

Embora em todo o mundo, cerca de três em cada dez pessoas, não tenham ainda acesso a água potável disponível em casa e seis em cada dez, careçam de saneamento seguro (OMS, 2019), dada a importância da água, é fundamental que a água que chega ao consumidor através da rede pública de abastecimento seja uma água potável, isto é, uma água que respeita os requisitos da legislação em vigor, não ponho em risco a saúde pública. A distribuição de água não segura pode estar na origem de várias doenças (estima-se que 80% das doenças, nos países em vias de desenvolvimento, sejam causadas pelo consumo de água contaminada), constituindo a melhoria da qualidade da água de consumo humano um dos fatores mais importantes na diminuição da morbilidade e mortalidade provocadas por doenças, em particular doenças diarreicas (OMS, 2019).

O último Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos, relativo ao controlo da qualidade da água para consumo humano em 2018, refere que Portugal mantém um nível de excelência ao nível do indicador de água segura na ordem dos 99%, podendo garantir-se à população que pode beber água da torneira com confiança (ERSAR, 2019). Este indicador tem evoluído de forma significativa, passando de 50 % em 1993 para cerca de 99 % em 2018, mantendo-se neste patamar desde 2015 (Figura 1).

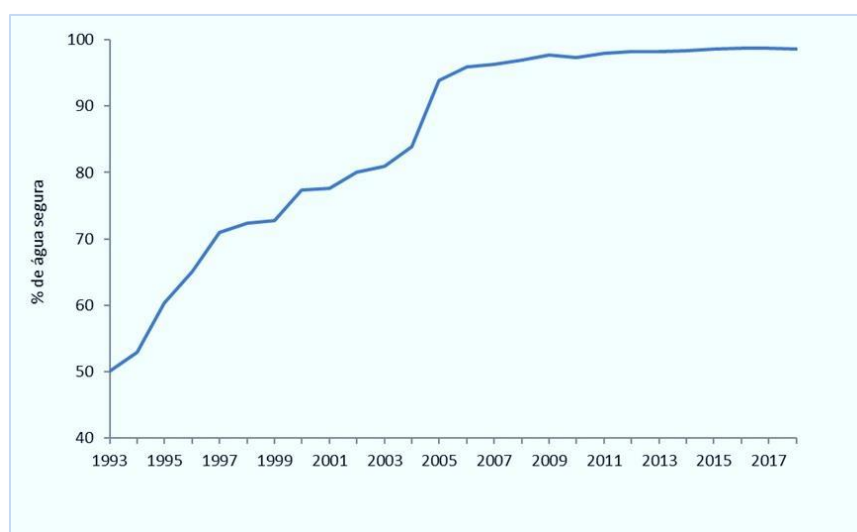


Figura 1. Evolução do indicador água segura entre 1993 e 2018 (Fonte: ERSAR, 2019)

Segundo a mesma fonte, das 387 843 análises realizadas em 2018 aos parâmetros com valor paramétrico fixado na legislação, a percentagem de cumprimento foi de 98,66 %, devendo-se a maioria dos incumprimentos aos valores paramétricos de pH, devido às características hidrogeológicas das origens de água e aos parâmetros microbiológicos, por ineficiência da desinfecção. Assim, com a crescente preocupação pela manutenção da qualidade da água para consumo humano, é fundamental que as EG recorram a metodologias que assegurem uma vigilância e monitorização contínua da qualidade da água que é distribuída para uma determinada população, garantindo uma eficácia sistemática na proteção da saúde pública (ERSAR, 2019).

Com o objetivo de garantir a qualidade da água distribuída, a EG de um sistema de abastecimento público de água é obrigada a elaborar e submeter anualmente à aprovação da ERSAR o chamado Programa de Controlo de Qualidade da Água (PCQA) que distribui aos consumidores da sua área de atuação, para que possa evidenciar o cumprimento dos Valores Paramétricos (VP) estabelecidos no Decreto-lei n.º 152/2017. O PCQA permite verificar o nível de qualidade da água em toda a extensão da rede pública do sistema de abastecimento de água e detetar eventuais anomalias, ocasionais ou sistemáticas, de modo a permitir implementar em tempo oportuno medidas preventivas e/ou corretivas eficazes.

O PCQA é elaborado de acordo com a legislação em vigor (DL n.º 152/2017). Assim, o cumprimento dos VP é verificado através da análise da água que sai das torneiras dos consumidores, com uma frequência mínima de amostragem que está regulada e é fixada em função do volume de água fornecida ou da população servida em cada zona de abastecimento (ZA) (De acordo com o Anexo II, Parte B, Quadro BI- do DL n.º 152/2017). A ZA, segundo o mesmo DL, é considerada uma área geográfica em que toda a água distribuída tem uma qualidade uniforme.

No PCQA tem que constar a planta do aglomerado populacional com a delimitação das zonas de abastecimento e indicação esquemática das infraestruturas existentes. Para cada zona de abastecimento, tendo em conta as características da rede e os potenciais perigos e riscos associados, são determinados os parâmetros a analisar. Para a análise de riscos, a entidade gestora, deve avaliar alguns aspetos importantes, tais como a estrutura e idade da rede; a existência de potenciais zonas críticas e os principais problemas de manutenção do sistema (Vieira, 2018).

Após a seleção dos parâmetros e definição da frequência mínima de amostragem, no PCQA deverá constar, devidamente identificados e localizados em planta, os pontos de amostragem escolhidos para controlar a qualidade da água numa determinada ZA. A escolha destes pontos é bastante importante já que deve ser feita de modo a que estejam equitativamente distribuídos por toda a extensão da rede e garantam que os resultados obtidos são representativos da qualidade da água em toda a rede (DL n.º 152/2017).

Também na seleção dos pontos de amostragem deverá ter-se em conta a estrutura da rede, quais os seus pontos mais críticos, e quais os seus principais problemas de manutenção. Num sistema de abastecimento público de água podem existir vários pontos que são considerados críticos tais como as zonas de baixo consumo, onde a água permanece estagnada durante mais tempo, o que poderá favorecer o desenvolvimento microbiano e formação de biofilmes (Fael, 2017; Vieira, 2018). Também as zonas mais antigas dos aglomerados populacionais tendem a apresentar uma rede de distribuição mais degradada, a qual é mais favorável ao aparecimento de problemas associados ao desenvolvimento microbiano e à deposição de substâncias, traduzindo-se numa maior probabilidade de ocorrência de problemas de qualidade associados em particular com alterações ao nível dos parâmetros organoléticos (cor, sabor, cheiro e turvação).

Na escolha dos pontos de amostragem, privilegia-se normalmente a recolha de amostras em instituições públicas como escolas ou estabelecimentos comerciais da área de restauração, entre outros, dado que estes locais permitem um acesso facilitado aos técnicos de amostragem dado que estão abertas ao público no período diário. Do PCQA tem igualmente que constar o cronograma anual de amostragens, onde é indicado a data exata da recolha das amostras com vista ao controlo analítico. De acordo com o referido DL, a

distribuição dos pontos de amostragem tem igualmente de garantir a distribuição equitativa no tempo para os diferentes tipos de controlo (CR1, CR2 e CI). A realização destas análises é obrigatoriamente efetuada em laboratórios acreditados para o efeito pela ERSAR. A legislação em vigor prevê também no artigo 37.º, a certificação de técnicos de amostragem de águas, nos casos em que a recolha das amostras não seja realizada por laboratórios acreditados para o efeito.

Para monitorização complementar da qualidade da água na rede geral, a EG normalmente implementa em paralelo ao PCQA, um programa de controlo operacional em que são utilizados como pontos de amostragem dispositivos da rede como bocas de incêndios, hidrantes e reservatórios, uma vez que as colheitas no âmbito do PCQA têm que ser obrigatoriamente feitas na torneira do consumidor.

Ao abrigo do PCQA, as EG estão obrigadas a comunicar à ERSAR todos os eventuais incumprimentos relativamente aos valores paramétricos e outras situações que possam comportar eventualmente risco para a saúde pública, neste caso deverão também comunicar à Autoridade de Saúde da sua área de atuação. Como já foi referido anteriormente, a EG responsável pela rede pública de distribuição de água está também obrigada a publicitar, trimestralmente, por meio da internet, os resultados analíticos obtidos na implementação do seu PCQA.

O PCQA para aprovação por parte da ERSAR, deve ser submetido até 15 de setembro do ano anterior ao ano a que diz respeito, no caso das entidades gestoras em alta (constituído por um conjunto de componentes a montante da rede de distribuição de água, fazendo a ligação do meio hídrico ao sistema em baixa e que incluem a captação, tratamento, adução e reservatórios de armazenamento) e até 30 de setembro, no caso das EG em baixa (constituído por um conjunto de componentes que ligam o sistema em alta ao utilizador final e que vai desde dos reservatórios até ao consumidor final).

### **2.3. Planos de Segurança da Água (PSA)**

O procedimento habitual de controlo da qualidade da água tem-se baseado essencialmente, como referido no ponto anterior, na análise da água de consumo humano na torneira do consumidor, com uma determinada frequência de amostragem, e posterior avaliação e comparação dos dados de monitorização com valores paramétricos estabelecidos no decreto-lei em vigor.

Apesar de esta metodologia ter sido fundamental na proteção da saúde pública, nas últimas duas décadas tem vindo a reconhecer-se algumas limitações a este tipo de controlo, designado como controlo de “fim-de-linha”, para assegurar que se distribui uma água segura e de qualidade na rede pública (Fael, 2017; Vieira, 2018). Por exemplo, tem-se verificado que os microrganismos indicadores, adotados na legislação para controlo da qualidade microbiológica da água, nem sempre têm a necessária correspondência com a potencial presença de outros microrganismos patogénicos (sobretudo com a eventual presença de vírus e protozoários), tendo-se observado em algumas regiões do mundo, a ocorrência de situações de doenças de veiculação hídrica mesmo na ausência de *Escherichia coli* na água da rede pública (Vieira e Morais, 2005).

Assim, a crescente preocupação pela distribuição de uma água de qualidade e segura para consumo humano, a par da descoberta de novos microrganismos patogénicos e de novas substâncias químicas perigosas, e do conhecimento do seu potencial efeito na saúde humana e a sua persistência no meio ambiente aquático (Vieira, 2018), levaram ao aparecimento de outras ferramentas que, conjuntamente com PCQA, garantam uma maior eficácia na manutenção dessa qualidade. Entre essas ferramentas surgiram os chamados Planos de Segurança da Água (PSA).

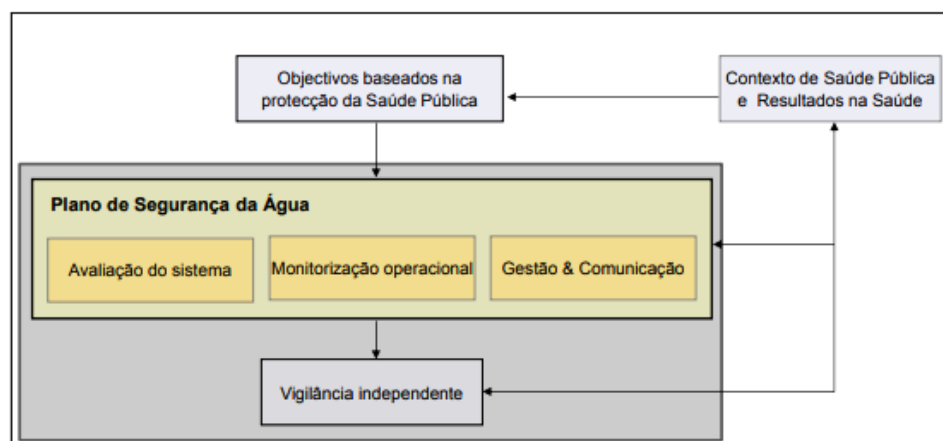
Os PSA para consumo humano pode ser definidos, de acordo com o relatório Guidelines Drinking Water Quality (GDWQ) de 2004 da Organização Mundial de Saúde (OMS), como um documento que identifica de forma sistemática os perigos e prioriza os riscos potenciais para a saúde pública que podem ocorrer ao longo de todo o sistema de abastecimento, desde a fonte de captação até à torneira do consumidor, estabelecendo medidas de controlo preventivas para a sua mitigação e/ou eliminação. Também a Internacional Water Association (IWA), através da carta de Bona (IWA, 2004), reforçou a necessidade de implementar esta nova abordagem no âmbito da garantia da qualidade da água para consumo humano, em detrimento da utilização exclusiva da metodologia clássica de monitorização de conformidade de “fim-de-linha”.

O PSA constitui uma metodologia que se baseia nos princípios da metodologia Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP) utilizada na indústria alimentar, a qual tem como objetivo a identificação de potenciais riscos e a garantia de medidas de controlo apropriadas, em locais específicos, chamados pontos críticos de controlo (PCC) capazes de eliminar ou reduzir esses riscos até níveis aceitáveis. Assim, também os objetivos de um PSA passam por procurar prevenir a poluição das origens de água, minimizar a introdução de contaminantes durante os processos de tratamento e aumentar a sua eficácia, prevenir a contaminação durante o transporte, o armazenamento e distribuição da água, tornando-se uma ferramenta essencial na análise, na prevenção e gestão de riscos num sistema de abastecimento público de água para consumo.

A elaboração de um PSA que assegure o abastecimento de água segura e de qualidade recomendado pela OMS e IWA envolve três etapas principais (Vieira e Morais, 2005) (Figura 2):

- Avaliação do sistema, que permite perceber se o sistema tem ou não capacidade para alcançar os objetivos propostos, definidos com base na proteção da saúde pública;
- Monitorização operacional, a qual passa pela identificação e monitorização de medidas de controlo dos riscos detetados num sistema de água que garantam a qualidade da água produzida de acordo com os objetivos propostos. Para cada medida de controlo identificada, deve-se definir um meio adequado de monitorização operacional, que assegure que qualquer desvio do desempenho exigido seja rapidamente detetado em tempo oportuno;
- Desenvolvimento de planos de gestão, que sustentam o adequado funcionamento do sistema, através da descrição das ações que devem ser adotadas quer ao nível do funcionamento normal, quer em situações extremas ou acidentais (Por exemplo, condições provocadas por vandalismo, terrorismo ou outras) e que documentem a avaliação e a monitorização do sistema;

- Funcionamento de um sistema de vigilância independente, que tem como objetivo verificar o correto funcionamento das etapas anteriores.



**Figura 2.** Quadro de referência para o abastecimento público de água, em segurança, para consumo humano (Fonte: Vieira e Morais, 2005)

Após a implementação de um PSA é fundamental proceder à sua validação e verificação. Através da validação procura-se garantir que o sistema em operação é eficaz e é constituído por barreiras que garantem o controlo dos perigos detetados (Vieira e Morais, 2005). Periodicamente deve-se também proceder a uma verificação de modo a determinar se o PSA está a ser aplicado corretamente e se está a contribuir para atingir os objetivos de qualidade previamente estabelecidos (Vieira e Morais, 2005). Um PSA é um processo de melhoria contínua do funcionamento global de um sistema de abastecimento de água.

### 3. Controlo analítico de águas para consumo humano

Até meados do século XX, a qualidade da água para consumo humano era avaliada essencialmente através das suas características organoléticas, isto é, através dos órgãos dos sentidos, considerando-se que uma água para consumo humano se deve apresentar límpida, agradável ao paladar e sem cheiro desagradável. No entanto, este tipo de avaliação mostrou ser muitas vezes ineficaz em termos de proteção da saúde pública, dado que não permitia revelar a potencial presença de microrganismos patogénicos e/ou substâncias químicas perigosas presentes na água. Por isso, foi necessário desenvolver técnicas analíticas de natureza físico-química, radiológica e microbiológica, cujo número e complexidade analítica tem crescido ao longo das últimas décadas, para avaliar a qualidade da água destinada ao consumo humano (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

Atualmente o controlo de qualidade da água de consumo humano é garantido através da realização de várias análises físico-químicas e microbiológicas, as quais estão discriminadas no Decreto-lei 152/2017, o qual fixa igualmente, como já referido, os respetivos valores paramétricos. A qualidade dessas análises e consequente confiança nos resultados obtidos é fundamental para garantir a distribuição de uma água segura do ponto vista de saúde pública,

sendo essencial implementar ao longo do processo analítico procedimentos que permitam identificar eventuais erros (aleatórios e/ou sistemáticos) e que podem afetar de forma significativa alguns resultados finais. Desta forma, é muito importante que um laboratório disponha de critérios objetivos para demonstrar que os métodos de ensaio que são praticados apresentam resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida (Relacre, 2000).

Assim, apresenta-se seguidamente uma descrição dos parâmetros físico-químicos de controlo qualidade da água e respetivos métodos analíticos que determinámos no LAAR da ESACB no início do presente estágio, nomeadamente: Condutividade elétrica (CE), pH, alcalinidade, dureza total, cloretos, sulfatos, oxidabilidade e cloro residual. São ainda referidos os fatores responsáveis pela alteração desses parâmetros nas águas, a sua origem, e a sua importância e significado em termos de águas para consumo humano. Para cada parâmetro é ainda referido, o controlo de qualidade interno implementado e que se traduz num conjunto de procedimentos postos em prática no laboratório, com o objetivo de permitir o controlo da qualidade dos resultados das análises à medida que as mesmas são executadas.

### **3.1. Determinação da condutividade elétrica**

A condutividade elétrica (CE) mede a capacidade de uma água para conduzir a corrente elétrica, a qual depende essencialmente da concentração total de iões, da concentração total de sais ionizados na água, bem como da mobilidade dos iões que, por sua vez, é influenciada pela temperatura a que a água se encontra (Mendes e Santos Oliveira, 2004). De facto, o aumento da temperatura da água contribui para diminuir a viscosidade da água e para aumentar a energia cinética dos iões o que leva a um aumento da sua mobilidade e, por consequência, aumenta a condutividade específica da solução (Alves, 2010). Por essa razão, os resultados de CE devem ser acompanhados da temperatura à qual foi medida. Com o objetivo de poder comparar dados de condutividade elétrica, define-se como temperatura de referência das leituras 20°C, sendo que os equipamentos atuais fornecem já a CE convertida para a temperatura de referência.

Sendo a CE determinada pela quantidade de Sólidos Totais Dissolvidos (SDT) ou seja, pela quantidade total de iões dissolvidos na água podemos dizer que a CE permite avaliar de uma forma rápida e indireta, o seu grau de mineralização total, devido à relação existente entre o teor em sais minerais dissolvidos na água e a resistência que ela oferece à passagem da corrente elétrica. No caso de soluções aquosas verifica-se que, quanto mais puras são, menor será a sua condutividade devido à menor concentração de iões dissolvidos. Por essa razão, a água desmineralizada que se utiliza nos laboratórios para a preparação de soluções e/ou amostras, apresentará um valor de CE mais baixo do que as águas que encontramos na natureza (subterrâneas, de rios e de oceanos), em que devido à existência de maior quantidade total de sólidos dissolvidos a sua CE é maior.

Os principais iões responsáveis pela CE da água são os iões cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, bicarbonatos, sulfatos e cloretos, os quais estão muito relacionados com os estratos rochosos com que a água entra em contacto (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Em zonas em que predominam as formações de granito a CE tende a ser baixa devido à difícil meteorização destas rochas, enquanto em águas em contacto com formações calcárias e solos

argilosos os valores de condutividade tendem a ser mais elevados (Brandão, 2015). Assim, a condutividade de uma amostra de água pode variar muito conforme o seu tipo:

- Água ultrapura: 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Água desionizada: 0,5 a 3,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Águas para consumo humano: 20 a 1 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Águas de piscinas: 80 a 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (valor máximo recomendado: 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).
- Águas residuais: até 10 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

A CE fornece boas indicações de alterações na composição da concentração iônica total da água e, embora não forneça indicações sobre a composição química e as quantidades relativas de íons presentes, o seu controlo numa determinada água constitui um bom indicador de eventuais variações nas concentrações de sais minerais dissolvidos. No caso das águas de abastecimento público, é um parâmetro importante de controlo dado que nos permite detetar rapidamente eventuais variações nas concentrações de sais minerais dissolvidos, o que poderá indicar um potencial problema de contaminação de origem inorgânica. Nas águas naturais, o seu controlo permite também de uma forma rápida alertar para eventuais descargas de efluentes. Porém, para que esta informação possa ser válida, é necessário que haja um controlo contínuo da CE da água em análise e não um controlo pontual ou esporádico.

A CE não representa em si mesma um problema para a saúde do consumidor, embora, alguns dos íons presentes na água, em função da sua natureza e características específicas, possam causar alguns problemas em termos de saúde pública (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Contudo, uma mineralização elevada da água pode traduzir-se no aparecimento de sabores desagradáveis, como por exemplo num sabor salgado ou estar na origem de processos de corrosão ou de incrustações nas tubagens, em função dos íons presentes na água (Brito *et al.*, 2014). Por essa razão, em termos de água de abastecimento público, o Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro fixa o valor paramétrico em 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20°C.

A condutividade elétrica pode ser expressa por diferentes unidades e, principalmente, por seus múltiplos. No Sistema Internacional de Unidades (S.I.), é reportada como Siemens por metro (S/m), porém, em amostras de água, utiliza-se preferencialmente o microSiemens ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ou miliSiemens por centímetro (mS/cm).

### 3.1.1. Procedimento experimental

Este parâmetro é determinado no LAAR da ESACB através do valor da condutividade lida diretamente num aparelho designado de condutivímetro, em que existe correção automática da constante da célula em função da temperatura. A determinação da CE envolve uma sequência de vários passos que descrevemos seguidamente.

A amostra deve ser recolhida em frascos de polietileno, completamente cheios e bem rolhados de modo a que não remanesça ar no frasco e a determinação deste parâmetro deve ser feita de preferência no local de recolha ou num intervalo de tempo mais curto possível, para que sejam evitadas trocas gasosas de dióxido de carbono ou de amoníaco com a atmosfera, ou atividade biológica.

#### Reagentes:

- a) Solução Padrão de cloreto de potássio (KCl) (0,01 M):

Dissolver 0.1864g de KCl, previamente seco a 105 °C durante 2 horas, em água desionizada. Transferir para um balão de 250 mL e perfazer o volume com água desionizada. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno. A condutividade elétrica, desta solução a 20°C é de 1273  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

*b) Solução Padrão de cloreto de potássio (KCl) (0.001 M):*

Diluir 25 mL da solução anterior em água desionizada e aferir a 250 mL com água. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno. A condutividade elétrica, desta solução a 20 °C é de 133  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Técnica analítica:**

Ligar o condutímetro conforme orientações do Manual de Operação e aguardar cerca de 30 minutos para a sua estabilização;

**Calibração do condutímetro**

Os valores da condutividade elétrica determinados podem ser afetados pela presença de matérias grosseiras em suspensão, de gordura ou óleos que podem provocar uma modificação da constante da célula, sendo que estas interferências não são facilmente detetáveis em operação de rotina do equipamento. Por isso, é necessário garantir o controlo de qualidade interno dos resultados através da leitura de soluções padrão apropriadas de cloreto de potássio, cujo valor de condutividade elétrica é conhecido e está dentro da gama expectável para a CE das amostras que vão ser lidas.

Assim, para proceder à verificação regular do funcionamento do condutímetro, no LAAR da ESACB recorre-se às soluções padrão de cloreto de potássio (KCl) 0,01 M ou 0,001M, consoante os valores de CE expectáveis para as amostras que vão ser lidas, de acordo com o seguinte procedimento:

- Mergulha-se a célula de condutividade na solução padrão a ser medida e aguarda-se a estabilização da leitura. A análise de padrões é uma ajuda no controlo do equipamento, nomeadamente condições de operação e otimização, sendo desejável que as concentrações obtidas para o padrão sejam o mais próximo possível do valor da CE teórico do padrão, aceitando-se um desvio entre 5% em relação a esse valor (Relacre, 2000). Assim, o padrão de controlo 0.01M de KCl tem como valores teóricos de condutividade, 1408  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25 °C e 1273  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20 °C, pelo que ao utilizar um critério de aceitação de 5%, os valores devem estar dentro do intervalo [1338-1478  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] para 25 °C e no intervalo [1209-1336  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] para 20 °C. No caso da utilização do padrão de controlo 0.001M de KCl, os valores teóricos de condutividade, são de 148  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25 °C e 133  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20 °C, pelo que utilizando o mesmo critério de aceitação de 5%, os valores lidos neste padrão devem estar no intervalo [141-155  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] para 25 °C e [126-140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] a 20 °C.

**Determinação da CE das amostras:**

- Passar a célula por água destilada ou desionizada, a seguir lava-se cuidadosamente com uma ou mais porções da amostra e mergulha-se a célula na amostra (100 mL) colocada num copo de precipitação e espera-se que o valor estabilize;

- Quando a leitura estabilizar, o equipamento devolve os resultados da CE diretamente, em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ou  $\text{mS}/\text{cm}$  e para uma temperatura de referência de  $20^\circ\text{C}$ ;
- Lavar a célula com água destilada ou desionizada e secar com papel absorvente macio e proceder da mesma maneira para passar à leitura da amostra seguinte.

Concluídas as leituras de todas as amostras, lava-se a célula com água destilada ou desionizada, utiliza-se papel absorvente para a secar, guarda-se a célula na capa protetora da mesma e desliga-se o condutivímetro.

### 3.2. Determinação do valor do pH

A medição do pH é uma das mais importantes e mais frequentes análises realizadas no controlo de qualidade de águas, devido ao facto de praticamente todos os equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente nas águas serem dependentes deste parâmetro (Mendes e Santos Oliveira, 2004). O carácter ácido ou básico de uma solução é indicado pelo pH, estando esta grandeza relacionada com a concentração dos iões de  $\text{H}^+$  presentes na solução. Por definição, o potencial de hidrogénio (pH) é igual ao logaritmo negativo da concentração de iões hidrogénio ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ), verificando-se que quanto maior for a concentração de iões  $\text{H}^+$ , menor será o pH da solução (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

Em águas ditas puras o valor de pH é neutro, ou seja, a concentração de iões  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  é igual, sendo o valor de  $\text{pH} = 7,0$ . Contudo, o pH de uma água natural (normalmente varia entre 4 e 10) depende muito do percurso que água faz, sendo fortemente influenciado, no caso das águas subterrâneas, pela natureza geológica dos solos e rochas com que a água contacta (por exemplo, uma água proveniente de das zonas calcárias é básica, enquanto a água com origem numa zona granítica é, geralmente, ácida) e pelas atividades que se desenvolvem na bacia hidrográfica (Mendes e Santos Oliveira, 2004). A água tratada que se destina ao abastecimento público, apresenta valores de pH em conformidade com requisitos de qualidade definidos na legislação em vigor e que serão garantidos pela adição de produtos químicos ácidos e alcalinos.

Embora a legislação que fixa os critérios de qualidade para águas de abastecimento público (Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro) refira que o pH da água poderá variar entre 6,5 e 9,0, o controlo dos valores de pH é muito importante já que se a água distribuída tiver valores de  $\text{pH} < 7,0$  pode originar graves problemas de corrosão de tubagens metálicas, o que depois se poderá traduzir na existência de teores elevados de chumbo ou de outros metais pesados normalmente presentes nas juntas de ligação das redes (Mendes e Santos Oliveira, 2004; Brito *et al.*, 2014). Também, águas distribuídas na rede pública com valores de  $\text{pH} > 8,0$  poderão ter efeitos negativos na qualidade da água dado que a eficiência do processo de desinfecção pode diminuir substancialmente, devido ao aparecimento de formas do cloro que têm menor poder de desinfecção para valores de pH alcalinos (Brito *et al.*, 2014). Por outro lado, para condições alcalinas verifica-se ainda que há tendência para aumentar a formação de incrustações nas tubagens e equipamentos, assim como o desenvolvimento de sabores e/ou cheiros desagradáveis.

### 3.2.1. Procedimento experimental

No LAAR da ESACB o método de ensaio utilizado para a determinação do pH é o método por medição potenciométrica, também chamado de método por eletrometria, que utiliza um eletrodo combinado de vidro, o qual é constituído por um bolbo de vidro sensível à concentração hidrogeniônica ( $H^+$ ) e contém no seu interior uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1M saturada com cloreto de prata (AgCl). Nesta solução está mergulhado um fio de prata revestido de cloreto de prata (AgCl) formando o chamado eletrodo de referência (APHA-AWWA-WEF, 2005). Quando se mergulha o eletrodo na solução a analisar, ocorre um mecanismo de troca catiónica entre os iões hidrogénio ( $H^+$ ) da solução externa e os iões sódio ( $Na^+$ ) ou lítio ( $Li^+$ ) da membrana de vidro, estabelecendo-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Apenas estão envolvidos iões monovalentes.

A concentração de iões  $H^+$  no interior da membrana é constante e a concentração destes iões na amostra em análise é variável, pelo que é a diferença entre as concentrações interna e externa de  $H^+$  que produz uma diferença de potencial, a qual é medida pelo potenciómetro (Mendes e Santos Oliveira, 2004). O pH de uma dada amostra depende da temperatura e ionização da mesma (APHA-AWWA-WEF, 2005). Hoje em dia os potenciómetros fazem a compensação automática da temperatura ( $20^{\circ}C$ ).

Para garantir um bom funcionamento do eletrodo de vidro, deve haver o cuidado de manter a membrana sempre hidratada, mantendo o eletrodo mergulhado numa solução de cloreto de potássio (KCl) 3 Molar. Nunca se deve guardar mergulhado em água destilada, pois há o risco de precipitação de cloreto de prata (AgCl) no diafragma (APHA-AWWA-WEF, 2005).

#### **Técnica analítica:**

##### **Calibração do potenciómetro**

O estado da membrana de vidro, e especialmente da camada hidratada, está sujeito a variações ao longo do tempo. Por esta razão, é necessário fazer periodicamente a calibração do potenciómetro antes de se iniciar as medições de pH das amostras de água a analisar, de forma a garantir que a sonda de pH está a medir corretamente. Esta calibração é feita diariamente antes de efetuar qualquer medição.

A calibração do potenciómetro efetua-se recorrendo a duas soluções tampão comerciais de pH conhecido. Estas duas soluções deverão ser selecionadas de modo que as leituras de pH das amostras fiquem dentro do intervalo de calibração. No caso do controlo de águas de abastecimento público, em que o pH variará entre 7,0 e 8,0, normalmente, usa-se como uma das solução-tampão a de  $pH = 7,00 \pm 0,01$ , sendo a outra solução-tampão de  $10,00 \pm 0,01$ . A outra solução tampão que pode ser utilizada na calibração é a solução comercial de  $pH = 4,00 \pm 0,01$ . No caso de águas naturais (superficiais e/ou subterrâneas) utiliza-se preferencialmente na calibração as soluções-tampão  $pH = 7,00 \pm 0,01$ , e  $4,00 \pm 0,01$ . Nas águas residuais, dependerá dos valores de pH que são esperados para as amostras a analisar.

Preferencialmente, as duas soluções-tampão usadas na calibração não devem diferir mais de 3 unidades de pH entre si (por exemplo, ou se usa as de pH 4 e 7 ou as de pH 7 e 10). Deve-se sempre iniciar a calibração introduzindo o eletrodo na solução-tampão de pH mais elevado.

A calibração fez-se de acordo com as instruções do aparelho, tendo-se num primeiro passo lavado o eléctrodo com água ultrapura e seguidamente com a primeira solução-tampão a utilizar. A seguir o eléctrodo é introduzido nessa solução-tampão e espera-se que a leitura estabilize. Num segundo passo, lava-se novamente o eléctrodo com água ultrapura e seguidamente com a segunda solução-tampão, tendo-se de imediato mergulhado nesta o eléctrodo e esperado novamente pela estabilização da leitura. Porém, pode-se proceder á calibração de outra forma, começando-se por calibrar o equipamento com duas soluções tampão (por exemplo, pH 4 e 7) procedendo como referido anteriormente e, por fim, para garantir que o equipamento está devidamente calibrado faz-se a verificação com a solução tampão de pH=10 (APHA-AWWA-WEF, 2005).

#### Determinação do pH das amostras:

Após a calibração, passa-se à determinação do pH das amostras procedendo-se da seguinte forma:

- Medir 100 mL de amostra a analisar para um copo de precipitação;
- Passar o eléctrodo abundantemente por água ultrapura;
- Emergir o eléctrodo na amostra a analisar;
- Agitar levemente o eléctrodo dentro da amostra e esperar que o valor de pH estabilize para fazer a leitura e registar o valor;
- Passar o eléctrodo novamente por água ultrapura e coloca-la na amostra seguinte, procedendo da mesma forma;
- No final das leituras de todas as amostras, passar o eléctrodo por água ultrapura e coloca-lo na solução de armazenamento.

Após lavar o eléctrodo com água destilada, pode-se limpar o bolbo de vidro com papel, contudo neste caso deve evitar-se friccioná-lo, para reduzir a possibilidade de erros por polarização (APHA-AWWA-WEF, 2005). Todas as amostras e soluções-tampão devem estar à temperatura ambiente. Assim, se as soluções-tampão estiverem guardadas no frigorífico, devem retirar-se com antecedência para que atinjam naturalmente a temperatura ambiente antes de ser utilizadas.

Como forma de controlo interno, em cada série de trabalho de 20 amostras deve efetua-se um ensaio em duplicado. O valor do pH vem expresso de acordo com a Escala Sörensen (0 – 14 unidades) e deve ser arredondado às décimas. Durante a análise todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida, isto é, pró-análise (*p.a.*) e a água utilizada na lavagem do eléctrodo deve ser ultrapura.

Preferencialmente, a determinação do pH deve ser feita no local, com registo da temperatura, evitando perdas ou ganhos de gases e reduzindo, ao mínimo possível, turbulências na amostra que possam por exemplo desencadear reações de oxidação-redução (APHA-AWWA-WEF, 2005). A experiência tem mostrado que as determinações realizadas em laboratório, algumas horas após a recolha das amostras conduzem muitas vezes a valores mais baixos que os obtidos no momento da colheita, sendo atribuída esta situação à dissolução de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na amostra desde a sua colheita até à realização do ensaio em laboratório.

### 3.3. Determinação da Alcalinidade

A alcalinidade de uma amostra de água pode ser definida como sua capacidade de reagir quantitativamente com um ácido forte até um valor determinado de pH, constituindo por isso uma medida da sua capacidade de neutralizar ácidos (Alves, 2010). Do ponto de vista da saúde pública não tem um significado relevante, embora uma água com um excesso de alcalinidade tenha tendência para apresentar um sabor desagradável. Porém, no que se refere a águas de abastecimento público, é um parâmetro a controlar de forma não só a minimizar a corrosão de condutas e redes de água, mas também fenómenos de incrustação. De facto, a alcalinidade está intimamente ligada ao pH, verificando-se que quanto maior este for, mais elevada será a alcalinidade e, quanto mais elevada for a alcalinidade da água, menor é o grau de agressividade dessa água e maior é a sua tendência para ser incrustante (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

A alcalinidade de uma água corresponde à presença, nessa água, de sais de ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. Consideram-se para este fim a concentração em bicarbonatos, carbonatos, boratos, fosfatos, silicatos, sais de ácidos orgânicos fracos, amoníaco e hidróxidos (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Contudo, nas águas naturais os valores de alcalinidade devem-se sobretudo à presença de bicarbonatos ou hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

Considera-se uma água muito dura, aquela que tem uma dureza total acima de 300 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , água dura entre 150 e 300 mg/L  $\text{CaCO}_3$  e água moderadamente dura entre 75 e 150 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . A água macia apresenta valores de dureza total inferiores a 75 mg/L  $\text{CaCO}_3$ .

O parâmetro alcalinidade não se constitui, apesar de sua importância, em qualquer tipo de padrão, seja de potabilidade, de classificação das águas naturais ou de descarga de águas residuais; o efeito da alcalinidade é controlado legalmente pelo valor do pH. De facto, a determinação da alcalinidade tem o seu uso restrito ao controlo dos processos de tratamento, seja ao nível da correção de águas naturais que se destinam ao abastecimento público, seja ao nível de alguns tipos de tratamento de águas residuais, devido ao efeito tampão que produz, conferindo capacidade à água para resistir a variações de pH. De facto, numa água com alcalinidade muito baixa ( $< 20$  mg/L  $\text{CaCO}_3$ ), o pH pode variar drasticamente por pequenas adições de ácidos ou de bases, enquanto que para valores entre 80 e 150 mg/L  $\text{CaCO}_3$ , garante-se que a água não é tão agressiva para os metais e o pH não sofre grandes variações (Mendes e Santos Oliveira, 2004, Brito *et al.*, 2014).

Para a determinação da chamada de alcalinidade cáustica ou à fenolftaleína ou Título Alcalimétrico (TA) de uma água, o pH do ponto de viragem é de 8,3 na maioria das águas, pelo que as águas com pH inferior a 8,3 têm TA nulo. Na determinação de TA doseiam-se os hidróxidos e metade dos carbonatos (Mendes e Santos Oliveira, 2004). De acordo com os mesmos autores, na determinação da TAC, também chamada de alcalinidade total ou Título Alcalimétrico Completo (TAC), o ponto de viragem do pH é 4,4 e doseiam-se os hidróxidos, todos os carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos e todos bicarbonatos alcalinos e alcalino-terrosos, sendo os bicarbonatos os mais significativos.

#### 3.3.1. Procedimento experimental

A determinação da alcalinidade baseia-se numa titulação de neutralização ácida/base, em que o final da reação pode ser indicado potenciométricamente, imergindo-se o eléctrodo do

pH na amostra e anotando-se os volumes gastos de titulante quando são atingidos valores pré-estabelecidos de pH (8,3 ou 4,4) (APHA-AWWA-WEF, 2005). O método potenciométrico dá determinações mais precisas, visto que não é sensível a algumas interferências como cor e turvação das amostras ou a erros visuais do operador.

Contudo, no LAAR da ESACB, ainda se utiliza o método que se baseia numa titulação volumétrica com uma solução aferida de um ácido forte, o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), na presença de um indicador para determinar o final da reação. Na determinação da TA, utiliza-se como indicador a fenolftaleína, que apresenta um ponto de viragem de cor a pH de cerca de 8,3 (viragem de cor rosa a incolor) e na determinação da TAC utiliza-se o alaranjado de metilo, cuja viragem ocorre a pH de cerca de 4,4 (viragem da cor amarela para cor alaranjada forte). Este método é aplicável à análise de águas naturais, águas tratadas e águas residuais, podendo ser utilizado diretamente em águas com alcalinidade até 1000 mg/L  $CaCO_3$  (APHA-AWWA-WEF, 2005). Para amostras com valores de alcalinidade superiores, deve ser diluída a amostra. O limite inferior recomendado de alcalinidade é de 20 mg/L  $CaCO_3$ , para a utilização deste método. Porém, o método potenciométrico deve ser preferencialmente utilizado em amostras cuja alcalinidade total esperada seja inferior a 10 mg/L  $CaCO_3$ .

Na recolha de amostras para determinação da alcalinidade deve ser utilizado um recipiente de polietileno ou vidro borosilicatado e a amostra deve ser transportada para o laboratório em caixas térmicas que garantam uma temperatura de cerca de 4°C, devendo ser analisada o mais rapidamente possível, no máximo até 24h após a recolha, mantendo sempre a amostra preservada a uma temperatura de 4°C.

### **Técnica analítica**

#### **Reagentes:**

*a) Soluções Ácido Sulfúrico ou Ácido Clorídrico 0,1N*

Diluir 3,0mL de ácido sulfúrico concentrado,  $H_2SO_4$  ( $d=1,84$ ) ou 8,3mL de ácido clorídrico concentrado, HCl ( $d=1,18$ ) a 1000mL com água destilada.

*b) Solução de Ácido Sulfúrico ou Ácido Clorídrico 0,02N*

Diluir 200mL de ácido 0,1N a 1000mL com água destilada ou desionizada.

*c) Solução indicadora de fenolftaleína a 0,5% (m/V)*

Pesar 0,5 g de fenolftaleína ( $C_{20}H_{14}O_4$ ) *p.a.* e dissolver em 50 mL de álcool etílico a 95 % e seguidamente perfazer o volume a 100 mL com água destilada. Adicionar algumas gotas de hidróxido de sódio 0,02N até ao aparecimento de cor rósea.

*d) Solução indicadora de Alaranjado de Metilo*

Dissolver 0,2 g de alaranjado de metilo  $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$  *p.a.*, em água destilada quente, após arrefecimento filtrar se necessário e diluir para 100mL de água destilada.

*e) Solução de Indicador misto de Verde de Bromocresol e Vermelho de Metilo*

Dissolver 100 mg de verde de bromocresol e 20 mg de vermelho de metilo em 100 mL de álcool etílico 95%. Guardar esta solução num frasco âmbar de vidro borosilicatado de 250mL. O ponto de viragem quando se usa o indicador misto tem a vantagem de ser mais nítido do que quando se utiliza o alaranjado de metilo.

*f) Água destilada isenta de  $CO_2$*

Ferver água destilada por 15 minutos arrefecer tapada.

*g) Solução padrão de Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,1N*

Pesar exatamente 5,3 g de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a., previamente seco em estufa a 105 °C por uma hora. Dissolver em água destilada isenta de  $\text{CO}_2$ , transferir para um balão volumétrico de 100 ml e perfazer o volume. Essa solução tem validade de uma semana.

*h) Solução de carbonato sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,02 N*

Transferir 20 ml da solução de carbonato de sódio 0,1N para um balão volumétrico de 100 ml e perfazer o volume com água destilada.

*i) Solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1N*

Dissolver 25 gramas de Tiosulfato de sódio em 1000 ml de água destilada.

**Padronização da Solução titulante de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,02 N**

A padronização das soluções permite corrigir a concentração exata da solução utilizada na titulação. Assim, para proceder à padronização do ácido sulfúrico utilizado como titulante na determinação da alcalinidade procede-se da seguinte forma:

- Transferir com auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da solução de carbonato de sódio 0,02 N para um erlenmeyer;
- Adicionar 4 gotas da solução indicadora de alaranjado de metilo;
- Titular com a solução de ácido sulfúrico 0,02 N, até à viragem de cor do indicador de amarelo para alaranjado forte. Anotar o volume gasto de ácido sulfúrico na titulação e calcular o fator de correção da normalidade do ácido ( $F_c$ ) de acordo com a seguinte expressão:

$$F_c = V/V_t$$

Onde:

$V$  = Volume de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,02N (=10 mL)

$V_t$  = volume de titulante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N) gasto na titulação

O critério de aceitação implica que o  $F_c$  esteja entre 0,95 e 1,05 (APHA-AWWA-WEF, 2005). Caso o valor saia fora deste intervalo, tem de se preparar nova solução do ácido sulfúrico 0,02N e volta-se a proceder à padronização.

**Determinação da TA ou da Alcalinidade à de fenolftaleína de uma amostra**

- Pipetar 100 mL ( $V_a$ ) de água a ser analisada para um erlenmeyer;
- Se a amostra de água tiver cloro (água tratada), deve-se remover o cloro residual adicionando 0,05 ml (1 a 2 gotas) da solução de tiosulfato de sódio 0,1N;
- Adiciona-se 10 gotas de solução indicadora de fenolftaleína;
- Se a solução no Erlenmeyer ficar rosa adicionar, gota a gota e em agitação constante, a solução titulante (no LAAR da ESACB utiliza-se a solução de ácido sulfúrico;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N) até se verificar o desaparecimento da cor. Se não ficar rosa significa que a alcalinidade à fenolftaleína (TA) é nula e não se realiza a titulação.

Se a titulação fosse feita potenciométricamente, media-se o pH inicial da água a analisar, deixando estabilizar o valor e adicionava-se a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à água a analisar, com agitação constante até à obtenção de um valor de pH=8,3.

- Anotar o volume de titulante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gasto ( $V_1$ ).

#### Determinação da TAC ou da Alcalinidade total

- Pipetar 100 mL de amostra ( $V_a$ ) para um erlenmeyer;
- Se a amostra de água tiver cloro (água tratada), deve-se remover o cloro residual adicionando 0,05 ml (1 a 2 gotas) da solução de tiosulfato de sódio 0,1N;
- Adicionar 4 gotas de alaranjado de metilo ou de indicador misto (Verde de Bromocresol e Vermelho de Metilo);
- Titular, gota a gota e em agitação constante, com a solução de ácido sulfúrico 0,02N (ou ácido clorídrico 0,02N) até à viragem de cor do indicador: de amarelo para laranja forte, quando for utilizado o alaranjado de metilo; de azul a rosa, quando se utiliza o indicador misto.

Se a titulação fosse potenciométrica, titulava-se com a solução titulante até obtenção de um valor de  $\text{pH} = 4,4$ ;

- Anotar volume de titulante gasto ( $V_2$ ).

*Cálculos:*

$$\text{TA} = \text{Alcalinidade à fenolftaleína (mg/L CaCO}_3) = (V_1 \times N \times Fc \times 50/V_a) \times 1000$$

$$\text{TAC} = \text{Alcalinidade total (mg/L CaCO}_3) = (V_2 \times N \times Fc \times 50/V_a) \times 1000$$

Onde:

$N$  = normalidade do  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,02\text{N}$

50 = Massa (g) de 1 equivalente-grama de Carbonato de cálcio (Em relação aos ácidos e bases, o equivalente-grama corresponde à quantidade que pode ser doada ou recebida por uma mol de  $\text{H}^+$ : O equivalente-grama do carbonato de cálcio =  $(40 + 12 + 3 \times 16)/2 = 50$  g/equivalente-grama).

### 3.4. Determinação da dureza total

A dureza da água reflete a presença de sais de metais alcalino-terrosos, predominantemente cátions de cálcio e de magnésio, e de sais de outros metais tais como: o bário, o ferro, o manganês, o estrôncio e o zinco (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

A dureza de uma água pode ser classificada como dureza temporária, permanente e total. A dureza temporária deve-se à presença de íons cálcio e magnésio sob a forma de carbonatos e bicarbonatos que podem ser eliminados por meio de ebulição da água, enquanto a dureza permanente é devida a íons de cálcio e magnésio que se combinam com sulfatos, cloretos e nitratos, dando origem a compostos que se mantêm permanentemente dissolvidos na água e que não são removíveis pelo aquecimento. Ao somatório da dureza temporária e permanente dá-se o nome de dureza total (Alves, 2010).

Relativamente à dureza total, a água pode ser classificada da seguinte forma (expressa em mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ) (Mendes e Santos Oliveira, 2004):

- Água muito macia 0 a 60 mg/L;
- Água macia 60 a 150 mg/L;
- Água medianamente dura de 150 a 300 mg/L;

- Água dura  $\geq 300$  mg/L.

Os teores destes iões presentes nas águas variam significativamente com a natureza geológica dos terrenos atravessados, com os quais a água esteve em contacto. Águas duras são características de solos calcários e dolomíticos, enquanto uma água macia está normalmente associada a zonas graníticas. As águas subterrâneas, devido ao maior tempo de contacto com as formações geológicas tendem, em geral, a ser mais duras que as águas de superfície (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

A dureza não apresenta grande significado sanitário, mas o uso de uma água dura em abastecimento público, pode estar na origem de sabores desagradáveis e pode representar problemas de incrustações nas canalizações e vários equipamentos domésticos (máquinas lavar loiça e roupa, torneiras e chuveiros) e pode também provocar perda de eficiência na transmissão de calor em caldeiras e sistemas de refrigeração, a nível industrial (Brito *et al.*, 2014). Por outro lado, águas duras obrigam ao consumo de mais sabão no decorrer das lavagens, devido à formação de sais insolúveis dos metais alcalino-terrosos (cálcio e magnésio) com os ácidos gordos dos sabões.

### 3.4.1. Procedimento experimental

O método utilizado no LAAR da ESACB para a determinação da dureza total é baseado numa titulação volumétrica complexométrica com o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Esta titulação baseia-se no facto do EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ) ser um ácido que atua como ligante hexadentado, isto é, pode complexar os iões metálicos responsáveis pela dureza através de seis posições de coordenação (Mendes e Santos Oliveira, 2004). O EDTA liga-se ao ião metálico através de várias ligações covalentes, “aprisionando-o” no seu interior e formando uma estrutura com grande estabilidade. Nesta reação o EDTA reage com os iões metálicos numa estequiometria 1:1 (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

Para avaliar o ponto final da titulação utiliza-se o indicador Negro de Eriocrómio T ( $C_2O_4H_{12}N_3O_7SNa$ ) que se caracteriza pela sua cor azul em soluções puras, no entanto, numa água dura com pH próximo de 10, este reagente vai-se combinar com os catiões metálicos bivalentes (cálcio e magnésio, principalmente) formando um complexo com fraca estabilidade e de cor púrpura (APHA-AWWA-WEF, 2005). Como em química sabemos que as reações ocorrem no sentido de se obterem compostos cujas ligações têm uma maior estabilidade, ao fazermos a titulação com EDTA, os complexos fracos de Negro de Eriocrómio T são destruídos e os catiões bivalentes metálicos presentes na solução reagem com o EDTA, formando complexos mais estáveis (APHA-AWWA-WEF, 2005). Quando todos os complexos dos iões metálicos bivalentes com o Negro de Eriocrómio T são destruídos, a solução adquire novamente a cor azul característica do indicador, indicando o ponto final da titulação.

#### **Técnica analítica**

##### **Reagentes**

- a) *Solução padrão de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) 0,02N*

Secar carbonato de cálcio *p.a.* a 105 °C. Pesar rigorosamente 0,1000 g de carbonato de cálcio anidro (seco) num pesa filtros e transferir para um balão volumétrico de 100 mL com 50 mL de água e adicionar gota-a-gota 2,5 mL de solução de HCl 1 mol/L. Deixar arrefecer e perfazer o volume até 100 mL com água destilada.

- b) *Solução de HCl aproximadamente 1 mol/L (na hotte)*

Medir cerca de 2,0 mL de HCl concentrado (37% -  $d=1.19$  g/mL) para um balão volumétrico de 25 mL, contendo cerca de 15 mL de água destilada, deixar arrefecer. Perfazer o volume a 25 mL com água destilada.

- c) *Hidróxido de sódio, NaOH 0,1N*  
 d) *Solução tampão de amónia/cloreto de amónia (pH=10)*

Num balão volumétrico de 50 mL dissolver 3,5 g de cloreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em 28,5 mL de solução concentrada de hidróxido de amónio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e diluir até à marca com água destilada. Esta solução tem a validade de um mês e deve ser guardada num frasco de material plástico, bem rolhado a fim de impedir quer a libertação de amoníaco, quer a fixação de dióxido de carbono do ar.

- e) *Solução Padrão de EDTA 0,02N:*

Dissolver 1,000 g de etilenodiaminotetracético de dissódico dihidratado (também chamado sal dissódico de ácido etilenodiaminotetracético-EDTA) em água destilada num balão volumétrico de 250 mL e perfazer o volume. Esta solução deve preferencialmente ser armazenada em frasco plástico. A partir da massa pesada, calcula-se a concentração exata da solução de EDTA em mol/L, considerando a massa molar do EDTA = 372,24 g/mol. Neste caso há cerca de 0,01 mol/L.

- f) *Solução do indicador Negro de Eriocrómio T ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$ )*

Triturar 0,125 g de Negro de Eriocrómio T e 25 g de cloreto de sódio (NaCl);

### **Técnica analítica**

#### **Padronização da solução de EDTA 0,01 mol/L (0,02N):**

- Medir 25 mL da solução padrão de carbonato de cálcio e transferir para um copo de precipitação ou erlenmeyer de boca larga de 250 mL;
- Adicionar 25 mL de água destilada e 1 mL da solução tampão;
- Adicionar 6 gotas de negro de eriocrómio T e agitar até dissolução do indicador;
- Titular com a solução de EDTA 0,01 mol/L até viragem da cor de púrpura para azul. Fazer em duplicado este procedimento e registar o volume médio de titulante gasto ( $V_t$ ).
- Determina-se o fator de correção ( $F_c$ ) da concentração do EDTA de acordo com a seguinte expressão:

$$F_c = V/V_t$$

Onde:

V corresponde ao volume de solução  $\text{CaCO}_3$  utilizado na padronização do EDTA (= 25 mL);  
 $V_t$  volume médio de titulante (EDTA) gasto considerando os valores obtidos nos duplicados.

#### **Determinação da dureza total nas amostras:**

- Pipetar 100 mL da água a ser analisada ( $V_a$ , em mL) para um erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar entre 4 mL de solução tampão  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ;
- Adicionar 6 gotas de solução de negro de eriocrómio T;

- Titular, em agitação constante, com solução de EDTA 0,01M (0,02N) até viragem de cor púrpura a azul;
- Registrar volume titulante gasto na amostra ( $V_t$ , em mL).
- Todas as amostras são feitas em duplicado;
- Paralelamente faz-se um ensaio branco, substituindo o volume de amostra por igual volume de água destilada. O volume de titulante gasto no ensaio em branco é  $V_b$ , em mL;

O resultado final deve ser a média obtida para os dois ensaios em duplicado e deve vir expresso em mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{Dureza total (mg/L CaCO}_3) = [(N_{\text{EDTA}} \times F_c \times (V_t - V_b) \times 50) / V_a] \times 1000$$

1000 - Fator de conversão de 50 g a miligramas.

### 3.5. Determinação dos Cloretos

Os cloretos são dos sais mais abundantes na natureza, particularmente na água do mar. A concentração de cloretos na água é variável consoante os solos e estratos rochosos (por exemplo, dissolução de depósitos de sal-gema) com que a água entra em contacto, mas a sua presença pode também ser influenciada pela descarga de efluentes domésticos (o Homem excreta cerca de 15 g de NaCl por dia) e/ou industriais e pela eventual intrusão salina nas toalhas freáticas em regiões do litoral (Brandão, 2015). Assim, em geral, os teores em cloretos tendem a ser menores nas zonas altas e de montanha e mais elevados em zonas baixas e nas águas subterrâneas (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

Os teores de cloretos em águas doces superficiais é, normalmente, <50 mg/L, enquanto no caso das águas subterrâneas, esses teores são variáveis e dependentes dos estratos rochosos que atravessam. Os cloretos mais comuns são os sais de cloreto de sódio, de potássio e de cálcio (Alves, 2010).

Do ponto vista sanitário, verifica-se que alguns cloretos alcalino-terrosos têm um efeito laxante quando em concentrações elevadas na água para consumo humano, verificando-se também que doentes renais ou com problemas cardiovasculares são sensíveis mesmo a teores moderados de cloretos (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Por outro lado, águas ricas em cloretos podem também ter um sabor desagradável a água salgada, embora este sabor salgado seja variável e dependente dos cloretos presentes. Assim, verifica-se que algumas águas contendo 250 mg/L  $\text{Cl}^-$  podem ter um sabor salgado detetável se o catião for o sódio, mas esse sabor estar ausente em águas com 1000 mg/L  $\text{Cl}^-$ , quando os catiões ligados ao cloreto são predominantemente o cálcio e o magnésio (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Outro dos problemas associados a teores elevados de cloretos é o facto de serem corrosivos para muitos metais e ligas metálicas que constituem as tubagens.

Para além da água de consumo humano, a presença de cloretos nas águas pode condicionar outros usos da água como é o caso das indústrias agroalimentares (indústria de cervejas, lacticínios, conservas, bebidas gasosas, etc.) ou da produção de pasta de papel onde se pode verificar inclusive um maior grau de exigência em relação a este parâmetro do que para a água de consumo humano (Brito *et al.*, 2014).

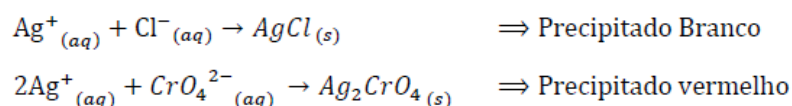
Relativamente ao teor de cloretos, no controlo de qualidade das águas interessa mais saber se este valor se mantém constante ao longo do tempo, do que o seu valor real. De facto, qualquer aumento nesse teor poderá estar relacionada com um episódio de poluição e

qualquer diminuição poderá indicar a existência de infiltrações que poderão ser perigosas. No que se refere à água de abastecimento público, a legislação em vigor (DL n.º 152/2017 de 7 dezembro) define como valor paramétrico para os cloretos 250 mg/L.

### 3.5.1. Procedimento experimental

Este parâmetro não necessita de preservação especial da amostra desde a recolha da mesma até à sua análise que deve, contudo, ser realizada até ao máximo de 28 dias.

Encontram-se disponíveis vários métodos para a análise de cloretos em águas, consoante os meios disponíveis, a precisão pretendida, e as características da água. Entre os métodos recomendados, o argentométrico também chamado de método de Mohr, utilizado no LAAR da ESACB, é um dos métodos de referência. Trata-se de um método baseado numa determinação volumétrica de precipitação, em que se utiliza o nitrato prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como titulante, o qual reage primeiramente com os iões cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) presentes na amostra, resultando na formação de um precipitado branco de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ). Esta titulação é feita utilizando como indicador uma solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Quando o ião cloreto tiver sido completamente consumido, a adição de um excesso de titulante terá como consequência a reação dos iões prata com o ião cromato presente na solução, formando um precipitado vermelho-acastanhado de cromato de prata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). As equações que representam a sequência de reações são as seguintes:



A precipitação do sal de cromato de prata, dada a sua maior solubilidade, só ocorre após o consumo do ião cloreto, o que permite a sua utilização como indicador, mas só se verifica quando a sua solubilidade for atingida, o que obriga à adição de um ligeiro excesso de nitrato de prata, introduzindo um erro na titulação que é desprezável, mas pode minimizar-se pela realização de um ensaio em branco. Neste processo é importante que o pH da solução se mantenha entre 7,0 e 10, a fim de evitar reações secundárias. O acerto do pH deverá fazer-se mediante a adição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou hidróxido sódio ( $\text{NaOH}$ ).

#### **Técnica analítica**

##### **Reagentes:**

- a) *Solução padrão de cloreto de sódio (NaCl) 0,0141M (0,0141N)*

Dissolver 824,0 mg NaCl, seco em estufa, por 2 horas, e diluir a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.

- b) *Solução de nitrato de prata 0,01N*

Dissolver 2,395g de  $\text{AgNO}_3$  em água destilada e diluir para 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.

- c) *Solução de Cromato de Potássio 5%*

Pesar 50 g de cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) em água desionizada. Adicionar uma solução de nitrato de prata até se formar um precipitado vermelho. Deixar repousar 12 horas e em seguida filtrar. Perfazer até um volume de 1000 ml com água desionizada.

**Padronização da solução de nitrato de prata com a solução padrão da solução de NaCl:**

- Pipetar 10 mL de solução padrão de NaCl, para um Erlenmeyer de 250 mL e verificar o pH, se o pH for <7,0 ou >10 corrigir com ácido sulfúrico ou hidróxido sódico até um pH de cerca 7,5 a 8,0, já que este método de doseamento do ião Cl<sup>-</sup> só é aplicável às titulações em meio neutro ou fracamente alcalino;
- Adicionar 2 mL de solução de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) a 5%;
- Titular com a solução de AgNO<sub>3</sub> agitando constantemente até que se forme o precipitado de cor vermelho-acastanhado de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Registrar o volume titulante gasto (V<sub>t</sub>);
- Efetuar um ensaio em branco, usando 10 mL de água destilada em vez de NaCl e proceder da mesma forma.

Fazer pelo menos em duplicado este ensaio e determinar o fator correção (F<sub>c</sub>):

$$F_c = \text{Volume solução de NaCl utilizada} / V_t^* - V_b$$

Onde:

\*V<sub>t</sub> = média do V<sub>t</sub> gasto nos duplicados;

V<sub>b</sub> – Volume de titulante gasto no ensaio em branco.

**Determinação dos cloretos em amostras:**

- Medir 100 mL de amostra (V<sub>a</sub>) para um erlenmeyer de 250 mL e verificar o seu pH e se necessário ajustar para valores de 7,5 a 8,0;
- Adicionar 2 mL de solução de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a 5%;
- Titular com a solução de AgNO<sub>3</sub>, até obtenção de coloração vermelha-acastanhado persistente à agitação;
- Efetuar um ensaio a branco, usando como titulado 100 mL de água destilada.

*Nota:* Se houver interferência de sulfuretos ou sulfatos, adiciona-se 1 mL de solução H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e agita-se durante 1 minuto.

**Cálculos:**

$$[\text{Cl}^-] \text{ em mg/L} = [V \text{ (mL)} \times N \times f_c \times 35.5 \text{ g/V}_a] \times 1000$$

Onde:

V, corresponde à diferença entre o volume de titulante gasto com a amostra (V<sub>A</sub>) e o volume de titulante gasto com o branco (V<sub>B</sub>);

V<sub>a</sub> corresponde ao volume de amostra utilizado;

N é igual à normalidade da solução de nitrato prata (0,0141N);

35,5 Corresponde à massa atômica do ião cloreto.

### 3.6. Determinação dos Sulfatos

O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si (sulfureto, enxofre elementar, sulfito e sulfato:  $S^{2-} \leftrightarrow S^0 \leftrightarrow SO_3^{2-} \leftrightarrow SO_4^{2-}$ ).

O sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) é um dos aniões mais abundantes na natureza e pode estar presente nas águas subterrâneas através da dissolução de rochas com as quais a água entra em contacto, como a sal-gema ( $CaSO_4$ ) e o sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), e pela oxidação de sulfuretos ( $S^{2-}$ ), como por exemplo o sulfureto de ferro. O enxofre é essencial à vida, mas raramente está nos organismos vivos em déficit (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Nas águas superficiais, a descarga de efluentes industriais, especialmente como os provenientes das indústrias de curtumes, têxteis e produção de pasta de papel podem também constituir uma fonte importante de sulfatos (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

No caso das águas de abastecimento público, uma fonte importante de sulfatos está associada a um dos tratamentos a que a água pode ser sujeita nas estações de Tratamento de Águas (ETA's) e que se designa como coagulação/floculação, em que pode ser adicionado sulfato de alumínio ou de ferro às águas brutas a serem tratadas. De acordo com Mendes e Santos Oliveira (2004) nas águas naturais a concentração em sulfatos normalmente varia entre 30 a 300 mg/L e os principais catiões associados ao ião enxofre são normalmente o cálcio, o magnésio e sódio.

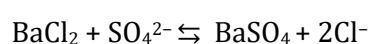
Teores de sulfatos acima de 300 mg/L podem induzir a corrosão na rede de distribuição de água e podem ainda estar na origem da formação de depósitos em caldeiras e permutadores de calor (Brito *et al.*, 2014). Teores superiores a 100 mg/L podem estar na origem da formação de ácido sulfídrico, por redução dos sulfatos, quando em condições de anaerobiose (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Em termos de água para consumo humano, o limiar de sabor é variável com os catiões associados ao enxofre, verificando-se que é da ordem de 200 mg/L para o sulfato de cálcio e de 400 a 600 mg/L para o sulfato de manganês.

Em termos de saúde pública, os iões sulfato são de reduzida toxicidade, embora possam provocar ação purgativa ligeira em adultos para uma dose de 1-2 mg/L (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Contudo, crianças e bebés podem ter diarreias e complicações gastrointestinais com doses mais reduzidas. Atualmente, seguindo a recomendação comunitária, o DL 152/2017 de 7 de dezembro, indica 250 mg/L como valor paramétrico.

#### 3.6.1. Procedimento experimental

Para a determinação dos sulfatos em amostras de água há várias metodologias disponíveis, sendo importante que a amostra seja mantida refrigerada para reduzir a possibilidade de microrganismos realizarem a redução de sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) a enxofre elementar ( $S^{2-}$ ) (Rodier *et al.*, 2009; APHA-AWWA-WEF, 2005).

O **método gravimétrico** constitui um dos métodos de referência, sendo aconselhado para amostras cuja concentração em sulfatos esperada está acima de 10 mg/L. Neste método é adicionado cloreto de bário e os iões sulfatos são precipitados como sulfato de bário segundo a seguinte reação:



O precipitado é filtrado, lavado, seco e pesado (Rodier, 2009). Este é o método implementado atualmente no LAAR da ESACB.

### **Técnica analítica**

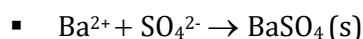
#### **Reagentes:**

- a) *Ácido clorídrico 10%;*
- b) *Solução de cloreto de bário (100 g BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O/L);*

### **Determinação dos sulfatos em amostras de água:**

Fase 1: Precipitação do Sulfato sob a forma de Sulfato de Bário (BaSO<sub>4</sub>):

- Homogeneizar a amostra;
- Pipetar 250 mL de amostra;
- Para evitar que, durante o aquecimento, ocorra a precipitação de BaCO<sub>3</sub> (s), acidificar a amostra juntando 5 mL de ácido clorídrico (HCl) a 10% (**verificar o pH:** deverá estar entre 4,5 e 5,0) e aquecer até à ebulição, manter em agitação com ajuda de um agitador magnético;
- Após iniciado o processo de ebulição, adicionar lentamente (gota a gota) 20 mL de solução de cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>). Se não notar a formação de um precipitado adicione mais até 5 mL de cloreto de bário. Este processo deverá decorrer durante cerca de 10 minutos. A solução deverá ser mantida em agitação constante e a solução aquecida, mas sem deixar que a solução entre em ebulição vigorosa. Durante este processo, o ião bário combina-se com o sulfato para formar um composto pouco solúvel na água – o sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) (a solução apresentará, na presença de sulfatos, uma suspensão turva):



Deixar o precipitado repousar durante, pelo menos, 24 h.

Fase 2: Filtração e pesagem:

- Tarar um cadinho com papel filtro (P1) e colocar o papel de filtro no sistema de filtração com vácuo. Filtrar a suspensão. Arrastar todo o precipitado que se tenha formado no copo lavando com água destilada quente;
- Transferir com uma pinça o filtro para o cadinho e secar numa estufa a 105 °C até peso constante (24 horas);
- Arrefecer num exsiccador e voltar a pesar (P2).

Todas as amostras deverão ser feitas em duplicado.

### **Cálculos:**

Concentração de Sulfatos (mg SO<sub>4</sub>/L) = [mg BaSO<sub>4</sub> (= P2(em mg) -P1 (em mg)) x 0,4115]/ Vol. Amostra (mL) x 0,001) = [mg BaSO<sub>4</sub> (= P2 ( em mg) - P1 (em mg)) x 411,5]/ Vol. Amostra (mL)

### 3.7. Determinação da oxidabilidade ao Permanganato de Potássio (KMnO<sub>4</sub>) ou Índice de Permanganato

A oxidabilidade, também chamada de índice de permanganato, constitui um parâmetro químico de análise de águas que permite avaliar os níveis de matéria orgânica (tais como proteínas, gorduras, açúcares, entre outros) presentes numa amostra e corresponde à quantidade de oxigénio quimicamente equivalente à quantidade de permanganato de potássio, utilizado como agente oxidante, gasto na oxidação dessa matéria orgânica, em condições ácidas e através de aquecimento (Alves, 2010).

Embora não se possa afirmar que permite determinar toda a matéria orgânica, dado que podem estar presentes compostos orgânicos que podem ser apenas parcialmente oxidados e compostos orgânicos que volatilizam antes da adição do permanganato (Mendes e Santos Oliveira, 2004), este parâmetro permite uma estimativa indireta do teor de matéria orgânica presente numa amostra de água, na medida em que durante o ensaio o que se mede é a quantidade de oxigénio consumido na reação de oxidação da matéria orgânica. Por outro lado, a presença na amostra de compostos químicos inorgânicos que também podem ser oxidados nas condições do ensaio, tais como o ferro, manganês, nitritos, sulfuretos, constituem uma interferência nesta determinação, podendo contribuir para majorar o valor do resultado final (APHA-AWWA-WEF, 2005).

A oxidabilidade é um parâmetro químico utilizado maioritariamente na avaliação de amostras de água cujos níveis de matéria orgânica se espera que não sejam muito elevados e, por isso, é o método de referência para controlar a presença de compostos orgânicos oxidáveis em águas para consumo humano, constituindo-se como um parâmetro indicador que é utilizado para efeitos de vigilância da qualidade da água nos sistemas de abastecimento. Para amostras de águas onde os níveis de matéria orgânica são mais elevados (por exemplo, águas superficiais e águas residuais), existem outros métodos mais adequados para a determinação da matéria orgânica tais como a carência química e bioquímica de oxigénio, os quais não foram objeto de análise no presente estágio (Brito *et al.*, 2014).

A presença destes compostos em águas de consumo humano pode não significar um perigo direto para a saúde pública, embora, dependendo do tipo de compostos orgânicos presentes na água, poderão existir efeitos indiretos na saúde, designadamente os associados à formação de compostos organoclorados resultantes da desinfecção da água por compostos de cloro (Mendes e Santos Oliveira, 2004). Por outro lado, um aumento da oxidabilidade na água poderá constituir também um alerta para uma possível contaminação de origem microbiológica e/ou química, e essa sim, poderá ser prejudicial à saúde do Homem (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

De acordo com o Decreto-lei nº 152/2017 de 7 de dezembro que, como já referimos estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, o valor paramétrico (valor máximo fixado) para a oxidabilidade em águas que se destinam ao consumo humano é de 5 mg O<sub>2</sub>/L.

### 3.7.1. Procedimento experimental

No LAAR da ESACB, a determinação da oxidabilidade é realizada segundo a norma NP-731 1969, que recomenda a determinação da matéria orgânica nas águas de consumo humano através de digestão ácida, na presença do permanganato de potássio e por titulação volumétrica.

Em análises químicas a titulação volumétrica envolve a medição do volume de reagente gasto na reação com o analito em estudo, neste caso com a matéria orgânica presente na amostra, utilizando-se um indicador que é um composto em que uma das suas propriedades físicas, neste caso a cor, se altera repentinamente quando a titulação está completa. O ponto de equivalência é alcançado quando a quantidade de titulante adicionada é exatamente a necessária para a reação estequiométrica com o analito a determinar (APHA-AWWA-WEF, 2005). Na prática, nesta titulação mede-se o volume do titulante de concentração conhecida, contido numa bureta, necessário para reagir com o analito presente na solução titulada que está no interior do erlenmeyer.

A oxidabilidade é determinada por digestão da matéria orgânica por uma solução de permanganato de potássio, em meio ácido e em ebulição cerca de 10 minutos. Quando o permanganato de potássio é adicionado à amostra, a matéria orgânica nela presente é oxidada pelo ião permanganato ( $MnO_4^-$ ) (que apresenta em solução aquosa cor de rosa), o qual durante a reação é reduzido a ião manganês ( $Mn^{2+}$ ). Caso a cor rosa, característica deste ião, não se mantenha durante o aquecimento, significa que existe ainda mais matéria orgânica na amostra e, portanto, deve ser adicionado um novo volume da solução de permanganato até a cor rosa persistir. A persistência desta coloração findo o processo de aquecimento, permite concluir que a matéria orgânica existente reagiu toda e que existe ainda permanganato de potássio em excesso. A esta quantidade em excesso, é adicionado ácido oxálico, em excesso, até descoloração total da mistura, que é posteriormente titulada também com permanganato de potássio até se obter uma leve coloração rósea.

#### **Técnica analítica**

##### **Reagentes:**

a) *Solução diluída de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1:3*

Para a criação das condições ácidas, utiliza-se uma solução de  $H_2SO_4$  numa proporção de 1:3. Esta solução é preparada adicionando com precaução 500 mL de  $H_2SO_4$  concentrado ( $d=1,84$ ) a 1500 mL de água destilada.

b) *Solução de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) 0,002M (0,01N)*

A solução de permanganato de potássio a 0,01N, prepara-se pela dissolução de 0,35g de permanganato de potássio num balão de diluição com capacidade de 1000 mL, perfazendo-se o volume com água destilada. O título desta solução deve ser verificado diariamente.

c) *Solução de ácido oxálico 0,005M (0,01N)*

Dissolver 0,6303 g de ácido oxálico cristalizado em 50 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, Deixa-se arrefecer e perfaz-se um volume total de solução de 1000 mL com água destilada.

d) *Solução Padrão de Resorcinol ( $C_6H_6O_2$ ) 0,5 g/L*

Dissolver 0,25g de Resorcinol para um volume final de 500 mL de água destilada, em balão volumétrico.

Determinação do título ou padronização da solução de permanganato de potássio 0,01N:

- Mede-se, com uma pipeta aferida, 10 mL de solução de ácido oxálico para um erlenmeyer;
- Titula-se com a solução de permanganato de potássio 0,01N até observação de leve cor rosa, persistente durante pelo menos 30 segundos.
- Anota-se o volume da solução de permanganato gasto nesta titulação ( $V_t$ ). O valor de solução de permanganato de potássio que deve ser gasto nesta titulação para ser aceite é de cerca de **10 mL** (APHA-AWWA-WEF, 2005).

Determinação da oxidabilidade de uma amostra:

- De forma a homogeneizar a amostra, esta deve ser agitada imediatamente antes da sua utilização. Caso apresentem turvação, as amostras devem ser filtradas ou decantadas;
- Mede-se 100 mL ( $V_a$ ) de amostra para um erlenmeyer de 250 mL;
- Coloca-se uma barra magnética para garantir uma agitação homogénea;
- Adicionam-se 10 mL de solução de  $H_2SO_4$  1:3;
- Adiciona-se o volume  $V_2$  da solução de permanganato potássio gasto na titulação de 10 mL de solução de ácido oxálico. O conteúdo do erlenmeyer deve manter a cor rósea durante o aquecimento e os 10 minutos de ebulição. Se a cor desaparecer, junta-se outro volume  $V_2$  da solução de permanganato de potássio até que a cor permaneça. Anota-se o número total de volumes  $V_2$  adicionados de solução de permanganato de potássio. Aquece-se numa placa de aquecimento até à ebulição que se mantém durante 10 minutos, agitando o conteúdo do erlenmeyer com uma vareta.
- Retira-se da placa de aquecimento e deixa-se arrefecer;
- Adiciona-se com pipeta aferida, 10 mL de solução de ácido oxálico agitando ao mesmo tempo até o conteúdo do erlenmeyer ficar incolor.
- Titula-se com a solução de permanganato de potássio até que se obtenha a coloração rósea persistente ( $V_A$ ).

Preparação do ensaio em branco:

- ☞ Prepara-se um branco em que se coloca 100 mL de água ultrapura em vez da amostra, e a seguir procede-se da mesma forma que para a amostra;
- ☞ O volume de permanganato gasto na titulação do ensaio é o  $V_B$ . O volume de titulante gasto terá que estar dentro do limite de aceitação, o qual significa que o  $V_B$  não pode ser um superior a 0,3 mL.

*Cálculos:*

A oxidabilidade (ou índice de Permanganato de potássio) é dada pela seguinte expressão:

$$\text{Oxidabilidade ao permanganato mg } O_2/L = (V_A - V_B) / V_a \times (10 / V_t) \times 0,001L \times 8\,000$$

Onde:

$V_A$  - Volume (mL) de solução de permanganato de potássio gasto na titulação da amostra;

$V_B$  – Volume (mL) de solução de permanganato de potássio gasto na titulação do ensaio em branco;

$V_a$  – Volume de amostra

$V_t$  – Volume (mL) de solução de permanganato de potássio gasto na determinação do título.

8 000 – Representa o equivalente em oxigénio em mg;

O limite de quantificação do método é de 1,0 mg/L, pelo que se o valor de oxidabilidade calculado for inferior a este valor, deve-se exprimir-se o resultado como <1,0 mg O<sub>2</sub>/L (APHA-AWWA-WEF, 2005). Todas as amostras são realizadas em duplicado.

Através da pesquisa bibliográfica que efetuámos, verificámos que para um controlo interno mais apertado poderá utilizar-se uma solução de Resorcinol como padrão, sabendo-se que os resultados esperados (critérios de verificação) em termos de índice de KMnO<sub>4</sub> (mg/L O<sub>2</sub>) de uma solução de Resorcinol de 1,0 mg/L é de 1,63 a 2,04±0,06 a 0,20 mg/L O<sub>2</sub> e no caso de uma solução de 10 mg/L é de 16,3 a 20,4±0,6 a 2,0 mg/L O<sub>2</sub> (APHA-AWWA-WEF, 2005, Rodier, 2009). Este controlo ainda não constitui prática habitual no LAAR da ESACB.

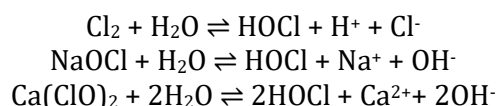
### 3.8. Determinação do Cloro Residual

Para garantir a saúde e o bem-estar dos seres humanos um dos fatores essenciais é o acesso à água potável, a qual segundo o DL n.º 152/2017 de 7 de dezembro, pode ser definida como a água que pode ser consumida pelo Homem sem colocar riscos de contaminação por agentes químicos e/ou biológicos a curto e longo prazo para a saúde pública. De forma a garantir a qualidade bacteriológica da água de consumo, desde o início do séc. XX que o Homem implementou o chamado tratamento por cloragem da água, com o objetivo de garantir a sua desinfeção e, assim, diminuir a incidência de doenças por veiculação hídrica (Mendes e Santos Oliveira, 2004).

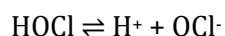
A desinfeção da água tem como objetivo a destruição e inativação dos microrganismos patogénicos nela existente e, ainda, prevenir o seu crescimento ao longo do sistema de distribuição até à casa do consumidor, criando assim a chamada barreira sanitária. Há vários meios de desinfeção da água quer de natureza física quer química, mas os compostos de cloro continuam a ser os mais utilizados devido ao facto de serem os únicos que criam essa barreira sanitária. Para tal é necessário garantir a manutenção dum teor residual livre de cloro na água tratada (Brito *et al.*, 2014).

Na desinfeção por cloragem recorre-se principalmente à utilização de cloro gasoso (Cl<sub>2</sub>), hipoclorito de sódio (NaClO) e hipoclorito de cálcio (Ca (ClO)<sub>2</sub>), dependendo a escolha do volume de água a tratar e das condições existentes no local, verificando-se que normalmente se utiliza o cloro gasoso quando se trata de grandes instalações, devido a ser economicamente mais rentável, o hipoclorito de sódio, utilizado sob a forma líquida, quando se tratam de instalações de pequenas dimensões, devido a ser de mais simples utilização, e o hipoclorito de cálcio, utilizado sob a forma sólida, é o menos utilizado, recorrendo-se ao seu uso, principalmente, quando no local não existe eletricidade (Brito *et al.*, 2014).

A ação antimicrobiana dos compostos de cloro é devida sobretudo à formação do ácido hipocloroso (HOCl) após a sua reação com a água como mostram as reações seguintes:



O ácido hipocloroso formado em qualquer das situações, dissocia-se posteriormente em íão hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) de acordo com a seguinte reação:



O ácido hipocloroso é um desinfetante mais poderoso que o íão hipoclorito, para as mesmas condições de tempo de contacto e dosagem e a soma das concentrações destes dois compostos é designada como cloro residual livre. Para garantir que a maioria do cloro residual livre está na forma de ácido hipocloroso é crucial o controlo do pH da água de abastecimento público, verificando-se que para valores de pH <7,5 predomina o ácido hipocloroso (Alves, 2010). O cloro combinado é resultante da combinação do desinfetante com compostos azotados, formando compostos designados de cloraminas (monocloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dicloraminas ( $\text{NHCl}_2$ ) e tricloramina ( $\text{NCl}_3$ )), as quais são responsáveis pelas irritações (olhos, pele e vias respiratórias) dos banhistas e pelo cheiro intenso a cloro por vezes observado em piscinas cobertas desinfetadas também com compostos de cloro. A soma destes dois tipos de cloro chamamos cloro total.

Assim, a presença de cloro residual livre dentro de valores recomendados (0,2 a 0,5 mg/L), na água tratada e na rede de distribuição dessa água, é um requisito essencial para assegurar a qualidade microbiológica de água, sendo importante monitorizar esse valor ao longo de todo o sistema de distribuição.

### 3.8.1. Procedimento experimental

Para o controlo operacional do cloro residual livre na água de abastecimento recorre-se principalmente a equipamentos portáteis e a equipamentos em contínuo, vulgarmente designados por *online*, que utilizam métodos reconhecidos internacionalmente (Brito *et al.*, 2014).

No LAAR da ESACB o método de bancada implementado é o método analítico por titulação sulfato ferroso amoniacal (SFA) e em que é utilizado o sulfato de N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) como indicador. Neste método o cloro residual livre existente na amostra reage instantaneamente com o indicador DPD e produz uma cor rósea. Procedem-se então rapidamente à titulação com SFA até desaparecimento da cor (APHA-AWWA-WEF, 2005). Este método é aplicável a águas de consumo e a amostras cuja concentração mínima detetável teórica seja de 0.018 mg/L. O manganês no estado oxidado é normalmente a interferência mais significativa quando se utiliza este método, podendo também o cobre, o cromato e o sulfato ter alguma interferência.

#### **Técnica analítica**

##### **Reagentes:**

##### *a) Solução indicadora de DPD (N,N-dietil-p-fenilenediamina)*

Dissolver 1g de oxalato de DPD ou 1.5g de sulfato de DPD pentahidratado ou 1.1g de sulfato de DPD anidro, em água destilada contendo 8 mL de ácido sulfúrico 1+3 e 200 mg de EDTA dissódico. Completar o volume a 1000 mL. Armazenar em garrafa de vidro escura ao

abrigo da luz. Rejeitar esta solução quando se observar descoloração. A absorvância desta solução deve ser periodicamente observada a 515 nm e rejeitada quando se verificar que supera 0.002/cm (oxalato é tóxico).

*b) Solução Tampão Fosfato*

Dissolver 24 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e 46 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ambos anidros, em água destilada. Juntar a 100 mL de água destilada que deve conter 800 mg de sal dissódico de etileno diaminotetracético (EDTA). Diluir a 1000 mL com água destilada e opcionalmente juntar 20mg  $\text{HgCl}_2$  ou duas gotas de tolueno para prevenir o crescimento de húmus. As interferências provenientes de reagentes contendo iodeto em quantidades vegetais pode ser obviado mediante a adição de 20 mg  $\text{HgCl}_2$  à solução ( $\text{HgCl}_2$  é tóxico).

*c) Solução titulante SFA (Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal)*

Dissolver 1.106 g de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em água destilada fervida, contendo 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1+3 e perfazer a 1000 mL com água destilada fervida e arrefecida. Esta solução tem uma validade de um mês.

*d) Solução de arsenito de sódio (utilizado para eliminar interferências de Mn).*

Dissolver 5.0g de  $\text{NaAsO}_2$  em água destilada e diluir a 1000 mL (produto tóxico).

Determinação do cloro residual livre em amostras:

- Medir 5 mL de solução tampão fosfato para um erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar 5 mL de solução indicadora de DPD;
- Adicionar 100 mL da amostra (caso a concentração na amostra seja previsivelmente superior a 0.5 mg/L, deve ser diluída).
- Por fim, se houver desenvolvimento de cor, titula-se rapidamente com a solução de sulfato ferroso amoniacal até desaparecer a cor rosa.

Para 100 ml de amostra, 1 ml de solução de FAS corresponde a 1mg de cloro residual por litro.

## 4. Considerações finais

Nas últimas décadas deixou de se encarar a água apenas como um bem essencial, passando a ser considerada como um produto alimentar de excelência. O valor da água obriga a uma atenção redobrada sobre o modo de funcionamento de todo o sistema de abastecimento, com especial ênfase para a rede de distribuição. Desta forma, produzir água com a qualidade e ser capaz de cumprir a legislação em vigor, é um desafio enorme para todas as entidades gestoras.

Uma monitorização e um controlo das atividades efetuadas num sistema de abastecimento de água, vão contribuir para a proteção da saúde pública, proporcionando uma melhoria da qualidade e quantidade da água distribuída, um maior controlo com os custos inerentes ao processo, resultando numa melhoria global da continuidade de todo o sistema de abastecimento. Assegurar padrões de qualidade nas infraestruturas de apoio a este abastecimento é essencial para o bom funcionamento de todos os processos.

Ao longo da redação deste relatório, verifiquei que o facto de não ter realizado o estágio curricular, devido à situação pandémica que atravessamos neste momento, não possibilitou o enriquecimento do meu conhecimento prático acerca deste tema, nem desenvolver uma atitude de trabalho sistemático. A realização do estágio no LAAR da ESACB ter-me-ia permitido uma integração nas diferentes atividades do laboratório, nomeadamente nas atividades de documentação, gestão de amostras e do equipamento, preparação de reagentes e de registo e interpretação de resultados e, sobretudo, ter-me-ia também permitido desenvolver a prática laboratorial e trabalhar com equipamentos com os quais não contactámos durante as aulas, podendo assim aplicar os conhecimentos teórico-práticos adquiridos ao longo do curso. Tudo isso teria contribuído para a minha valorização pessoal e para me tornar numa profissional melhor preparada para responder às exigências diárias de um laboratório de análises águas.

Apesar das dificuldades sentidas o trabalho foi muito aliciante e os resultados de aprendizagem foram muito importantes para o meu desenvolvimento profissional.

Porém, apesar das dificuldades referidas, a pesquisa e a elaboração do presente relatório, possibilitou também um aprofundamento dos conhecimentos teóricos acerca da legislação em vigor, dos processos de análise e controlo de qualidade, dos cuidados a ter em laboratório aquando da análise das águas, dos procedimentos experimentais e das técnicas a utilizar, bem como dos mecanismos inerentes ao controlo da qualidade da água que é distribuída num sistema público de abastecimento de água, o que auxiliará em futura aprendizagem prática. Assim, considero que a realização deste projeto, ainda que de forma diferente, também contribuiu para a minha valorização profissional, contribuindo para o desenvolvimento de competências no âmbito da pesquisa bibliográfica e melhorando as minhas capacidades de redação de documentos técnico-científicos.

## 5. Referências bibliográficas

Alves, C. (2010). Tratamento de Águas de Abastecimento. 3ª Edição, Ed. Publindústria, ISBN: 9789728953461.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation (APHA-AWWA-WEF) (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21ª edição, Washington. ISBN: 978-0875530478.

Benoliel, M., Aguiar, A., Paiva, C., Santos, E., Hespanhol, I., Jorge, I., Santos, S. (2009). Livro azul: Água de abastecimento – Conceitos, conselhos e recomendações. Associação Portuguesa de Distribuição Drenagem de Águas (APDA), Lisboa.

Brandão, A. R. B. (2015). Modelos estatísticos para a caracterização e previsão de parâmetros indicadores da qualidade da água: aplicação ao rio Ave. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga. 124 pp.

Brito, A.G., Oliveira, J.M.M., Peixoto, J. M. (2014). Tratamento de Água para Consumo Humano e Uso Industrial - 2ª edição, Ed. Publindústria. ISBN: 9789899889606.

Decreto de lei nº 152/2017, de 7 de dezembro. Diário da República nº 235 - I Série A. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) (2019). Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal. Volume 2 – Controlo da qualidade da água para consumo humano. Disponível em: <http://www.ersar.pt/pt/site-publicacoes/Paginas/edicoes-aneais-do-RASARP.aspx>. [Acedido em 11 de maio de 2020].

Estrela, G. F. (2017). Fontes e Chafarizes. O abastecimento de água nos espaços públicos na Baixa Idade Média portuguesa. Dissertação Mestrado em Arqueologia, Faculdade de Letras, Universidade do Porto, Porto. 336 pp.

Fael, J. (2017). O Futuro dos Serviços Urbanos de Água em Portugal – IV Jornadas de Engenharia Civil – Água Pública, Instituto Politécnico de Setúbal – Escola Superior de Tecnologia do Barreiro, 22 de março.

International Water Association (IWA) (2004). Bonn Charter for Safe Drinking Water. London. Ed. International Water Association, London.

Mendes, B. e Santos Oliveira, J.F., (2004). Qualidade da água para consumo humano. Edições Técnicas, Lidel, Lisboa. ISBN: 9789727572748.

Organização Mundial de Saúde (OMS) (2019). Progress on household drinking water, sanitation and hygiene I 2000-2017. [https://www.paho.org/bra/index.php?option=com\\_content&view=article&id=5458:oms-2-1-bilhoes-de-pessoas-nao-tem-agua-potavel-em-casa-e-mais-do-dobro-nao-dispoem-de-saneamento-seguro&Itemid=839](https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5458:oms-2-1-bilhoes-de-pessoas-nao-tem-agua-potavel-em-casa-e-mais-do-dobro-nao-dispoem-de-saneamento-seguro&Itemid=839) (acedido a 12 de Maio 2020)

Pato, J.H. (2011). História das políticas públicas de abastecimento e saneamento de águas em Portugal. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Lisboa. ISBN: 978-989-8360-30-4.

Pité Madeira, Cândida Maria (2007). Orientações Técnicas Sistemas Particulares de Abastecimento de Águas Destinadas a Consumo Humano. Administração Regional de Saúde de Lisboa e Vale do Tejo, OP, Sub-Região de Saúde de Setúbal. Lisboa.

Relacre (Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal) (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Guia n.º 13, Ed. Relacre, Lisboa. ISBN: 9728574029.

Rodier, J., Merlet, N. e Legube, B. (2009). L'Analyse De L'Eau. 9e Édition, Ed. DUNOD. ISBN: 9782100072460

Vieira, J.M.P. e Morais C.M. (2005). Planos de Segurança da Água para Consumo Humano em Sistemas Públicos de Abastecimento. Guia Técnico nº 7, Instituto Regulador de Águas e Resíduos, Lisboa.

Vieira, J.M.P (2018). Água e Saúde Pública. 1ª edição, Ed. Sílabo, Lisboa. ISBN: 978-9726189695.

World Health Organization (WHO). (2019). Disponível em: <http://www.who.int/newsroom/factsheets/detail/drinking-water> [consultado em 30/06/2020].