



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Sandra Isabel Matias Mendes

**REMOÇÃO DO IÃO MANGANÊS NA ÁGUA BRUTA
A PH ELEVADO**

Estágio Curricular na Águas do Centro Litoral

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de
especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente, orientado pelo
Professor Doutor Artur J. M. Valente e coorientada pela Mestre
Catarina Isabel Cerdeira de Figueiredo e apresentada ao
Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Novembro de 2020



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Sandra Isabel Matias Mendes

**REMOÇÃO DO IÃO MANGANÊS NA ÁGUA
BRUTA A PH ELEVADO**

Estágio Curricular na Águas do Centro Litoral

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de
especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente, orientado
pelo Professor Doutor Artur J. M. Valente e coorientada pela
Mestre Catarina Isabel Cerdeira de Figueiredo e apresentada ao
Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra**

Novembro de 2020

Dedico este trabalho à minha querida Mãe
e ao meu “mais novo” Félix Leitão

Às vezes oiço passar o vento,
E acho que só para ouvir passar o vento vale a pena ter nascido.

“Poemas Inconjuntos” In **Poemas de Alberto Caeiro**

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento de um trabalho de mestrado é uma longa viagem, que inclui inúmeros desafios, tristezas, incertezas, alegrias e muitos percalços, mas apesar do processo solitário a que qualquer investigador está destinado, reuni neste trabalho os vários contributos das inúmeras pessoas, imprescindíveis para encontrar um rumo a cada momento da caminhada.

Trilhar este caminho só foi possível porque tive todo o apoio e incentivo de todos os amigos e colegas da Águas do Centro Litoral, em especial às minhas grandes amigas de laboratório pelo apoio e paciência ao longo de todo este percurso.

Agradeço também a toda a minha família que a cada momento me motivou e ajudou para que fosse possível a concretização deste trabalho de investigação e peço que me perdoem, desde já, as minhas ausências para me dedicar a este projeto.

Quero deixar uma palavra especial ao meu orientador, Professor Doutor Artur Valente, que sempre acreditou em mim, agradeço a orientação exemplar, o elevado e rigoroso nível científico e a grande paciência com que, passo por passo, foi acompanhando todas as etapas inerentes ao trabalho realizado.

Agradeço à minha orientadora da empresa Águas do Centro Litoral, e grande amiga, Eng^a Catarina Figueiredo, que sempre esteve disponível para me ajudar a crescer e inovar durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Por último, ao meu marido, Ricardo Patrilha pelo amor, partilha, companheirismo e apoio incondicional, agradeço a enorme compreensão e sobretudo a resiliência que sempre me ensinou a ter e particularmente porque nunca me deixou desistir nem baixar os braços até que fosse possível a concretização deste trabalho!

A todos os meus sinceros agradecimentos,

ABREVIATURAS

AdCL - Águas do Centro Litoral

DOAA – Departamento de Operação de Águas de Abastecimento

E – Potencial de Eléctrodo

EE - Estação Elevatória

EN - *European Norm*

ETA - Estação de Tratamento de Água

ETAR - Estação de Tratamento de Água Residual

IPAC - Instituto Português de Acreditação

ISO - *International Organization for Standardization*

M – Molar

NaOH - Hidróxido de sódio

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

NP - Norma Portuguesa

NTU - Nephelometric Turbidity Unit

OMS ou *WHO* - Organização Mundial de Saúde ou *World Health Organization*

ONU – Organização das Nações Unidas

PDH1 - Poço de Drenagem Horizontal 1

PDH2 - Poço de Drenagem Horizontal 2

PDH3 - Poço de Drenagem Horizontal 3

SRM - *Standard Reference Materials*

VP - Valor Paramétrico

RESUMO

Água é essencial para a vida. A quantidade de água doce na Terra é limitada e sua qualidade está sob constante pressão. Preservar a qualidade da água doce é importante para o abastecimento de água potável, para a produção de alimentos e também para a utilização recreativa deste recurso. A qualidade da água pode ser comprometida pela presença de agentes infecciosos, produtos químicos tóxicos e riscos radiológicos (World Health Organization, 2018).

A Águas do Centro Litoral, empresa responsável pela captação e tratamento de água e saneamento em alta, preocupada em encontrar soluções tecnologicamente e quimicamente diferentes para os seus problemas, colocou para este trabalho o desafio de estudar a possibilidade de remoção do excesso do ião manganês em uma das suas captações - Poço de Drenos Horizontais 3 (PDH3), localizado no complexo da Boavista (Coimbra), garantindo o aproveitamento de infraestruturas existentes e a gestão adequada dos recursos hídricos, garantindo-se as condições de sustentabilidade para a empresa.

Com vista à remoção do ião manganês, este trabalho teve como objetivo verificar a possibilidade de utilização de hidróxido de sódio (NaOH), uma base forte, para subida de pH da água de forma a possibilitar a posterior precipitação do ião manganês; determinar o pH ótimo a partir do qual o ião manganês precipita; determinar o tempo de contacto necessário para que ocorra a precipitação e também prever quais as interferências que esta alteração terá nas características físico-químicas e sensoriais da água de abastecimento às populações.

No primeiro conjunto de ensaios, elevou-se o pH da água em estudo com volumes definidos de NaOH e foram efetuados ensaios para a determinação da concentração do ião manganês, a condutibilidade elétrica e a turbidez, com tempos de contacto de 1, 3, 6 e 9 horas. Verifica-se que ao fim de 9 horas, a concentração de manganês diminui para cerca de 140 µg/L a pH de 10,8, o que não permite cumprir a legislação aplicável (Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro), que define 50 µg/L como valor paramétrico para a concentração do ião manganês.

Na segunda fase do estudo, repetiram-se todas as condições anteriormente testadas, incluindo tempos de contacto e volumes de adição de hidróxido de sódio, mas procedeu-se à filtração adicional das amostras, tendo sido observado uma redução no ião manganês

superior a 93%, (valor final na ordem das 20 µg/L) e conclui-se que será possível retirar o manganês da água com recurso a pH superiores a 10,5, com posterior passagem por meio filtrante, contudo a água resultante deste tratamento necessita de um reequilíbrio uma vez que o pH final não cumpre a legislação aplicável.

Palavras Chave: Água, Manganês, pH, Turbidez, Condutibilidade, Legislação

ABSTRACT

Water is essential for life. The amount of fresh water in the Earth is limited and its quality is under constant pressure. Preserving the quality of fresh water is important for the supply of drinking water, food production and recreational uses. Water quality can be hampered by the presence of infectious agents toxic chemicals and radiological risks (World Health Organization, 2018).

Águas do Centro Litoral, a company that collect and treat water and wastewater, seeks daily for new technological and chemically efficient solutions to its problems. As such, this study investigates the possibility of removing excess of manganese ion from the source Horizontal Drain Well 3, located in the Boavista catchment (Coimbra), in order to ensure the use of existing infrastructures and the proper management of water sources, always assuring the sustainable conditions of the company to supply water of high quality standards.

The objective of the present study is to assess the possibility of using sodium hydroxide (NaOH) to increase the pH of the water to allow the subsequent precipitation of the manganese ion, to determine which is the optimum pH to precipitate the ion manganese, to assess the required contact time for optimal precipitation, and to identify the possible constrains on the physicochemical and sensorial characteristics of the water.

In the first set of experiments, the pH was increased with established volumes of sodium hydroxide and the concentration of ion manganese, the electrical conductivity and turbidity were analysed, using contact times of 1 hour, 3 hours, 6 hours and 9 hours. It appears that after 9 hours, manganese decreases to 140 µg / L at pH 10.8, which does not comply with the applicable legislation (Decree-Law 306/2007 of 27 August, amended by Decree-Law Law 152/2017 of 7 December), which defines water quality standards of 50 µg / L for the concentration of manganese ion.

In the second phase of the study, the conditions established in previous experiments were repeated, such as contact time and added volumes of sodium hydroxide, but the water samples were filtered (with a 0.45 µm porosity filter). It was concluded that it will be possible to effectively remove the manganese, with a reduction in manganese ion greater than 93% (final value in the order of 20 µg/L), from water using a pH greater than 10.5, with

subsequent passage through filtering medium. However, the water resulting from this treatment needs to be rebalanced, as the pH does not comply with the applicable legislation.

Keywords: Water, Manganese, pH, Turbidity, Conductivity, Legislation

Índice

AGRADECIMENTOS.....	III
ABREVIATURAS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA TABELAS	XI
LISTA FIGURAS	XII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura do trabalho.....	4
1.4 Caracterização da empresa Águas do Centro Litoral (AdCL).....	5
1.5 Descrição e funcionamento da ETA	7
1.5.1 Captações	8
1.5.2 Definição da Linha de Tratamento	9
1.5.3 Qualidade da Água	11
1.6 Problemática do ião manganês e enquadramento legal	11
1.7 Diagrama de Pourbaix.....	13
1.8 Visão global da remoção do ião manganês	15
1.9 Oxidação e precipitação do ião manganês a pH elevado	17
CAPÍTULO 2	19
MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
2.1 Metodologia.....	19
2.1.1 Métodos de ensaio	20
2.1.1.1 Determinação da condutibilidade e pH.....	20
2.1.1.2 Determinação da concentração de manganês	22
2.1.1.3 Determinação da Turbidez	23
CAPÍTULO 3	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
3.1 Caracterização inicial	25
3.2 Estudo das condições de precipitação do ião manganês a pH elevado.....	27
3.3 Estudo das condições de precipitação do ião manganês a pH elevado com meio filtrante.....	36
3.4 Estudo das condições de precipitação do ião manganês em água ultra pura	41
CAPÍTULO 4	45
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	45
BIBLIOGRAFIA	47
ANEXOS.....	49
ANEXO I	49

ANEXO II.....	50
ANEXO III.....	53
ANEXO IV	56
ANEXO V	59

LISTA TABELAS

Tabela 1 - Energia livre de formação (25°C) das substâncias consideradas no diagrama de estabilidade do manganês, (Hem, 1963).....	15
Tabela 2 – Concentração das soluções usadas para a obtenção da reta de para o método de manganês.....	22
Tabela 3 - Concentração das soluções de formazina usadas para a obtenção da reta de verificação para o método da turbidez	23
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos em estudo para a caracterização inicial do PDH3 (julho e agosto, 2017)	26
Tabela 5 – Volume de hidróxido de sódio a adicionar em cada ensaio.....	28
Tabela 6 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C.....	30
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C	31
Tabela 8 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 6 horas, e a 25°C	32
Tabela 9 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 9 horas, e a 25°C	33
Tabela 10 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C (amostras filtradas).....	37
Tabela 11 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C (amostras filtradas).....	38
Tabela 12 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 6 horas, e a 25°C (amostras filtradas).....	39
Tabela 13 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 9 horas, e a 25°C (amostras filtradas).....	39
Tabela 14 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água ultra pura (reforçada com uma solução de 0,300 mg/L de ião manganês) em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C	42
Tabela 15 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água ultra pura (reforçada com uma solução de 0,300 mg/L de ião manganês) em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C	43

LISTA FIGURAS

Figura 1 - Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e de Saneamento do Centro Litoral.....	5
Figura 2 - Estação de Tratamento de Água (ETA) da Boavista (vista aérea)	7
Figura 3 - Esquema de Tratamento da ETA da Boavista	8
Figura 4 - Fotografias do exterior e da tubagem do Poço de Drenos Horizontais – PDH3	9
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o diagrama parcial do sistema Mn-O-H Diagrams for Geochemistry, (Brookins, 1988).....	14
Figura 6 - Remoção de manganês (adaptado de Jonh E. Tobiason, 2016).....	16
Figura 7 - Fotografia da execução da recolha da amostra do sobrenadante do ensaio...29	
Figura 8 - Fotografia da execução do ensaio de concentração de manganês.....29	
Figura 9 - Representação da linearidade da condutibilidade em função da concentração de NaOH, após 1 hora de contacto.....	31
Figura 10 - Gráfico da variação da concentração de manganês em função do tempo de contacto.....	33
Figura 11 - Gráfico resumo da variação do pH e da turbidez em função do tempo de contacto.....	34
Figura 12 - Percentagem de remoção do ião manganês após 9 horas de tempo de contacto (sem meio filtrante)	35
Figura 13 - Exemplo típico de filtro de areia - camada simples	36
Figura 14 - Gráfico da variação do pH em função do tempo e contacto, amostra filtrada	40
Figura 15 - Percentagem de remoção do ião manganês após 1 horas de tempo de contacto (sem meio filtrante)	41
Figura 16 - Representação da linearidade da condutibilidade em função da concentração de NaOH, após 1 hora de contacto (em água ultra pura).....	43
Figura 17 - Gráfico de valores obtidos de pH e concentração de manganês para tempo de contacto de 1 hora (filtradas)	46

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Água é essencial para a vida! Uma frase dita e escrita tantas vezes, mas que é uma verdade incontestável, por isso a garantia da disponibilidade de água potável é essencial para a saúde pública, seja ela utilizada para consumo humano, produção de alimentos ou fins recreativos. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2018, são fatores como uma melhor rede abastecimento de água e saneamento e melhor gestão dos recursos hídricos que podem impulsionar o crescimento dos países e podem contribuir significativamente para a redução da pobreza. Em 2010, a Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU) reconheceu explicitamente como parte integrante dos direitos humanos o direito à água e ao saneamento, consagrando que todos têm o direito a água suficiente, contínua, segura, fisicamente acessível e adequada para uso pessoal e doméstico.

A carência de água potável, resultante da combinação da variabilidade hidrológica com a má utilização humana é, por isso, um fator muito preocupante para a sociedade atual. O planeta Terra é constituído por cerca de 70% de água, assim como 70% do corpo humano é água. Em outras palavras, há uma abundância de água no planeta, mas também uma grande dependência de água pelos seres vivos. Por outro lado, de toda esta água, 97% dela é salgada, 1,75% está congelada em glaciares e apenas 1,24% é água subterrânea e nem sempre é apropriada para o consumo humano.

A preservação da qualidade da água é um dos temas mais presentes na sociedade atual, e está refletida na comunicação social, através de artigos temáticos, fóruns, notícias nacionais e internacionais; todas elas apontam no sentido do acentuado crescimento das necessidades hídricas e a finitude dos recursos. Por essa razão apresentam e aprofundam diferentes conceções de planeamento e gestão da água, identificam necessidades e desafios, hoje comumente aceites, de preservação da qualidade na origem, de diversificação das fontes de captação e de redução de desperdícios na utilização da água.

Atenta a toda esta problemática a Águas do Centro Litoral procura novas soluções tecnologicamente e quimicamente diferentes das que são apresentadas atualmente no

mercado para remoção do ião manganês, uma vez que a sua presença está relacionada com as características hidrogeológicas do solo envolvente à localização do Poço de Drenos Horizontais 3 (PDH3), localizado nas captações da Boavista (Coimbra) como forma a garantir soluções de aproveitamento de infraestruturas existentes e a gestão adequada dos recursos hídricos disponíveis, garantindo condições de sustentabilidade para a empresa Águas do Centro Litoral.

1.2 Objetivos

O PDH3 está localizado na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Boavista, em Coimbra, e é uma captação de água com drenos radiais que apresenta teores de manganês elevados, da ordem dos 300 µg/L. É necessário tratar esta água bruta, de forma a retirar o excesso do ião manganês, para que este poço possa ser colocado em funcionamento, de forma a garantir o cumprimento do Valor Paramétrico (VP) exigido pela legislação em vigor (Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro) e que indica o valor de 50 µg/L para o ião manganês na torneira do consumidor. Consequentemente o valor à saída da ETA terá que ser significativamente mais baixo e por opção da empresa AdCL deverá ser inferior a 20 µg/L.

Existem várias metodologias descritas na bibliografia e amplamente estudadas e utilizadas para a remoção do ião manganês. Estas poderão ser implementadas após a caracterização físico-química da água bruta e seguidamente a análise de vários fatores que devem ser ponderados, entre os quais podemos destacar: as características da água bruta, a disponibilidade de investimento e a sua necessidade de manutenção, a disponibilidade de espaço físico assim como a possível adequação ou adaptação às infraestruturas já existentes. Todos estes aspetos deverão ser considerados aquando da decisão de optar por uma tecnologia de tratamento de remoção do ião manganês em detrimento de outra.

A remoção da concentração do manganês nas águas destinadas a consumo humano é amplamente estudada por cientistas de todo o mundo. Por exemplo, nos Estados Unidos da América (estado de Massachusetts), em 2016, John E. Tobiason et al, descreveram exaustivamente metodologias de remoção de manganês, tendo mencionado a utilização, para tal, de dióxido de cloro (ClO₂) como agente oxidante, ozono (O₃) e permanganato de potássio (KMnO₄). Estes autores descrevem também a metodologia proposta neste trabalho – a oxidação do manganês a pH elevado, utilização de resinas de troca iónica e igualmente a utilização de estirpes num suporte de biofilme em que os organismos biológicos metabolizam de forma direta ou indireta o ião manganês.

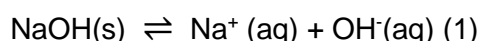
Na Holanda, em 2017, Vries et al. publicaram um artigo científico onde desenvolvem um modelo de tratamento de ferro e manganês, com arejamento e posterior remoção com filtros de areia rápidos. Ainda em 2017, Xing Du et al, investigadores da China, publicaram um artigo científico que propõe um sistema para a remoção do ião manganês, do ião ferro e do ião amónio, em águas subterrâneas com recurso a um sistema de tratamento em que a água passa por um meio de contacto com carvão ativado e, posteriormente, por uma membrana de forma a que todos os iões fiquem retidos.

Estes são apenas alguns exemplos da vasta literatura científica que existe nas revistas e artigos da especialidade e que, de forma transversal, demonstra que se por um lado existe a necessidade de obter água com a potabilidade necessária para fornecer à população é mundial, e por outro lado prende-se com os problemas da existência do ião manganês na água bruta porque este ser um elemento abundantemente existente na crosta terrestre.

Este trabalho pretende estudar e testar, em condições laboratoriais, uma alternativa às remoções da concentração de manganês convencionais, descrita na bibliografia, mas não amplamente estudada e muito pouco utilizada e que assenta no facto de o ião manganês Mn^{2+} , a pH elevado, precipitar. O estudo pretende avaliar a possibilidade de se adicionar de hidróxido de sódio (NaOH) de forma a que os iões de Mn(II) precipitem sob a forma de hidróxido de manganês $Mn(OH)_2$ possibilitando a posterior decantação deste, e a consequente redução da concentração do Mn(II) da água.

Além de identificar o pH ótimo para potenciar a precipitação do hidróxido de manganês, este trabalho também pretende avaliar qual o tempo de contacto da água com o reagente é necessário para que possa ocorrer a precipitação. Os ensaios a efetuar vão também incidir sobre a necessidade, ou não, de existir um meio filtrante após a precipitação e a avaliação da qualidade final da água, em função dos valores paramétricos (VP), depois da realização dos procedimentos propostos.

A decisão de escolha do NaOH para a aumentar o pH prende-se com o facto de, em primeiro lugar, em toda a bibliografia pesquisada não haver nenhuma evidência de que esse estudo já tivesse sido anteriormente efetuado, e também por ser um sal eficaz na remoção de metais divalentes, que em solução aquosa se dissocia completamente, tal como representado na equação 1:



Adicionalmente, o produto remanescente que permanece na água contém o íon sódio (Na^+), praticamente inofensivo (nas quantidades previstas e quando comparado com o que é consumido na alimentação) para os utilizadores da água destinada a consumo humano, além de ser um reagente barato e de facilmente acessível no mercado.

1.3 Estrutura do trabalho

A dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos principais. No Capítulo 1 para além de se apresentarem as razões que motivaram este trabalho, é também evidenciado o objetivo que se pretende atingir. Inclui a descrição do funcionamento da ETA da Boavista e um enquadramento teórico da ocorrência do íon manganês e suas propriedades químicas, assim como o diagrama de estabilidade dos vários íões de manganês de acordo com as condições ambientais existentes.

No Capítulo 2 é apresentada a caracterização inicial efetuada ao PDH3 com uma campanha de análises que durou aproximadamente 1 mês em que se pretende aferir as características da água e a variabilidade das mesmas ao longo do tempo, nomeadamente nos ensaios físico-químicos mais relevantes para o estudo em causa. No mesmo capítulo consta também a descrição bibliográfica das metodologias de ensaio utilizadas para a determinação da concentração de manganês, de pH, de turbidez e da condutibilidade elétrica.

O Capítulo 3 engloba todos os resultados obtidos e a sua discussão, através de uma análise exploratória dos resultados, com a explicação dos dados obtidos, assim como a previsão das características da água face ao tratamento aplicado e também a verificação do cumprimento dos Valores Paramétricos para os resultados obtidos.

No Capítulo 4 são descritas as conclusões gerais de todo o trabalho experimental e apresentam-se algumas recomendações do trabalho a desenvolver e das linhas/estratégias de investigação a seguir no futuro.

1.4 Caracterização da empresa Águas do Centro Litoral (AdCL)

A AdCL resulta da agregação do sistema multimunicipal de saneamento da ria de Aveiro, do sistema multimunicipal de saneamento do Lis e do sistema multimunicipal de abastecimento de água e de saneamento do Baixo Mondego-Bairrada e existe desde 2015.

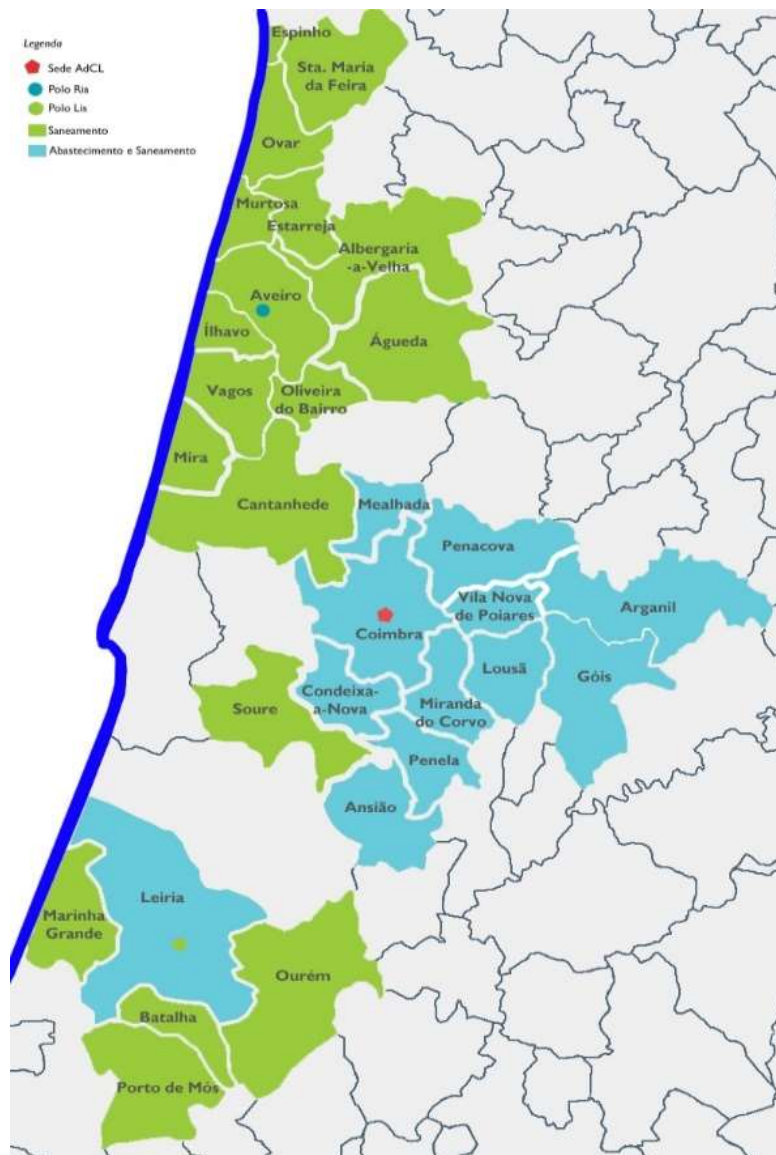


Figura 1 - Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e de Saneamento do Centro Litoral

A Águas do Centro Litoral, S.A. é a entidade gestora do sistema multimunicipal de abastecimento de água e de saneamento do Centro Litoral de Portugal, sendo responsável pela: a) captação, tratamento e abastecimento de água para consumo público; b) recolha,

tratamento e rejeição de efluentes domésticos e urbanos, e c) receção de efluentes provenientes de limpeza de fossas sépticas.

A concessão do sistema foi atribuída, pelo Estado português, por um período de 30 anos, e tem por objetivo garantir a qualidade, a continuidade, a acessibilidade e a eficiência dos serviços públicos de águas, no sentido da promoção da saúde pública, do bem-estar das populações e da proteção do ambiente.

A Águas do Centro Litoral (AdCL) serve assim os municípios de Águeda, Albergaria-a-Velha, Ansião, Arganil, Aveiro, Batalha, Cantanhede, Coimbra, Condeixa-a-Nova, Espinho, Estarreja, Góis, Ílhavo, Leiria, Lousã, Marinha Grande, Mealhada, Mira, Miranda do Corvo, Murtosa, Oliveira do Bairro, Ourém, Ovar, Penacova, Penela, Porto de Mós, Santa Maria da Feira, Soure, Vagos e Vila Nova de Poiares.

A Águas do Centro Litoral foi constituída através do Decreto-Lei 92/2015, de 29 de maio, mediante a agregação das empresas Simria, Simlis e Águas do Mondego, integradas no Grupo Águas de Portugal. O Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água do Centro Litoral de Portugal é composto por 20 captações, 7 Estações de Tratamento de Água (ETA), 36 Estações Elevatórias (EE), 58 Reservatórios e cerca de 322 km de condutas adutoras.

A AdCL é responsável pelo abastecimento de água aos municípios de Ansião, Coimbra, Condeixa-a-Nova, Leiria, Lousã, Mealhada, Miranda do Corvo, Penacova, Penela, Vila Nova de Poiares, servindo uma população de cerca de 345 mil habitantes.

Ao nível de tratamento de águas residuais, a AdCL explora 67 Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), 159 Estações Elevatórias (EE) e cerca de 869 km de emissários, servindo 30 municípios: Águeda, Albergaria-a-Velha, Ansião, Arganil, Aveiro, Batalha, Cantanhede, Coimbra, Condeixa-a-Nova, Espinho, Estarreja, Góis, Ílhavo, Leiria, Lousã, Marinha Grande, Mealhada, Mira, Miranda do Corvo, Murtosa, Oliveira do Bairro, Ourém, Ovar, Penacova, Penela, Porto de Mós, Santa Maria da Feira, Soure, Vagos e Vila Nova de Poiares, servindo uma população de cerca de 780 mil habitantes.



Figura 2 - Estação de Tratamento de Água (ETA) da Boavista (vista aérea)

Todos os processos cumprem as normas do regulamento de exploração e serviço relativo à atividade de saneamento de águas residuais e são realizados de forma regular, contínua e eficiente.

A empresa cumpre os requisitos das quatro normas de referência, designadamente, NP EN ISO 9001, NP EN ISO 14001, OHSAS 18001 / NP 4397 e SA8000.

1.5 Descrição e funcionamento da ETA

A Estação de Tratamento de Água (ETA) da Boavista, Figura 2, integra o Subsistema de Abastecimento de Água da Boavista, que serve os municípios de Coimbra, Condeixa-a-Nova, Lousã, Mealhada, Miranda-do-Corvo e Penela, e é composto por 37 reservatórios, 13 estações elevatórias e 145 km de condutas.

A ETA é constituída por três poços de captação de água, seguida da remineralização e neutralização da agressividade¹ da água através da adição de CO₂ e filtração em carbonato de cálcio, permitindo assim controlar as características impostas por lei, e finalmente a desinfecção com cloro. A água é depois bombeada para um reservatório de cerca de 15.000 m³. Na Figura 3 encontra-se o esquema do processo de tratamento da ETA.

A ETA da Boavista está dimensionada para servir uma população de 250 mil habitantes e apresenta uma capacidade de tratamento de 129.600 m³/ dia.

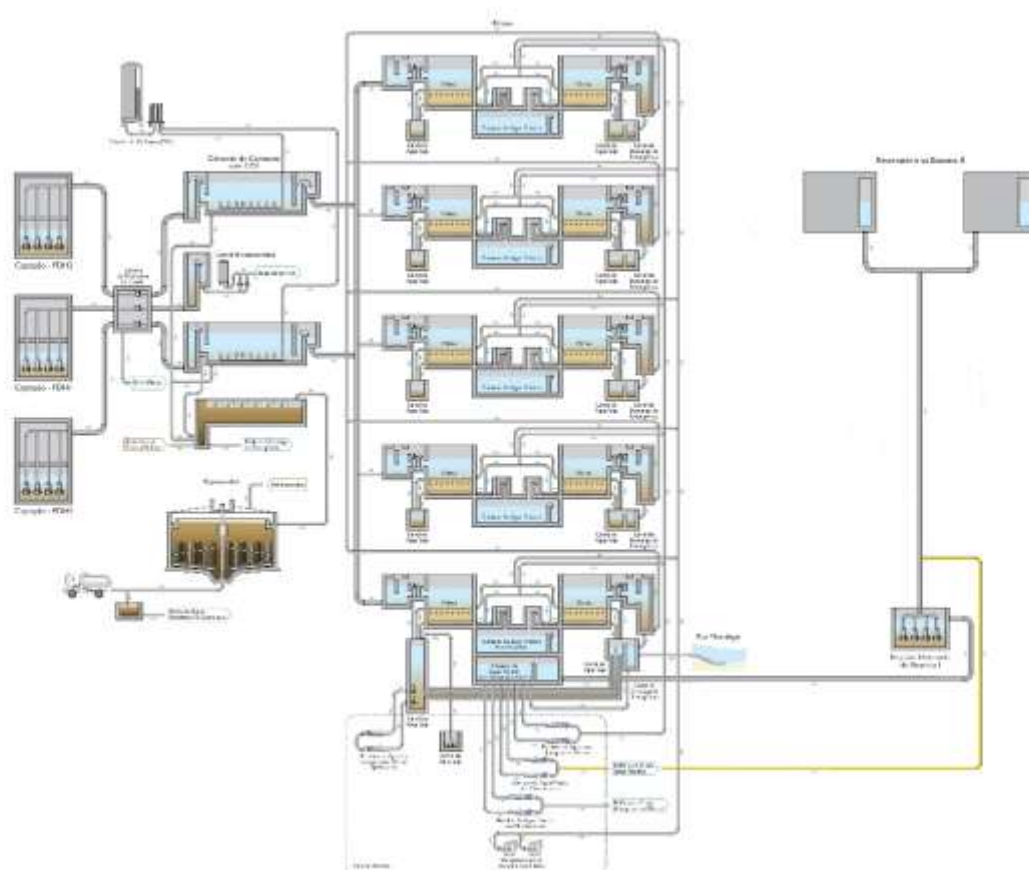


Figura 3 - Esquema de Tratamento da ETA da Boavista

1.5.1 Captações

A água do sistema da Boavista tem origem no aquífero aluvionar do Rio Mondego, sendo a sua captação realizada em três Poços de Drenos Horizontais - PDH, denominados por PDH1, PDH2 e PDH3, com uma profundidade de cerca de 20m, diversos drenos horizontais e caudais de captação que variam entre 600 L/s a 800 L/s. Esta água apresenta

¹ Segunda a Associação Portuguesa de Distribuidores de Água (APDA), uma água considera-se agressiva quando tem um valor de dureza inferior a 60 mg/L.

elevada qualidade físico-química e bacteriológica. Estes poços são constituídos por paredes verticais em betão armado, a partir das quais partem radialmente os drenos para o interior do aquífero.

O PDH1 e PDH2 laboram desde o início dos anos 90 e o PDH3 foi construído em 2010.



Figura 4 - Fotografias do exterior e da tubagem do Poço de Drenos Horizontais – PDH3

1.5.2 Definição da Linha de Tratamento

A água captada é agressiva, pelo que ataca genericamente os materiais (condutas em aço e em ferro fundido). Deste modo a linha processual de tratamento foi definida para a correção da agressividade e remineralização.

De forma a garantir o ajuste final do pH previu-se a possibilidade de adicionar hidróxido de sódio. O tratamento da água conclui-se com uma desinfecção final que assegure um residual de cloro, na rede de abastecimento, suficiente para garantir a sua potabilidade.

A solução de tratamento definida pelas Águas do Centro Litoral é, assim, constituída pelas seguintes etapas fundamentais:

Câmaras de Contacto com CO₂

O contacto do CO₂ com a água a tratar é realizado em contracorrente em duas câmaras, uma para cada linha de tratamento. O CO₂ é introduzido nas câmaras de contacto por intermédio de grelhas de difusores porosos de bolha fina colocados no fundo das câmaras.

A solução adotada para a correção da agressividade e remineralização foi a solução indicada ao nível do projeto base, visto ter sido apresentada como a mais vantajosa sob o ponto de vista técnico-económico. Desta forma foi desenvolvida esta solução de dissolução

do CO₂ em tanques de contacto equipados com difusores porosos e posterior filtração em filtros de carbonato de cálcio.

Filtros

A água atravessa dois conjuntos de cinco filtros duplos cujo meio de enchimento é constituído por areia, com granulometria da ordem de 2 mm. A lavagem dos filtros é realizada em contracorrente com água clorada e ar, sendo assegurado uma lavagem de cada filtro por dia, para preservar a qualidade da água tratada.

Estação Elevatória – EE

A EE destina-se a elevar todo o caudal produzido na ETA para o reservatório da Boavista II, através de uma conduta DN1200, estando equipada com quatro grupos de eletrobomba acionados a partir de variadores de frequência, com capacidade de elevação de 500 L/s, aspirando de uma câmara de aspiração de 500m³.

O sistema elevatório está protegido contra eventuais transitórios hidráulicos através de um reservatório hidropneumático.

A desinfecção da água é realizada através da injeção de cloro na conduta elevatória. Para o dimensionamento da instalação de cloração admitiu-se uma dosagem média de cloro de 1,5 mg/L e uma dosagem máxima de 2,5 mg/L. Estas dosagens traduzem-se num consumo médio de cloro de 8,1 kg/hora e num consumo máximo de 13,5 kg/hora. O tempo de contacto da água com o cloro, que para os valores de pH e temperatura em questão e para as dosagens admitidas deverá ser superior a 20 minutos, será assegurado no reservatório da Boavista II, sendo o cloro residual livre monitorizado na saída do reservatório da Boavista II.

Espessador

A água de lavagem dos filtros, recolhida numa cisterna, é elevada para o espessador para sedimentação dos sólidos arrastados. No sentido de otimizar esta operação, há a possibilidade de utilizar um polieletrólito como coagulante para coadjuvar o processo de espessamento das lamas.

As lamas espessadas serão armazenadas no próprio espessador, com capacidade de 500m³, sendo posteriormente enviadas para destino final adequado (i.e., para tratamento

de resíduos sólidos). A água decantada é reencaminhada para a ETA ou rejeitada ao rio, mediante Licença de Utilização dos Recursos Hídricos.

1.5.3 Qualidade da Água

A água bruta afluenta à ETA da Boavista, captada nos três (3) poços de drenos horizontais, é classificada como sendo uma água de classe A1, sujeita a tratamento físico e desinfecção, de acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, definindo os requisitos a observar na utilização das águas para determinados fins nomeadamente águas destinadas a consumo humano.

Das características físico-químicas da água captada, é de salientar que se trata de uma água com baixa alcalinidade, baixo teor de carbonatos, baixo pH, baixa condutibilidade elétrica e baixas concentrações de cálcio e magnésio.

Todos os parâmetros químicos estão abaixo dos valores definidos na legislação para a classe considerada, à exceção dos valores de concentração de manganês na água captada num dos poços (PDH3).

O trabalho desenvolvido surge na sequência da necessidade de um estudo aprofundado sobre a possibilidade de remoção do ião de manganês existente no PDH3, atualmente desativado, mas que apresenta teores de manganês elevados e por isso necessita de tratamento com vista à sua remoção para posterior utilização para produção de água destinada a consumo humano.

1.6 Problemática do ião manganês e enquadramento legal

O elemento manganês é o número 25 da tabela periódica, é classificado como um metal de transição e apresenta algumas características químicas, bastante típicas deste grupo de elementos, tais como a valência múltipla.

O ião manganês está posicionado adjacientemente ao ferro na tabela periódica, apresentando os dois elementos algumas características semelhantes. De acordo com J. Hem, autor da publicação “Chemical Equilibria and Rates of Manganese Oxidation”, os dois elementos são muitas vezes considerados em conjunto, sobretudo, quando se aborda a

temática da tecnologia de tratamento e abastecimento de água destinada a consumo humano, porque causam problemas semelhantes e por isso ambos têm necessidade de serem eliminados.

O elemento manganês e o elemento ferro existem normalmente associados nos solos sob a forma de minerais e são facilmente solubilizados, o que provocam elevadas concentrações na água. Embora nas concentrações habituais não sejam nocivos para a saúde, facultam à água um sabor metálico desagradável, conferem cor responsável por manchas em roupas e utensílios e também contribuem para a formação de biofilme nas condutas que favorecem o crescimento de bactérias ferruginosas. Estas bactérias desenvolvem-se em massas gelatinosas e podem obstruir o escoamento e aumentar a turbidez quando são arrastadas. Por esse motivo tanto a concentração de manganês como a concentração de ferro constituem padrões de potabilidade ou valores paramétricos de 50 µg/L e 200 µg/L, respetivamente (Alves, 2010).

O Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de agosto transpôs para ordem jurídica interna a Diretiva n.º 98/83/CE do Conselho, de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano e decorridos 10 anos, foram alterados os anexos II e III, pela Diretiva (UE) n.º 2015/1787 da Comissão, de 6 de outubro de 2015, a cuja transposição resultou no Decreto-Lei n.º 152/2017, de 7 de dezembro. No entanto, os valores paramétricos para os metais manganês e ferro de 50 µg/L e 200 µg/L respetivamente permaneceram inalterados.

O manganês é considerado dos elementos de menor toxicidade e não se apresenta como um problema de saúde pública nos valores de aceitabilidade na água destinada a consumo humano. No entanto concentrações superiores a 0,1 mg/L de manganês podem originar cor e sabor na água, assim como causar nódoas na lavagem da roupa e formar depósitos no interior das canalizações, na rede de distribuição e no interior dos reservatórios (World Health Organization, 2011). Não obstante, o ião manganês é um elemento essencial aos seres humanos (World Health Organization, 2011), sendo que para uma alimentação equilibrada os adultos devem ingerir em média cerca de 3,5 – 7,0 mg/dia (APDA, 2013). A ingestão através da água de consumo humano pode variar muito, mas é muito menor, considerada até praticamente insignificante, quando comparada com a ingestão do ião manganês que é obtida através dos alimentos consumidos diariamente.

1.7 Diagrama de Pourbaix

O diagrama de Pourbaix², também conhecido como diagrama potencial/pH, representa diferentes estados iônicos e moleculares de um determinado elemento em função do potencial de eletrodo e do pH. O diagrama de Pourbaix é um diagrama de predominância: mostra qual a forma predominante do elemento em estudo que existirá para determinadas condições de potencial e pH. Estes diagramas são uma representação visual das capacidades de oxidação e redução dos principais compostos estáveis de elemento em análises e são utilizadas frequentemente em áreas da Geoquímica, Ambiente e Corrosão. Tal como os diagramas de Frost, os diagramas de Pourbaix representam espécies termodinamicamente estáveis e a cinética não é considerada (Cavaleiro, 1999).

O ião manganês é conhecido por sofrer oxidação e redução em sistemas de abastecimento de água para consumo humano (Cerrato, et al., 2010). Pode ser encontrado em três estados de oxidação nas águas naturais: Mn(II), Mn(III) e Mn(IV) e a sua relativa estabilidade depende do potencial de eletrodo (E) e do pH (Stone, 1983). Em águas em equilíbrio com o oxigénio atmosférico dominam espécies como o dióxido de manganês, MnO₂, enquanto que em águas completamente anóxicas as espécies dominantes são o Mn²⁺ e Mn(OH)₂ na ausência de carbonatos. Em águas carbonatadas predominam espécies como o Mn²⁺ e o MnCO_{3(s)} (Stone, 1983).

No diagrama de Pourbaix apresentado como diagrama parcial do sistema Mn-O-H de E - pH, assumindo as condições de temperatura de 25°C e 1 bar de pressão, (Brookins, 1988), as linhas representam os limites entre as áreas de estabilidade das diferentes espécies iônicas de um determinado elemento, tal como deduzido a partir da equação de Nernst. O diagrama de Pourbaix pode assim ser interpretado como um diagrama de fase comum, contendo, entretanto, outros tipos de eixos. Tal como os diagramas de fase, não representam rendimentos de reação ou efeitos cinéticos.

² Os diagramas de Pourbaix foram desenvolvidos pelo químico belga, nascido na Rússia, Marcel Pourbaix (1904 - 1998)

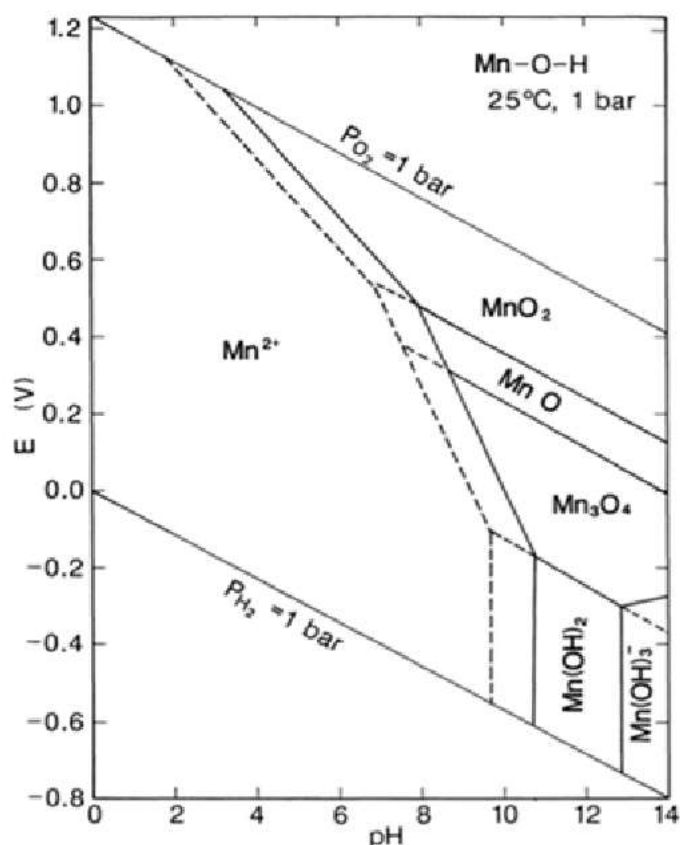


Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o diagrama parcial do sistema Mn-O-H Diagrams for Geochemistry, (Brookins, 1988)

Da análise da Fig. 5 podemos observar que a espécie Mn(II) é predominante numa gama elevada de pH e E, sendo que os óxidos e oxihidróxidos de Mn começam a formar-se a um pH básico ou potenciais de elétrodo mais positivos. Qualquer ponto do diagrama indica a forma termodinamicamente mais estável (e teoricamente a mais abundante) do elemento a um dado valor de potencial de elétrodo e para determinadas condições de pH. De acordo com a bibliografia consultada (Valente & Lobo, 2000) os diagramas de estabilidade para um dado metal utilizam as seguintes relações básicas da termodinâmica:

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{a(\text{Me})}{(\text{Me}^{n+})} \right] \quad (1)$$

Os símbolos utilizados nestas equações são:

E = Potencial de elétrodo, em volts;

E[°] = Potencial padrão de elétrodo, em volts;

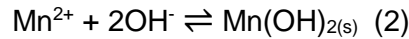
R = Constante universal de gases (8,314 J / mol K);

T = Temperatura em graus Kelvin;

n = Número de elétrons presentes na equação redox;

F = Constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹);

Quando as condições de E-pH são alteradas, o íon manganês é transformado na fase mais estável para as novas condições. Assim, quando adicionamos NaOH, obtemos assumir a seguinte reação:



A obtenção da espécie Mn(OH)₂ é explicada pela baixa energia livre de formação.

Tabela 1 - Energia livre de formação (25°C) das substâncias consideradas no diagrama de estabilidade do manganês, (Hem, 1963)

Espécies	ΔF° (kg-cal)
Mn ²⁺ (aq)	- 54,4
MnO ₂ (s)	- 111,3
MnO (s)	- 86,75
Mn ₃ O ₄ (s)	- 305,85
Mn(OH) ₂ (s)	- 146,9
Mn(OH) ₃ ⁻ (s)	- 181,0

O equilíbrio dos estados de manganês são relativamente bem conhecidas e a oxidação do Mn²⁺ a óxidos de manganês (III) e (IV) foram estudados extensivamente, quer em laboratório, quer em condições naturais, contudo a reação inversa é menos compreendida devido à escassez de estudos disponíveis sobre essa temática (Stone, 1983).

1.8 Visão global da remoção do íon manganês

O controlo da concentração do manganês na água destinada a consumo humano envolve uma gestão cuidadosa de todos os aspetos relacionados com remoção do metal da água. De acordo com Tobiasson (2016), em águas de captação subterrâneas que incluem múltiplos drenos é possível efetuar a gestão da captação de água de forma a fechar os drenos cuja água captada tem maiores concentrações de manganês e privilegiar a captação nos drenos que tem menores concentrações de manganês, de forma a obter uma mistura com valores aceitáveis na água captada. De realçar que o Departamento de

Operação de Abastecimento de Águas (DOAA) da AdCL já efetuava esta gestão cuidada para minimizar a concentração do metal na água bruta.

A caracterização inicial da água para abastecimento inclui a caracterização e quantificação das diversas formas do elemento manganês, mas também a quantificação de muitos parâmetros chave, tais como a o pH, alcalinidade, carbono orgânico, ferro e a dureza. A distinção entre as formas dispersas e dissolvidas de manganês é também essencial para a seleção da metodologia apropriada para a remoção da concentração do manganês (John E. Tobiason, 2016).

A remoção do manganês da água para consumo humano pode ser efetuada através de diferentes processos físicos-químicos ou biológicos, tal como descrito na figura 6, adaptada de Jonh E. Tobiason, 2016 sendo determinantes as características da água bruta.

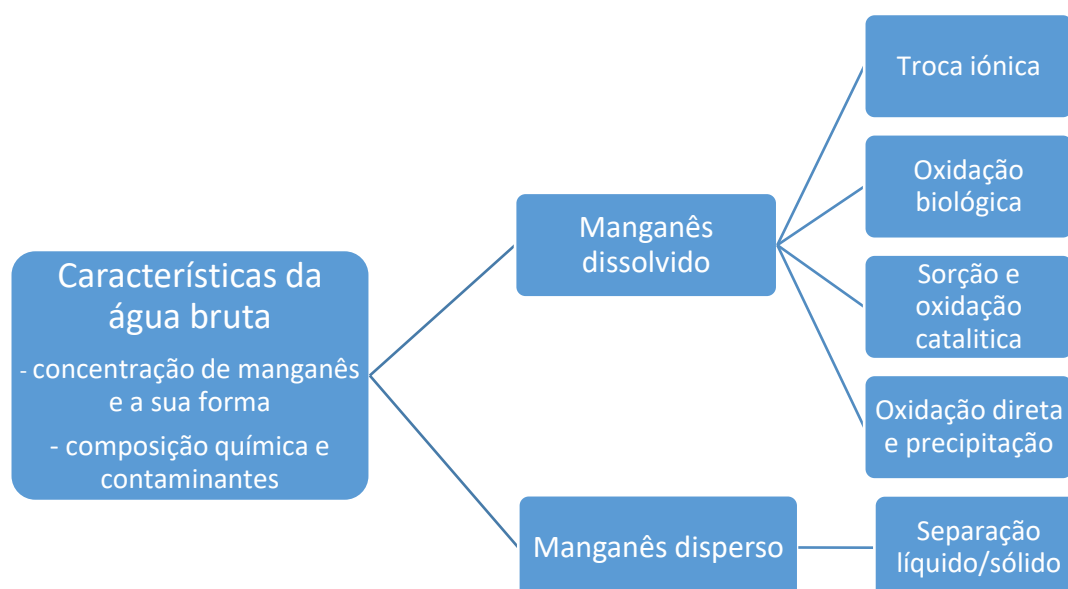


Figura 6 - Remoção de manganês (adaptado de Jonh E. Tobiason, 2016)

O manganês disperso pode ser removido por uma diversa gama de processos de separação enquanto o manganês dissolvido, está praticamente todo sob a forma oxidada pelo que, segundo Tobiason (2016), um dos mais importantes processos de separação é a sorção do manganês dissolvido Mn(II) com posterior separação líquido/sólido ou através da absorção do manganês dissolvido Mn(II) num meio de suporte com biofilme em que a flora microbiana oxida a Mn(IV) e, por fim, é retirado sob a forma particulada com lavagens em contracorrente (John E. Tobiason, 2016).

Uma abordagem de remoção do manganês comumente praticada consiste na oxidação química do Mn(II) dissolvido a Mn(IV) para posteriormente ocorrer uma separação física deste sólido da solução através de processos de clarificação ou utilização de meio filtrante.

A cinética da oxidação do Mn(II) através do oxigénio (O_2) ou cloro livre Cl_2 (presente na água como ácido hipocloroso (HClO) ou ião hipoclorito (ClO^-), dependendo do pH da água) é muito lenta relativamente ao tempo de retenção hidráulica tipicamente observado em sistemas de tratamento de água para consumo humano quando o pH é inferior a 9. A explicação para este facto reside no facto da de meia-vida estimada do Mn(II) na presença de O_2 ou Cl_2 é da ordem de anos ou horas, respetivamente, para as condições existentes. Normalmente recorre-se à utilização de oxidantes fortes, como o dióxido de cloro (ClO_2), ozono (O_3) e permanganato de potássio (MnO_4^-).

Nos últimos anos a utilização de ferrato (FeO_4^{2-}), um oxidante forte tem vindo a evoluir no tratamento de água destinada a consumo humano e demonstra resultados igualmente efetivos para a diminuição da concentração do ião manganês na água (John E. Tobiason, 2016).

1.9 Oxidação e precipitação do ião manganês a pH elevado

A oxidação da espécie Mn(II) a pH elevado para posterior precipitação encontra-se descrita por Moruzzi & Reali (2012) e por Tobiason (2016) que indicam que para águas com pH superiores a 8,5 e 9 respetivamente o metal é passível de ser removido sob a forma de precipitado. Segundo Tobiason (2016) esta metodologia de remoção da concentração do manganês não é prática comum em nenhuma ETA. No entanto, há pelo menos, um caso relatado pelo autor da existência de uma Estação de Tratamento de Águas (Providence, RI)³ que utilizou carbonato de cálcio, que em solução aquosa produz hidróxido de cálcio e consecutivamente faz subir o pH com a adição de cloro livre antes da passagem pelo meio filtrante e que resulta na remoção de Mn particulado sob a forma de $MnCO_3$.

A utilização mais comum desta metodologia, aplicada sobretudo a águas duras, consiste na remoção de Mn(II), durante o processo de redução da dureza da água, que ocorre a um pH entre 10 e 11, e consiste na reação do Mn^{2+} com os iões CO_3^{2-} formando $MnCO_{3(s)}$, que é relativamente insolúvel. Este processo permite, assim, a remoção simultânea do

³ **Providence** é a capital e a cidade mais populosa do estado de Rhode Island (EUA)

elemento manganês e da dureza da água, sem necessidade de oxidação prévia do Mn(II). Segundo (Alves, 2010) a descarbonatação com cal favorece a eliminação do excesso da concentração de ferro e da concentração de manganês e os valores de pH necessários para a formação de carbonato e do hidróxido de manganês é de 9,2 e de 11,5 respectivamente.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a possibilidade de resolução do problema de excesso do ião manganês na captação PDH3 da ETA da Boavista - Coimbra com a utilização de agente básico sem que ocorra a modificação substancial do processo de tratamento de água já existente, de forma a garantir um pH elevado e avaliar a posterior precipitação das partículas de manganês sob a forma de $Mn(OH)_2$. O ensaio incide sobre a validade da utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como agente básico e simultaneamente ensaiar o tempo de contacto ótimo para que possa ocorrer a precipitação do ião manganês e conseqüentemente a sua remoção através do meio filtrante.

2.1 Metodologia

Em geral, o valor de pH necessário para que ocorra a precipitação do ião manganês em solução aquosa pode variar desde 8,5 (Stum and Morgan, 1981), 9,0 (Balikungeri et al., 1985) a 9,5 (Robinson e Dixon, 1986, Sawyer and Mccarty, 1978; Clair et al., 1978). Face à variabilidade descrita na bibliografia para precipitação do ião manganês em função do pH, a abordagem do ensaio prático consistiu em estudar o efeito do pH numa gama de valores desde 7 a 11 em amostra retiradas do PDH3. Para tal adicionou-se diferentes volumes de solução aquosa de hidróxido de sódio (Merck) com concentração de 1 mol/dm^3 , a volumes constantes da água bruta a testar, mas com volumes de hidróxido de sódio crescentes, de forma a obter valores de pH diferentes em cada amostra em estudo e medido o pH através de um medidor de pH (ver secção 2.1.1.1). Posteriormente foram avaliados os diferentes parâmetros de interesse nomeadamente, a condutibilidade, a concentração de manganês em solução e a turbidez. Estes parâmetros foram avaliados em função dos tempos de contacto previamente definidos.

O mesmo estudo foi replicado para água do PDH3 utilizando a mesma solução de hidróxido de sódio, com concentração de 1 mol/dm^3 , mas com posterior filtração com membrana de $0,45 \mu\text{m}$ (marca sartorius, diâmetro 25mm, adequados para seringa), foram avaliados os mesmo parâmetros de interesse particularmente o pH, a condutibilidade, a concentração de manganês e a turbidez como forma de comparar as diferenças face ao primeiro ensaio efetuado sem filtração.

Foram efetuados também os ensaios similares utilizando um padrão sintético de manganês em água ultra pura, cuja concentração foi escolhida de forma a ser da mesma de ordem de grandeza da concentração da água em estudo (i.e. 0,300 mg/L Mn), de forma a avaliar se o comportamento do íon manganês e também se o pH, a condutibilidade e a turbidez produzem resultados semelhantes aos obtido em água natural.

2.1.1 Métodos de ensaio

Os parâmetros de interesse definidos para o estudo foram o pH, a concentração do íon manganês por serem os parâmetros nucleares do estudo em causa, tal como a condutibilidade por ser uma avaliação global grosseira da quantidade iões presentes na água e também a turbidez que permite avaliar a presença de matérias em suspensão ou coloidais.

2.1.1.1 Determinação da condutibilidade e pH

O ensaio de condutibilidade elétrica (ou condutividade, como está referenciada na legislação) mede a capacidade de uma solução aquosa para conduzir a corrente elétrica. Esta capacidade depende dos iões presentes na solução (da sua concentração, mobilidade e valência) e da temperatura e permite determinar o grau de mineralização de uma água (SMEWW, 2017).

O princípio da medição do pH baseia-se na determinação da atividade do íon hidrogénio através de uma medição potenciométrica utilizando um eléctrodo combinado de vidro. A força eletromotriz produzida no eléctrodo varia linearmente com o pH. Esta relação linear é descrita graficamente representando a medida da força eletromotriz em função do pH de diferentes tampões, sendo o pH da amostra determinado por extrapolação e definido operacionalmente numa escala potenciométrica. (Jean Rodier, 2016).

A determinação da condutibilidade e do pH foi efetuada simultaneamente no equipamento da Hach Lange, modelo AT1000 acoplado com duas sondas, uma de condutibilidade modelo CDC401 e outra sonda pH com pH805, ambas com termómetro incorporado. Todas as amostras são termoestabilizadas a 20°C, temperatura de referência para o “report” da condutibilidade elétrica da legislação em vigor.

Para a calibração da célula de condutibilidade elétrica (i.e. a determinação da constante da célula) foi utilizada uma solução padrão rastreado ao National Institute of Standards and Technology (NIST) (de condutância específica igual a 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$), à temperatura de referência de 20°C.

A calibração do eletrodo combinado de vidro para determinações de pH é efetuada com soluções tampão da marca VWR:

- Solução tampão (ácido cítrico/hidróxido de sódio/cloreto de hidrogénio), rastreável relativamente aos SRM (materiais de referência standard) do NIST, pH 4,00 (20 °C);
- Solução tampão (di-hidrogenofosfato de sódio/di-hidrogenofosfato de potássio) rastreável relativamente aos SRM (materiais de referência standard) do NIST, pH 7,00 (20 °C);
- Solução tampão (ácido bórico/cloreto de potássio/hidróxido de sódio), rastreável relativamente aos SRM (materiais de referência standard) do NIST, pH 9,00 (20 °C).

No ensaio de condutibilidade o controlo de qualidade diário, por sessão de trabalho, compreende padrões de condutibilidade cuja condutância específica é de 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 78 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (KCl 0,01 mol.dm⁻³), assim como ensaios em duplicado onde as condutibilidades de duas amostras são lidas, de forma independente (consultar mais informações no anexo II). O valor obtido é avaliado face aos critérios estabelecidos pelo fabricante dos valores obtidos e os ensaios em duplicado são avaliados face ao histórico observado baseado na média das amplitudes relativas. Todas as cartas de controlo são revistas de pelos menos de 60 em 60 valores até obter 480 valores, a partir deste valor, e desde que não haja alterações significativas, passam a ser avaliados de 120 em 120 valores.

No ensaio de pH o controlo de qualidade diário, por sessão de trabalho, compreende a leitura de tampões 7,00 de pelo menos 20 em 20 amostras. O valor obtido é avaliado face aos critérios estabelecidos pelo fabricante e os ensaios em duplicado são avaliados face ao histórico observado baseado na média das amplitudes relativas (consultar mais informações no anexo III). Todas as cartas de controlo são revistas de pelo menos 60 em 60 valores até obter 480 valores, a partir daí e desde que não haja alterações significativas, passam a ser avaliados de 120 em 120 valores.

2.1.1.2 Determinação da concentração de manganês

A determinação da concentração de manganês é efetuada num espectrofotômetro DR 2800 de acordo com o procedimento do fabricante Hach Lange e baseada na reação do ião manganês com o 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), formando um quelato na presença de ácido ascórbico e numa solução de cianeto alcalino (obtido por mistura de cianeto de sódio e hidróxido de sódio). A concentração do manganês é determinada através da absorvância da solução a um comprimento de onda de 560 nm (Katsumi Goto, 1977).

O procedimento para a determinação da concentração do manganês é efetuado a partir da reta de calibração, armazenada no equipamento com as concentrações descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – *Concentração das soluções usadas para a obtenção da reta de para o método de manganês*

Padrão	Concentração (mg/L)
Branco	0,000
P1	0,010
P2	0,020
P3	0,050
P4	0,100
P5	0,200

As soluções padrões utilizadas para efetuar a curva de calibração são da marca Merck com concentração de manganês de 1000 ± 5 mg/L. Para a validação da reta é necessário que o coeficiente de determinação seja superior a 0,995 e que valores obtidos não variem mais que a 10% relativamente ao valor teórico. Esta avaliação é efetuada semestralmente.

O controlo de qualidade diário, por sessão de trabalho compreende padrões cuja concentração é de 0,010, 0,050 e 0,200 mg/L Mn, assim como ensaios em duplicado e amostras reforçadas (consultar mais informações no anexo IV). Todos os padrões são observados em cartas de controlo de shewhart, construídas de acordo com os critérios descritos na ISO 8258:1991. Relativamente aos ensaios em duplicado e ensaios de recuperação, são efetuados semanalmente e são aceites com critérios de aceitação, estabelecidos face ao histórico para o ensaio e revistos, pelo menos, de 60 em 60 valores

até obter 480 valores, a partir daí e desde que não haja alterações significativas, passam a ser avaliados de 120 em 120 valores.

2.1.1.3 Determinação da Turbidez

A turbidez (ou turvação como está referenciada na legislação) na água é provocada pela presença de matérias em suspensão ou coloidais. A presença de fragmentos flutuantes e sedimentos grosseiros que assentam rapidamente, de bolhas de ar finamente divididas e de substâncias dissolvidas que absorvam a luz, são fatores que interferem com os valores de turbidez da água, embora estes efeitos sejam pouco significativos em águas tratadas. Este método baseia-se na comparação da intensidade da luz dispersa pela amostra em determinadas condições, com a intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão de referência. Quanto maior for a intensidade da luz dispersa, maior é a turbidez (SMEWW, 2017).

O procedimento para a determinação da turbidez é efetuado a partir de uma curva pré-gravada no tubidímetro Hach – modelo 2100N, contudo a reta é verificada periodicamente com as seguintes concentrações:

Tabela 3 - Concentração das soluções de formazina usadas para a obtenção da reta de verificação para o método da turbidez

Padrão	Unidades Neftalométricas (NTU)
Branco	0,00
P1	0,50
P2	1,00
P3	4,00
P4	10,0

As soluções padrões de formazina utilizadas para efetuar a curva de calibração são da marca Hach com concentração de 4000 NTU. Para a validação da reta é necessário que o coeficiente de determinação seja superior a 0,995 e que valores obtidos não variem mais que a 10% relativamente ao valor teórico. Esta avaliação é efetuada anualmente.

O controlo de qualidade diário, por sessão de trabalho compreende padrões cuja concentração é de 0,5 e 10 NTU, assim como ensaios em duplicado (consultar mais

informações no anexo V). Todos os padrões são avaliados conforme critério de aceitação, estabelecido face ao histórico baseados nos valores médios e no desvio padrão dos valores obtidos e os ensaios em duplicado são avaliados face ao histórico observado baseado na média das amplitudes relativas. Todas as cartas de controlo são revistas de pelo menos 60 em 60 valores até obter 480 valores, a partir daí e desde que não haja alterações significativas, passam a ser avaliados de 120 em 120 valores.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização inicial

O presente estudo iniciou-se com a caracterização dos parâmetros chave da água do poço PDH3, que poderiam ser importantes e funcionar como variáveis no estudo em causa, de forma a validar a possibilidade da subida de pH e conseqüentemente diminuir a concentração do manganês na água bruta em estudo.

De forma a levar a cabo a caracterização do PDH3 foi efetuada uma campanha de monitorização da captação, que durou cerca de 1 mês e que decorreu entre julho e agosto de 2017. O poço foi colocado em funcionamento com todos os drenos abertos e foram retiradas amostras pontuais de forma a obter a caracterização inicial dos parâmetros chave em estudo no âmbito deste trabalho e também para perceber se haveria alteração significativa ao longo do tempo que decorreu a monitorização. Todas as análises de pH, condutibilidade, turbidez e concentração de manganês foram efetuadas no laboratório da Águas do Centro Litoral. O laboratório é acreditado⁴ pelo IPAC desde 2002 e todos os ensaios efetuados estão no âmbito da acreditação.

Todas as determinações foram efetuadas no âmbito da presente tese, e pela sua autora (analista qualificada para todos os ensaios efetuados, que além de uma qualificação inicial exaustiva para cada metodologia efetuada de acordo com o procedimento de qualificação de analistas, definido pelo laboratório da Águas do Centro Litoral, anualmente participa com desempenhos satisfatórios em ensaios interlaboratoriais e utiliza todas as ferramentas de controlo de qualidade interno como ensaios em brancos, padrões de controlo, ensaios em duplicado e amostras reforçadas⁵). Todos os equipamentos utilizados são verificados com recurso a calibrações externas por entidades acreditadas para o efeito. Tal como é prática do laboratório para todas as determinações efetuadas, e face ao apertado controlo de qualidade interno e externo, todos os resultados foram obtidos a partir de uma leitura única.

⁴ Ensaio acreditado - Um laboratório com ensaios acreditados é laboratório que comprovadamente possui os recursos humanos, equipamentos, métodos, instalações e procedimentos laboratoriais necessários para “produzir” resultados que cumprem as boas práticas aplicáveis.

⁵ Amostra à qual é adicionada uma quantidade conhecida do analito de interesse.

Os resultados são apresentados com as casas decimais permitidas e de acordo com a estimativa de incertezas⁶ calculada pelo laboratório da Águas do Centro Litoral.

Apresenta-se na tabela 4 o sumário dos resultados obtidos para os parâmetros em estudo como o valor médio, o valor máximo obtido e o valor mínimo observado para o ensaio em causa.

Tabela 4 – *Parâmetros físico-químicos em estudo para a caracterização inicial do PDH3 (julho e agosto, 2017)*

Data colheita	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)	Concentração de manganês (mg/L Mn)	pH
24/07/2017	347	1,7	0,54	6,3
25/07/2017	336	1,8	0,52	6,3
26/07/2017	334	1,7	0,51	6,3
27/07/2017	331	1,7	0,44	6,3
28/07/2017	321	1,8	0,46	6,3
31/07/2017	310	1,6	0,43	6,2
01/08/2017	306	1,7	0,42	6,3
07/08/2017	299	1,8	0,40	6,3
08/08/2017	295	1,6	0,37	6,3
09/08/2017	297	1,6	0,38	6,3
11/08/2017	297	1,7	0,36	6,3
14/08/2017	293	1,5	0,34	6,3
16/08/2017	283	1,6	0,34	6,2
17/08/2017	284	1,8	0,33	6,3
18/08/2017	286	1,6	0,32	6,2
Valor médio	308	1,7	0,41	6,3
Valor mínimo	283	1,5	0,32	6,2
Valor máximo	347	1,8	0,54	6,3

⁶ A incerteza de um dado ensaio de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos ao ensaio em estudo e que se baseiam na combinação da precisão com a exatidão para o ensaio em causa.

Como se pode verificar da análise da Tabela 4 todos os parâmetros se mantêm relativamente estáveis no decurso da campanha de monitorização à exceção da concentração de manganês que diminui consistentemente sempre até cerca de 14 de agosto, momento em que começa a haver uma estabilização dos valores na ordem dos 0,34 mg/L Mn. A variação da concentração de manganês, no período em causa, foi de cerca de 40%. No entanto a variação dos valores de pH e de condutibilidade e da turbidez é muito pouco significativa durante o período de amostragem. Todos os valores são consistentes com as variações anteriormente verificadas em outras campanhas de monitorização que decorreram em períodos anteriores e também analisadas pelo laboratório da Águas do Centro Litoral.

3.2 Estudo das condições de precipitação do ião manganês a pH elevado

Para o estudo dos resultados obtidos foi efetuada uma análise exploratória prévia, cujo objetivo foi determinar a variação dos diferentes parâmetros como o pH, condutibilidade, turbidez e a concentração de manganês em função do tempo de contacto, para tal foi estudado o efeito da adição de hidróxido de sódio com concentração de 1 mol/dm³ (marca Merck, pellets) em copos de precipitação com 500 mL de água a ensaiar, expostos às mesmas condições ambientais, como temperatura (25°C), luminosidade e atmosfera, para tempo de contacto de 1, 3, 6 e 9 horas. São utilizados 9 ensaios, com a indicação de ensaio 1 a 9 todos com 500 mL da água em estudo colocada em copos de precipitação de vidro. De realçar que o ensaio 1 serve apenas como controlo, uma vez que não tem qualquer adição de hidróxido de sódio.

De forma a sistematizar os volumes de hidróxido de sódio adicionado a cada ensaio, foram definidos os volumes constantes na tabela 5.

Tabela 5 – Volume de hidróxido de sódio a adicionar em cada ensaio

Ensaio	Volume de NaOH (mL)
1	0
2	3
3	4
4	5
5	6
6	7
7	8
8	17
9	20

Os volumes são adicionados a cada análise e no final de cada tempo de contacto definido são retiradas tomas de amostra sobrenadante, cerca de 100 mL, com uma pipeta (ver figura 7), de forma a haver o mínimo de perturbação possível no sistema em estudo e os ensaios de pH, condutibilidade, turbidez e a concentração do manganês são realizados de imediato. Este procedimento é repetido para todos os conjuntos de testes.

Os tempos de contacto definidos para o estudo foram convencionados pela autora como sendo 1, 3, 6 e 9 horas, como estes tempos de contacto definidos prevê-se que seja possível estabelecer uma relação empírica e ser suficientemente representativa do comportamento dos iões de manganês em solução, assim como do pH, da condutibilidade e turbidez.



Figura 7 - Fotografia da execução da recolha da amostra do sobrenadante do ensaio



Figura 8 - Fotografia da execução do ensaio de concentração de manganês

A figura 7 ilustra as condições de recolha da amostra do sobrenadante para posterior execução do ensaio da concentração de manganês, (ver secção 2.1.1.4), conforme figura 8 em que à frente de cada amostra temos a respetiva célula com a amostra e com os reagentes para posteriormente ser medida a sua absorvância no espectrofotómetro.

Na tabela 6 são apresentados os resultados obtidos para os valores de pH, concentração de manganês, condutibilidade e turbidez após o tempo de contacto de 1 hora. Os volumes adicionados de NaOH 1 M (ou mol/dm³) a cada ensaio constam na tabela 5.

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,63	0,309	308	1,58
2	7,00	0,304	352	0,56
3	7,11	0,302	365	1,17
4	7,51	0,302	384	0,58
5	7,80	0,306	391	0,57
6	9,15	0,298	398	0,81
7	9,41	0,291	405	2,37
8	10,45	0,294	527	9,12
9	10,74	0,303	592	16,60

Da análise dos dados da Tabela 6, podemos verificar que para os tempos de contacto de uma hora, verificamos que não existe uma variação significativa dos parâmetros de pH e da concentração de manganês. Por outro lado é possível observar um incremento substancial no valor de condutibilidade que se deve ao aumento da concentração de hidróxido de sódio, essa relação é linear, como se pode observar pela Fig. 9, e constante em todos os ensaios efetuados. Relativamente à turbidez, existe um aumento considerável para os valores de pH mais elevados devido à formação de partículas coloidais previsivelmente de $Mn(OH)_2$.

A Fig. 9, representa a condutibilidade relativamente à concentração de NaOH presente na solução em estudo. No anexo I encontram-se os cálculos efetuados para a determinação da concentração NaOH em cada ensaio.

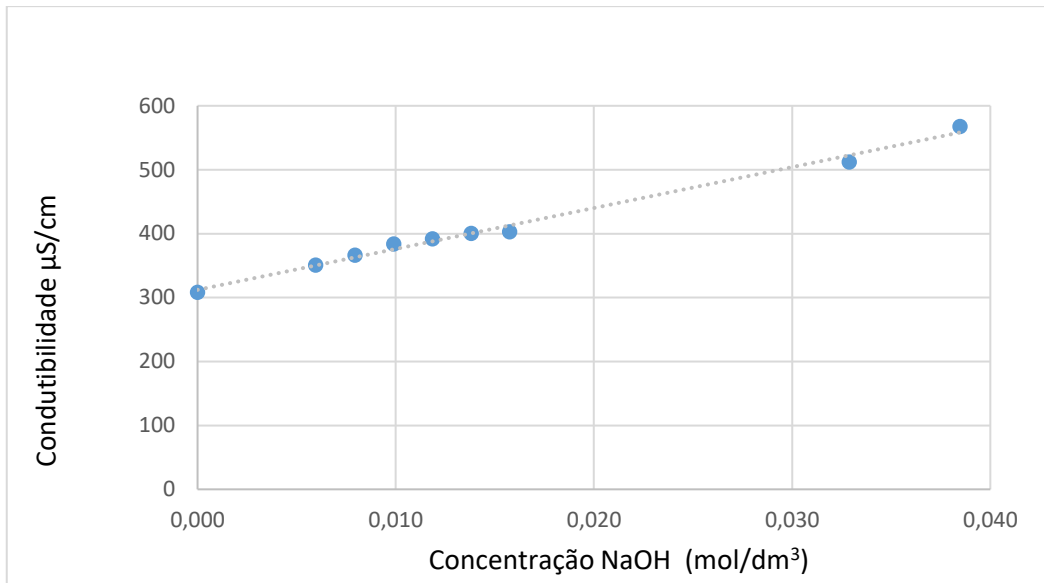


Figura 9 - Representação da linearidade da condutibilidade em função da concentração de NaOH, após 1 hora de contacto

Na tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para os valores de pH, concentração de manganês, condutibilidade e turbidez após tempo de contacto de 3 horas.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,74	0,300	306	1,66
2	7,20	0,295	348	0,84
3	7,23	0,302	365	0,81
4	7,58	0,294	383	1,01
5	7,87	0,294	390	0,87
6	9,10	0,280	398	0,71
7	9,36	0,185	404	1,51
8	10,36	0,182	517	7,26
9	10,64	0,200	577	15,30

Após o tempo de contacto de 3 horas verificava-se que os únicos parâmetros que sofrem alterações relativamente aos valores apresentados na Tabela 6 é a concentração de manganês e a turbidez. Com este tempo de contacto, é possível observar a ocorrência da precipitação das partículas que, no ensaio anterior, estavam hipoteticamente, sob a forma coloidal. Consequentemente, há uma diminuição do valor da concentração de manganês

a partir do ensaio nº 7 (pH de 9,36). É de realçar que esta observação é acompanhada por uma diminuição da turbidez.

A tabela 8 sistematiza os resultados para os ensaios de pH, concentração de manganês, condutibilidade e turbidez após 6 horas de tempo de contacto.

Tabela 8 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 6 horas, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,97	0,306	308	1,06
2	7,33	0,293	351	0,604
3	7,40	0,296	368	0,591
4	7,74	0,290	385	0,67
5	8,00	0,290	393	0,861
6	8,98	0,282	401	0,802
7	9,19	0,188	402	1,17
8	10,18	0,197	508	1,81
9	10,42	0,137	558	8,18

Os resultados obtidos após o tempo de reação de 6 horas (Tabela 8) nos diversos ensaios, a diferentes pH, podemos verificar que os parâmetros que sofrem alteração são a concentração de manganês e a turbidez, o ião manganês precipita e deixa de estar em solução, assim como as partículas coloidais que vão deixando de estar em suspensão. Relativamente aos parâmetros de pH e de condutibilidade não existem diferenças significativas entre os tempos de contacto anteriores.

Na tabela 9 são reportados os resultados para os ensaios de pH, a concentração de manganês, condutibilidade e turbidez, após o tempo de contacto de 9 horas, após ter iniciado o ensaio.

Tabela 9 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 9 horas, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade ($\mu\text{S/cm}$)	Turbidez (NTU)
1	6,85	0,311	310	1,54
2	7,35	0,296	351	1,48
3	7,38	0,308	367	1,21
4	7,64	0,305	384	0,84
5	7,94	0,305	393	0,72
6	9,21	0,302	404	0,85
7	9,42	0,201	400	1,12
8	10,43	0,181	496	2,05
9	10,75	0,140	543	7,32

Os resultados obtidos após o tempo de reação de 9 horas nos diversos ensaios a diferentes pH, são consistentes com os que foram obtidos após o tempo de reação de 6 horas, verifica-se a continuação da estabilidade dos valores de pH e de condutibilidade e a lenta diminuição dos valores e turbidez e do íon manganês.

Na Fig. 10, estão sistematizados os valores da concentração de manganês nos diversos ensaios realizados, de forma a ser mais claro o efeito do incremento do pH sobre o íon de interesse para o estudo.

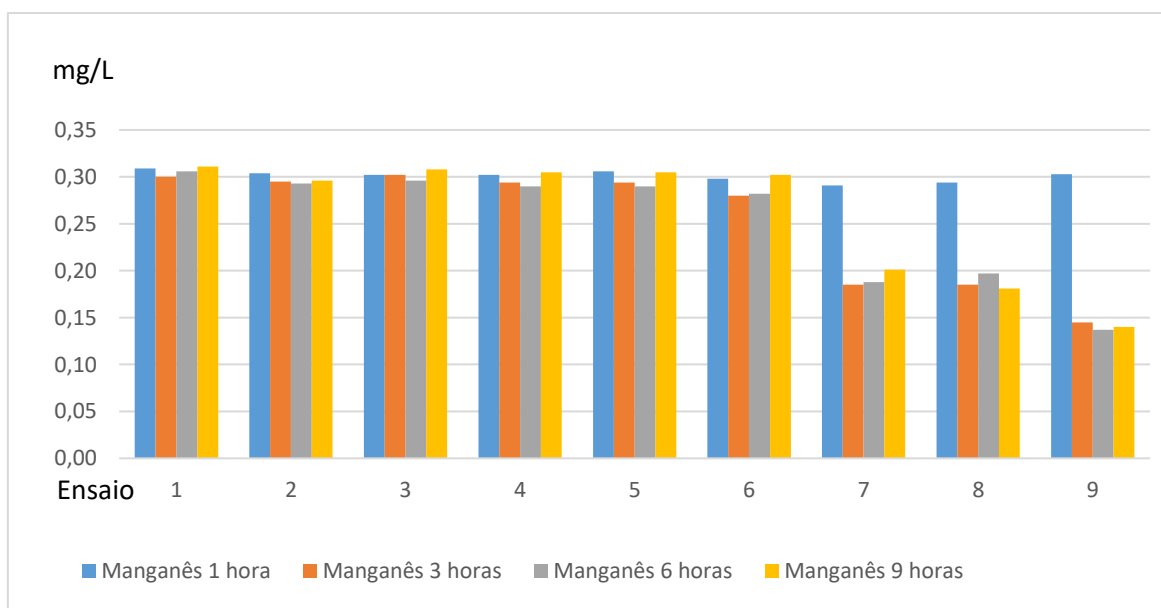


Figura 10 - Gráfico da variação da concentração de manganês em função do tempo de contacto

Após a análise da Fig. 10, podemos observar que quando o tempo de contacto é inferior ou igual a 1 hora, praticamente não existe alteração do valor da concentração de manganês, que se mantém constante em todos os ensaios. A partir das 3 horas de tempo de contacto, a partir do ensaio 7 (pH superior a 9,4), começamos a observar uma diminuição significativa do teor de manganês em solução e também a verificar-se a existência de flocos com iões manganês visíveis a olho nu. O fenómeno físico da separação dos iões, através da formação de precipitado, na forma de hidróxido, é demorado e por isso temos elevados valores de turbidez com tempos de contacto menores e com valores de turbidez menores para tempos de contacto maiores (ver Fig. 11), de realçar também que a diferença entre os tempos de 6 e 9 horas aparentemente não é significativa.

Na Fig. 11, estão sistematizados os valores de pH nos diversos ensaios realizados, de forma a ser mais claro o efeito do incremento do pH conjuntamente com a alteração dos valores da turbidez.

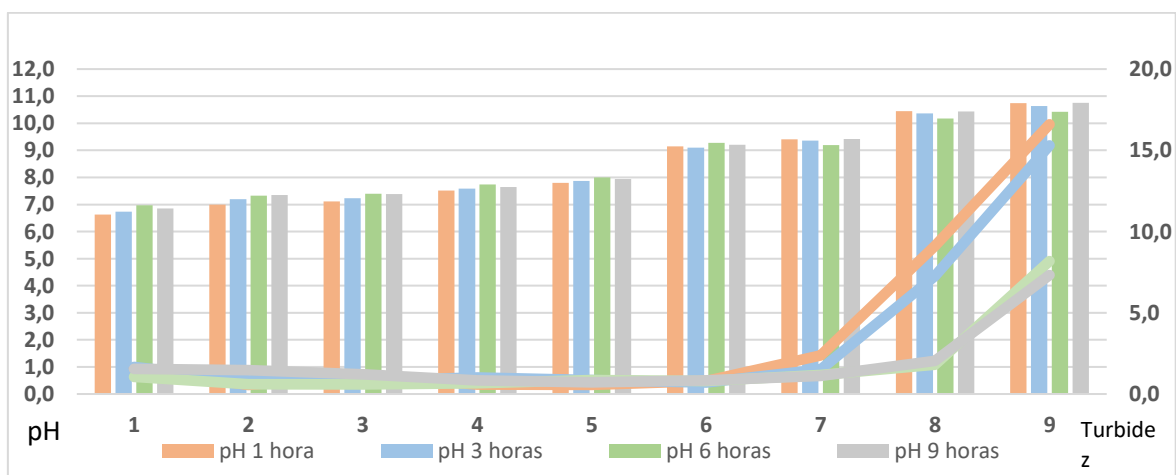


Figura 11 - Gráfico resumo da variação do pH e da turbidez em função do tempo de contacto

Em suma, podemos concluir que para pH inferior a 9, não existe qualquer diminuição da concentração do ião manganês presente na água bruta, o que está de acordo com os resultados esperados, e que é consistente com a bibliografia consultada como o valor indicado de pH 9,0 por Balikungeri et al. (1985) e de 9,5 (Robinson e Dixon, 1986, Sawyer and Mccarty, 1978; Clair et al., 1978) em que indicam sempre valores superiores a 9 de pH para que haja a precipitação do ião manganês.

A Fig. 12 sistematiza a percentagem de remoção do íon manganês após 9 horas de contacto, nas condições descritas.

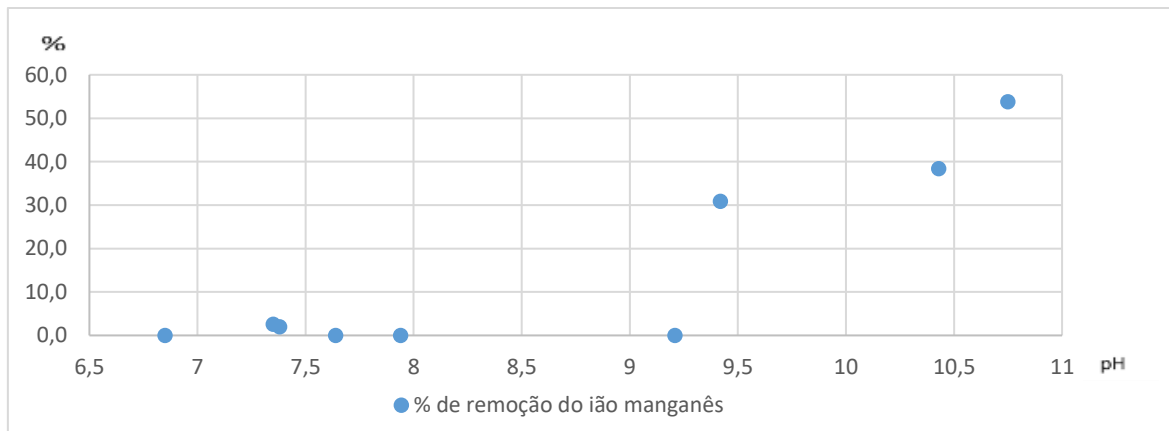


Figura 12 - Percentagem de remoção do íon manganês após 9 horas de tempo de contacto (sem meio filtrante)

Na Fig.12, podemos observar que, no máximo e após 9 horas de tempo de contacto, a percentagem de remoção do íon manganês é de cerca de 54% - para mais informações consultar anexo I.

Em nenhum dos ensaios, a água tratada através da metodologia estudada para a de subida de pH como forma de precipitação do íon manganês, sem recorrer a meio filtrante, seria possível a produção de água para consumo humano, uma vez que não cumpre simultaneamente os valores paramétricos definidos no Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro, para o íon manganês que é de 50 $\mu\text{g/L}$ e para o pH que deve estar compreendido entre $\geq 6,5$ e $\leq 9,5$, no que diz respeito ao parâmetro condutibilidade, o valor de referência máximo é de 2500 $\mu\text{S/cm}$, valor que não é ultrapassado em nenhum ensaio. Contudo, para a turbidez (ou turvação) o valor paramétrico é de 4 NTU, exceto no caso de tratamento de águas superficiais, em que o valor paramétrico da turbidez à saída da estação de tratamento não deve ser superior a 1,0 NTU. No entanto, tal não se aplica ao estudo em causa, uma vez que se trata de água captada em profundidade. Os ensaios 8 e 9 não cumprem a legislação uma vez que têm valores consideravelmente superiores a 4 NTU.

3.3 Estudo das condições de precipitação do ião manganês a pH elevado com meio filtrante

Na impossibilidade de efetuar ensaios com meio filtrante em escala piloto, que poderia ser como exemplificado na Fig. 13, em a camada filtrante é constituída por apenas por areia e seixos, assume-se para efeitos deste estudo que o meio filtrante produziria resultados equivalentes aos obtidos aquando da filtração da amostra por um filtro de 0,45 micrómetro (μm), considerando que a definição tradicional da fração dissolvida é para filtros de membrana com porosidade entre 0,2 a 1×10^{-6} m ou seja de 0,2 a 1 micrómetro (Hem, 1963).

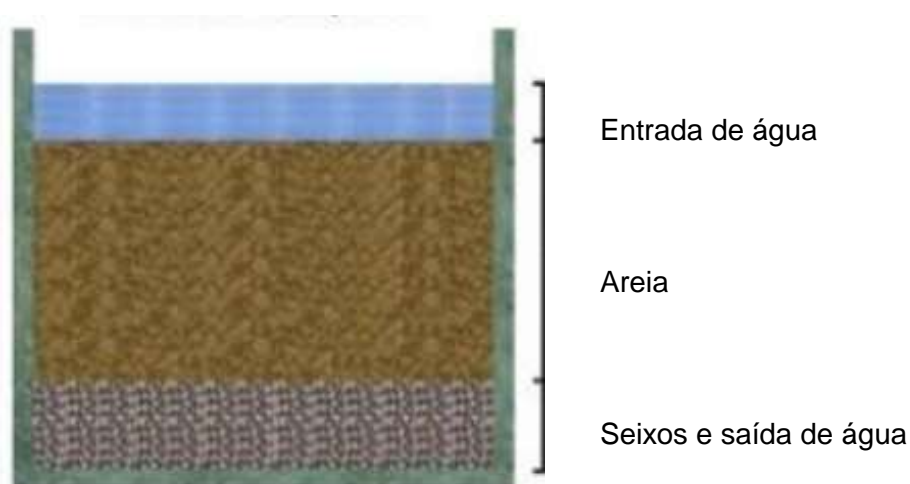


Figura 13 - Exemplo típico de filtro de areia - camada simples

Tal como os ensaios discutidos na secção anterior, todas as condições foram mantidas e seguido o mesmo protocolo; i. e. foram utilizados os mesmos valores de hidróxido de sódio definidos na tabela 5, e também foi replicado o efeito para contacto de 1, 3, 6 e 9 horas. De realçar que os ensaios foram efetuados com água com a mesma origem, apenas em dia diferente e por isso com a concentração de manganês ligeiramente diferente, embora concordante com a caracterização inicial da captação do PDH3.

Tal como no ensaio anterior, são retiradas tomas de amostra sobrenadante, cerca de 100 mL, com uma pipeta, de forma a haver o mínimo de perturbação possível no sistema em estudo e também os ensaios de pH, condutibilidade, turbidez e concentração de manganês são realizados de imediato. Este procedimento é continuamente repetido para todos os conjuntos de testes.

Na tabela 10 são apresentados os resultados analíticos obtidos após tempo de contacto de 1 hora e após a filtração do sobrenadante com um filtro com porosidade 0,45 μm .

Tabela 10 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C (amostras filtradas)

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade ($\mu\text{S/cm}$)	Turbidez (NTU)
1	6,63	0,318	315	0,62
2	7,22	0,297	358	0,61
3	7,42	0,308	373	0,69
4	7,39	0,281	388	0,90
5	8,20	0,293	402	1,24
6	9,16	0,237	410	0,63
7	9,43	0,196	419	0,72
8	10,50	0,022	554	0,73
9	10,66	0,012	602	0,53

Após a filtração com o filtro de 0,45 μm podemos verificar que o pH varia sensivelmente da mesma forma que variam as amostras não filtradas, a concentração do íon manganês altera de forma significativa, sempre a diminuir com o aumento de pH, no entanto para valores de pH superiores a 9,5 verifica-se uma descida bastante relevante (em uma ordem de grandeza) da concentração de manganês em solução. Os valores de condutibilidade são semelhantes aos das amostras não são filtradas, de variação linear em função da concentração de NaOH presente, tal como na Fig. 9, facto previsível, uma vez que a condutibilidade mede a quantidade de íões presentes na solução e estes não ficam retidos nos filtros. Relativamente aos valores da turbidez verificamos que se mantêm estáveis em todos os ensaios, o que faz prever que todas as partículas coloidais ficam retidas nos filtros.

Na tabela 11 são apresentados os resultados analíticos obtidos após tempo de contacto de 3 horas e após a filtração do sobrenadante com um filtro com porosidade 0,45 μm .

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C (amostras filtradas)

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,71	0,324	316	0,88
2	7,33	0,300	357	0,81
3	7,45	0,302	373	0,87
4	7,43	0,283	388	0,75
5	8,22	0,298	401	0,69
6	9,13	0,234	410	0,54
7	9,41	0,199	420	0,57
8	10,46	0,023	550	0,62
9	10,61	0,011	598	0,86

No segundo ensaio, após 3 horas de tempo de contacto, existe uma consistência de valores para todos os ensaios realizados face aos obtidos na tabela 10 – com apenas 1 hora de tempo de contacto.

O ensaio foi repetido, seguindo o protocolo e permitindo um tempo de contacto de 6 horas, foi retirada amostra do sobrenadante e posteriormente filtrada com o filtro de porosidade de 0,45 µm.

Tabela 12 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 6 horas, e a 25°C (amostras filtradas)

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,94	0,325	313	0,65
2	7,35	0,325	357	0,65
3	7,56	0,320	373	0,69
4	7,52	0,310	388	0,97
5	8,27	0,292	401	0,81
6	9,12	0,233	406	0,70
7	9,39	0,180	419	0,72
8	10,39	0,015	544	0,75
9	10,53	0,011	590	0,62

Após o tempo de contacto de 6 horas, não se verificam alterações dignas de registo face aos valores obtidos no primeiro conjunto de ensaios, com tempo de contacto de 1 hora e posteriormente filtradas.

Apesar de no ensaio anterior não se verificarem alterações face ao anterior, e de forma a manter o protocolo definido, foi efetuado o estudo após o tempo de contacto de 9 horas, filtrando as amostras com filtro de porosidade de de 0,45 µm.

Tabela 13 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água em meio alcalino, após o tempo de contacto de 9 horas, e a 25°C (amostras filtradas)

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	6,88	0,325	313	0,65
2	7,33	0,325	359	0,66
3	7,59	0,321	371	0,69
4	7,58	0,311	386	0,98
5	8,19	0,294	399	0,82
6	9,14	0,231	406	0,71
7	9,35	0,175	422	0,72
8	10,41	0,013	548	0,75
9	10,51	0,011	594	0,63

Após o tempo de contacto de 9 horas, continuam a não se verificar alterações, podemos prever que caso haja meio filtrante, com pH na ordem de 10,5 e com apenas 1 hora de tempo retenção hidráulica é possível retirar quase todo o ião manganês da água bruta em estudo. Esta conclusão carece obviamente de confirmação com meio filtrante em escala piloto.

Na Fig. 14 são sistematizados os valores da concentração de manganês nos diversos ensaios realizados, com as amostras filtradas de forma a avaliação de forma a ser mais claro o efeito sobre o ião de interesse para o estudo.

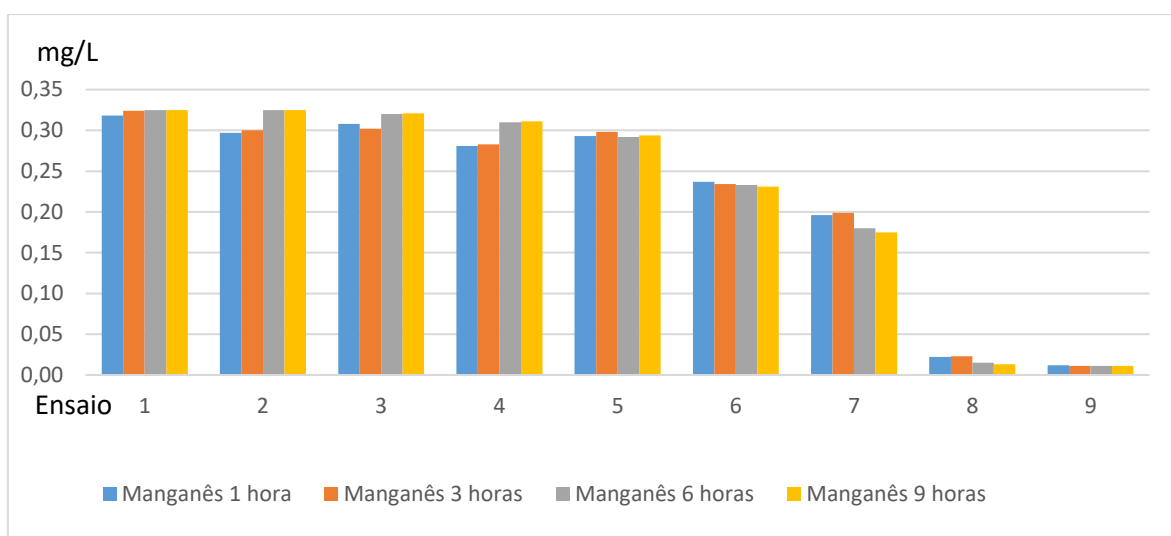


Figura 14 - Gráfico da variação do pH em função do tempo e contacto – amostra filtrada

Na Fig. 15 estão sistematizadas as percentagens de remoção do ião manganês após 1 hora de contacto, com amostras filtradas (em substituição do meio filtrante).

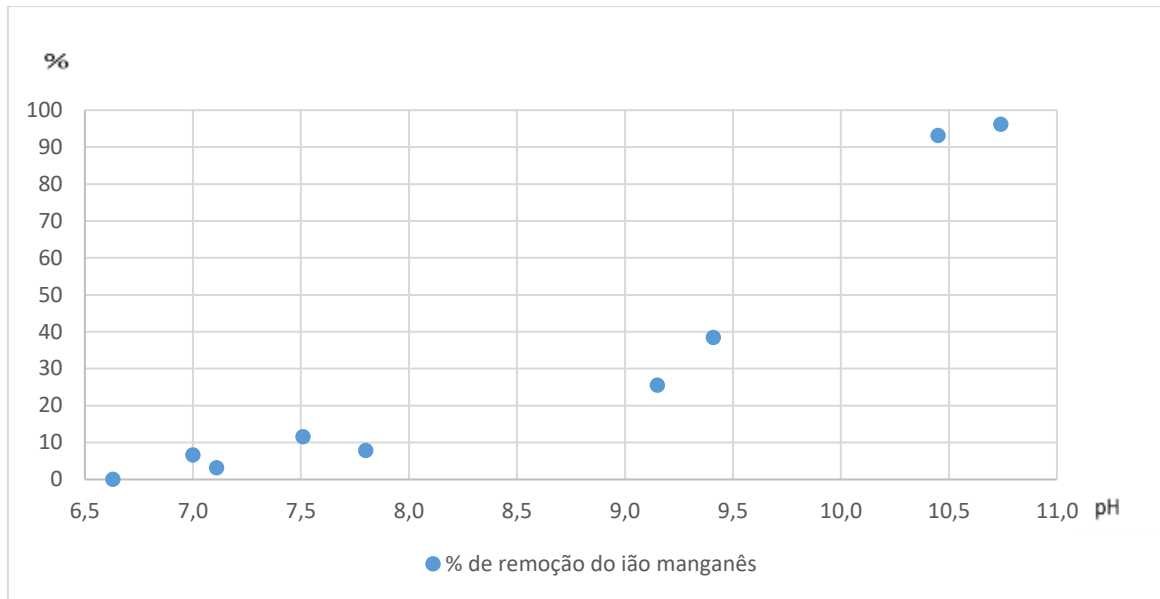


Figura 15 - Percentagem de remoção do ião manganês após 1 horas de tempo de contacto (sem meio filtrante)

Relativamente à qualidade da água para consumo humano, a água resultante deste tratamento, no final de 1 hora de tempo de contacto apresenta resultados muito animadores, com eficiência de remoção do ião manganês de mais de 90% e com valores do ião manganês na ordem dos 20 $\mu\text{g/L}$ (tal como preconizado pela Águas do Centro Litoral), contudo não deixa de ser relevante o facto de a água ter que ser reequilibrada a pH próximo de 7 para cumprimento da legislação, uma vez que o valor de pH não cumpre o disposto no Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro (valor de pH entre 6,5 e 9,5), não obstante, é necessário não só ter em conta as questões relacionadas com a palatibilidade da água, mas também por questões de manutenção das infraestruturas uma vez que uma água muito rica em iões pode potenciar incrustações e obstruções nos sistemas de abastecimento de água.

3.4 Estudo das condições de precipitação do ião manganês em água ultra pura

De forma a avaliar se o efeito de remoção do ião manganês a pH elevado tem um comportamento semelhante na matriz em estudo e em água ultra pura, foi efetuado um conjunto de ensaios em que se substituiu a água natural do PDH3 por água ultra pura, com uma concentração em manganês próxima da concentração real, foram adicionadas as mesmas quantidades de hidróxido de sódio 1 molar, definidas na tabela 5 a cada ensaio, tal como nos testes anteriores e foram avaliados os mesmos parâmetros: pH, concentração de manganês, turbidez e condutibilidade. Na tabela 14 apresentam-se os resultados

obtidos em água ultra pura com uma concentração teórica de 0,300 mg/L, submetido ao mesmo tipo de condições, tal como nos ensaios anteriores.

Tabela 14 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água ultra pura (reforçada com uma solução de 0,300 mg/L de ião manganês) em meio alcalino, após o tempo de contacto de 1 hora, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (µS/cm)	Turbidez (NTU)
1	5,97	0,294	10,64	0,08
2	10,85	0,299	115,2	0,66
3	10,98	0,298	155,4	0,68
4	11,08	0,299	194,9	0,80
5	11,17	0,295	239	0,95
6	11,24	0,301	277	0,64
7	11,29	0,293	315	0,70
8	11,62	0,288	662	0,77
9	11,69	0,290	781	0,91

Ao final do tempo de contacto de 1 hora os resultados obtidos demonstram que a partir do ensaio nº 2 o valor de pH sobe para 10,85, mantendo-se o pH em valores semelhantes embora com um aumento ligeiro com crescentes quantidades de hidróxido de sódio adicionado. Relativamente à concentração do manganês, no final da primeira hora de contacto não se verificam alterações significativas no valor obtido. A condutibilidade aumenta substancialmente e linearmente com o incremento de NaOH, tal como representado na Fig. 16 e a turbidez aumenta ligeiramente a partir do segundo ensaio.

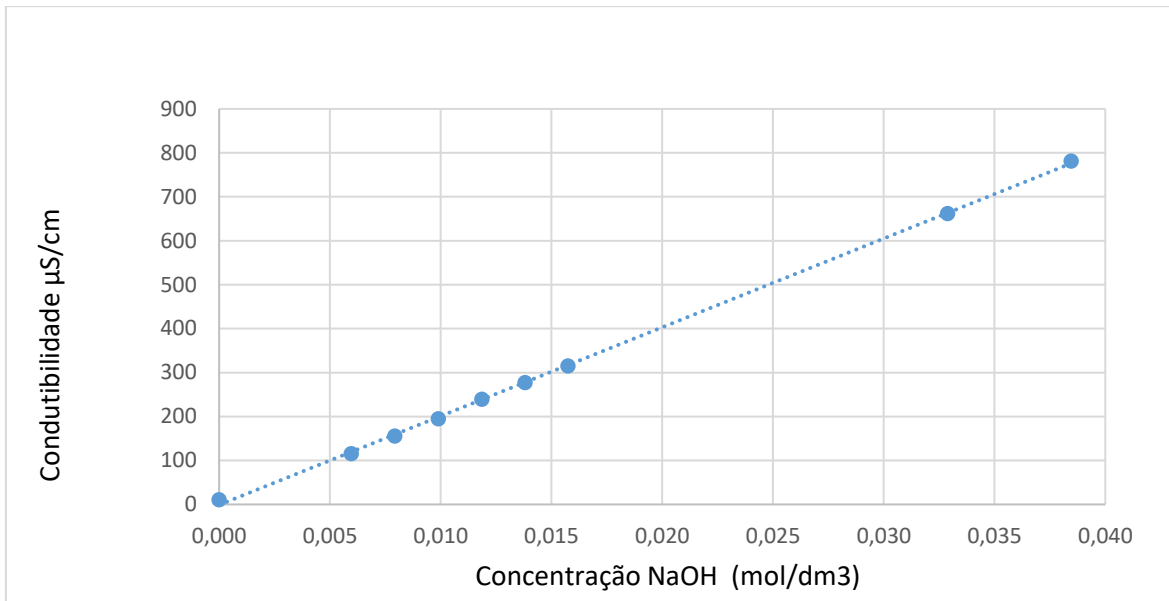


Figura 16 - Representação da linearidade da condutibilidade em função da concentração de NaOH, após 1 hora de contacto (em água ultra pura)

Na tabela 15 apresentam-se os resultados obtidos em água ultra com uma concentração teórica de 0,300 mg/L, no final do tempo de contacto de 3 horas, e posteriormente realizados os ensaios de interesse.

Tabela 15 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para amostras de água ultra pura (reforçada com uma solução de 0,300 mg/L de ião manganês) em meio alcalino, após o tempo de contacto de 3 horas, e a 25°C

Ensaio	pH	Manganês (mg/L)	Condutibilidade (μS/cm)	Turbidez (NTU)
1	5,95	0,296	10,68	0,08
2	10,84	0,299	115,1	0,66
3	10,99	0,295	155,2	0,67
4	11,07	0,299	194,4	0,81
5	11,17	0,294	240	0,93
6	11,24	0,300	277	0,65
7	11,28	0,294	315	0,71
8	11,61	0,290	664	0,78
9	11,66	0,292	786	0,94

A análise dos parâmetros do estudo no final de 3 horas de tempo de contacto demonstram que são muito semelhantes aos resultados obtidos na tabela 14 e por isso o estudo não

prosseguiu. Ficou claramente evidenciado que não existem variações nos resultados dos parâmetros em estudo em função do tempo de contacto sobre água ultrapura, com concentração teórica de manganês de 0,300 mg/L.

Os resultados obtidos evidenciam por um lado a capacidade tampão da água natural do PDH3 e por outro lado a necessidade de haver outros iões a coadjuvar o processo de precipitação do ião manganês.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Tobiason em 2016 refere que a remoção do ião manganês através da subida de pH não seria uma metodologia comum para o tratamento da água para consumo humano, contudo indicava uma ETA em Providence, capital do estado de Rhode Island (Estados Unidos da América), que foram utilizados carbonato de cálcio e cloro livre, antes da passagem da água pelo meio filtrante, para a remoção do ião manganês na água da origem e posterior produção para consumo humano.

Após pesquisa bibliográfica não foi encontrada nenhuma referência a estudos sobre a remoção do ião manganês na água bruta através da subida do pH com NaOH. Efetivamente após analisar as referências teóricas e diagramas de estabilidade para o ião em causa, tudo indicaria que seria possível, subindo o pH com NaOH, e precipitar o ião de interesse sob a forma de hidróxido.

No sentido de comprovar na prática toda a informação descrita na bibliografia, num primeiro conjunto de ensaios fez-se variar o tempo de contacto a pH diferentes, iniciando com pH 7 e terminando com pH próximo de 10,7. Efetivamente é possível alguma remoção da concentração do manganês na água que passa de valores na ordem dos 300 µg/L para valores de 150 µg/L (cerca de 50% de remoção). No entanto este resultado não era satisfatório, uma vez que o objetivo era a obtenção de água para consumo humano e o resultado não cumpria a legislação em vigor (Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro) que estabelece como valor paramétrico para o ião manganês o valor de 50 µg/L, pelo que esta metodologia não será solução para os problemas de excesso do ião manganês na ETA da Boavista no PDH3.

Assim, foi efetuado um segundo estudo, onde foram testadas as mesmas condições e concentrações, apenas com a inclusão de uma filtração com um filtro de porosidade de 0,45µm, comumente aceite pela comunidade científica como capaz de produzir resultados equivalentes aos que seriam produzidos se a água passasse pelas várias camadas do meio filtrante. Na Fig.17 são apresentados os resultados obtidos no final de 1 hora de tempo de contacto e a 25°C.

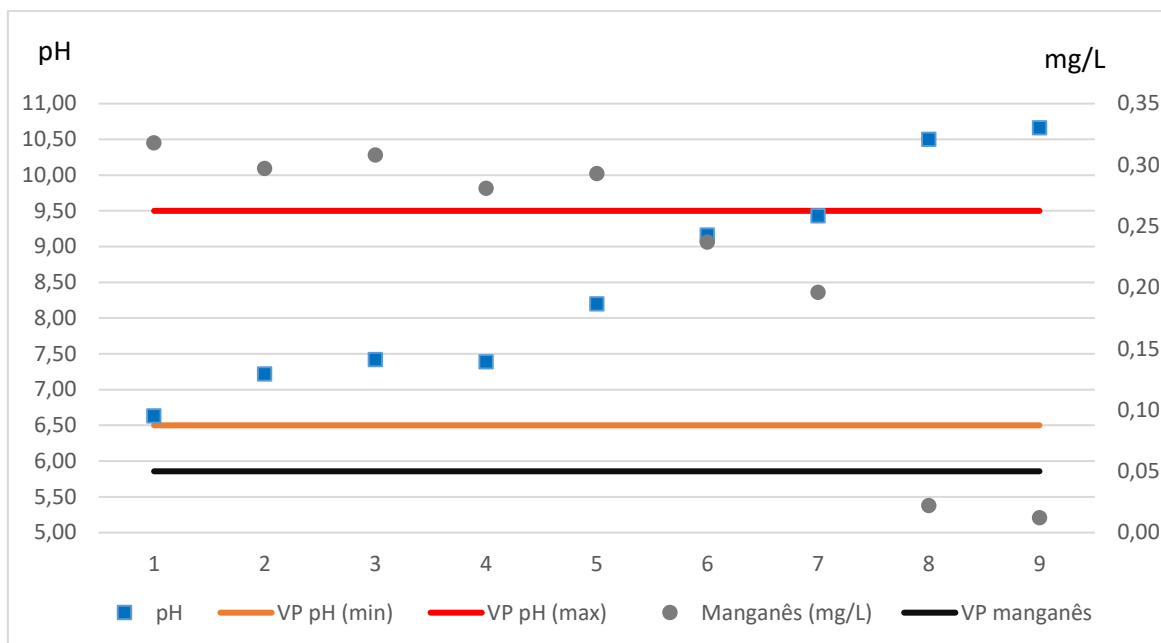


Figura 17 - Gráfico de valores obtidos de pH e concentração de manganês para tempo de contacto de 1 hora (filtradas)

A concentração de manganês diminui de forma significativa com o aumento de pH, sendo que a partir do pH de 10,5 verifica-se uma descida bastante relevante da concentração de manganês (remoção do ião manganês superiores a 93%) em solução e cumpre a legislação aplicável (graficamente representado como a linha a preto). Apesar deste resultado satisfatório o pH ultrapassa o valor de 9,5 (valor máximo legal) e por isso não cumpre a legislação aplicável (Decreto-Lei 306/2007 de 27 de agosto, alterado pelo Decreto-Lei 152/2017 de 7 de dezembro). Ou seja, posteriormente à adição de NaOH e passagem por meio filtrante, teria que existir uma etapa do tratamento em que fosse possível diminuir o pH de forma a reequilibrar a água.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram identificados alguns aspetos que permitirão avaliar de forma mais eficaz e coerente, os resultados obtidos. Portanto será necessário ensaiar este processo de tratamento em escala piloto, assim como ensaiar o reequilíbrio da água em condições tão próximas da realidade quanto possível.

Em suma, este trabalho permitiu concluir que é possível remover o ião manganês, recorrendo à subida de pH com NaOH, contudo originará uma grande alteração das características da água, o que para os consumidores da água proveniente da ETA da Boavista, muito habituados a uma água leve seria uma grande mudança. Assim, sem que seja reequilibrada a água, esta não será uma metodologia de tratamento aconselhável.

BIBLIOGRAFIA

- Alves, C. (2010). *Tratamento de águas de Abastecimento, 3ª edição* ISBN 978-972-8953-1. Porto: Publindustria, Edições Técnicas.
- APDA, A. P. (2013). *Associação Portuguesa de Distribuidores de Água - Ficha Técnica Manganês*.
- Aziz, H. A., & Smith, P. G. (1992). The Influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Research - Journal - Elsevier*, vol 26, 853 - 855.
- Brereton, R. G. (2003). *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. University of Bristol, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry* ISBN 978-3-642-73093-1. Bookmetrix.
- Cavaleiro, A. M. (1999). *Química Inorgânica Básica*. Universidade de Aveiro.
- Cerrato, J., Falkinham, J., Dietrich, A., Knocke, W., McKinney, C., & Pruden, A. (2010). Manganese-oxidizing and reducing microorganisms isolated from biofilms in chlorinated drinking water systems. *ScienceDirect - Water Reserch*, 3935 - 3945.
- ERSAR. (2017). *Controlo de Qualidade de Água para Consumo Humano vol 2. ERSAR*.
- Hem, J. D. (1963). *Chemical Equilibria and Rates of Manganese Oxidation*. United States Government Printing Office, Washington: Geological Survey Water-Supply Paper 1667-A.
- IRAR. (2003). *Recomendação IRAR 2003 - Controlo de Ferro e do Manganês na água para consumo humano. IRAR*.
- Jean Rodier, B. L. (2016). *L'Analyse de l'eau, contrôle et interprétation, 10e édition*. DUNOD.
- John E. Tobiason, A. B. (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources. *WATER POLLUTION (S SENGUPTA, SECTION EDITOR)*, 168–177.
- Katsumi Goto, S. T. (1977). Spectrophotometric Determination of Manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a Non ionic Surfactant. *Pergamon Press*, 752 - 753.
- Kim, E., & Paul, G. (1987). Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. *science direct*, 37-52.
- Moruzzi, R. B., & Reali, M. A. (abril de 2012). Revista de Engenharia e Tecnologia. *OXIDAÇÃO E REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS PARA FINS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO OU INDUSTRIAL*, pp. 29 - 41.
- SMEWW. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water Wastewater, 23rd edition*. United States of America: American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF).

Stone, A. T. (1983). *The reduction and Dissolution of Mn (III) and Mn (IV) oxides by organics*. Pasadena,: Califórnia 91125.

Valente, A., & Lobo, V. (2000). *Corrosão - Fundamentos, Prevenção e Efluentes*. ECEMEI.

Vries, D., Bertelkamp, C., Kegel, F., & B. Hofs, J. D. (9 de Novembro de 2016). Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration. *Water Research*, pp. 35 - 45.

World Health Organization. (2011). Obtido de World Health Organization - Guidelines For Drinking-Water Quality FOURTH EDITION: <https://www.who.int>

World Health Organization. (2018). Obtido de World Health Organization: <https://www.who.int/topics/water/en/>

ANEXOS

Anexo I

A tabela seguinte tem por base os dados necessários para efetuar os cálculos representados no gráfico 1.

Concentração de NaOH – 1 mol.dm^{-3}

Através da relação das diluições: $C1.V1=C2.V2$

Ensaio	Volume NaOH adicionado (mL)	Condutibilidade $\mu\text{S/cm}$	Volume total (mL)	conc NaOH (mol.dm^{-3})
1	0	308	500	0,000
2	3	351	503	0,006
3	4	366	504	0,008
4	5	384	505	0,010
5	6	392	506	0,012
6	7	400	507	0,014
7	8	403	508	0,016
8	17	512	517	0,033
9	20	568	520	0,038

Nota: Para efetuar o cálculos da Fig. 16, os valores de base são exatamente os mesmos, com exceção dos valores de condutibilidade.

Anexo II

O anexo II contém a instrução técnica da condutibilidade, segundo a qual foram efetuados todos os ensaios de condutibilidade constantes neste documento.

CONDUTIVIDADE (ELETROMETRIA)

Instrução Técnica

1. Objetivo e campo de aplicação

A presente norma especifica um método de eletrometria para determinação da condutividade de águas consumo, naturais doces e piscinas.

2. Resumo

A condutividade mede a capacidade de uma solução aquosa para conduzir a corrente elétrica; esta capacidade depende dos íons presentes na solução (da sua concentração, mobilidade e valência) e da temperatura a que é efetuada a medição.

A medida da condutividade permite determinar o grau de mineralização de uma água de modo a avaliar o efeito da concentração total de íons no equilíbrio químico, o efeito fisiológico em plantas e animais, taxas de corrosão, etc.

3. Equipamento, material e reagentes

3.1 Equipamento

- Titulador Automático (condutivímetro, com compensação de temperatura)
- Célula de condutividade equipada com uma sonda de temperatura – CDC401

3.2 Material

Material de laboratório de uso corrente

3.3 Reagentes

Usar água ultrapura para preparação de todos os padrões e soluções intermédias

- Solução padrão comercial KCl, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C ou 1276 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C

Solução comercial rastreada

- Solução padrão comercial KCl, 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C ou 75,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C

Solução comercial rastreada

4. Procedimento de ensaio

4.1 Calibração da célula de condutividade

- Utilizando a soluções padrão de 1276 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (a 20°C) previamente termostalizadas a uma temperatura de cerca de 20°C, proceder de acordo com o descrito na IT.88 - TitraLab AT1000 Alcalinidade, pH & Condutividade
- Registrar o valor da constante da célula no IM.141.

CONDUTIVIDADE (ELETROMETRIA) – Instrução Técnica continuação

4.2 – Leitura da condutividade de amostras

- Termostatar as amostras a uma temperatura o mais próximo possível dos 20°C.
- Proceder de acordo com o descrito na IT.88 - TitraLab AT1000 Alcalinidade, pH & Condutividade.

Nota: Entre cada uma das amostras, os eletrodos devem ser cuidadosamente lavados com água ultra pura

5. Controlo de Qualidade

5.1 Preparação dos padrões de controlo

Padrões (20°C)		Solução Inicial	Volume pipetar	Volume balão	Periodicidade
PLQ	38 µs/cm	75,8 µs/cm	25 mL	50 mL	Semanal

5.2 Leitura dos padrões de controlo

Padrões	Periodicidade	
PLQ 38 µs/cm (a 20°C)	Ler diretamente as soluções padrão	Semanal
PC 75,8 µs/cm (a 20°C)		Por sessão de trabalho
PC 1276 µs/cm (a 20°C)		
Duplicado	Preparar, independentemente, dois ensaios de uma mesma amostra	Por sessão de trabalho ou de 20 em 20 amostras
Calibração da célula de condutividade		Mensal e sempre que ocorrer incumprimento do CA para os padrões de controlo

6. Resultados

6.1 Leitura das amostras

- Os resultados indicados no equipamento são apresentados em µS/cm, segundo os critérios estabelecidos no programa InLab LIMS, sendo registada a respetiva temperatura, de acordo com a estimativa das incertezas.

7. Referências Bibliográficas

- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" – 23rd Edition (2017) – 2510 – B
- CONDUCTIVITY OF WATER - Based on ISO Standard 7888:1985

Anexo III

O anexo III contém a instrução técnica do pH, segundo a qual foram efetuados todos os ensaios de pH constantes neste documento.

pH (POTENCIOMETRIA) Instrução Técnica

1. Objetivo e campo de aplicação

A presente instrução especifica um método potenciométrico para determinação de pH em águas de consumo, naturais doces, piscinas, residuais e lamas, com valores compreendidos entre 0 e 14 unidades de pH.

O valor de pH é um dos parâmetros necessários à monitorização das lamas urbanas, de lamas industriais similares e de lamas provenientes das estações de tratamento de águas. É ainda necessário na determinação da possibilidade de utilização de lamas na agrícola ou da sua deposição em aterros sanitários. O valor de pH da lama líquida de águas residuais pode ser usado para motorizar o desempenho de um digestor.

As medidas do pH podem ser afetadas pela temperatura de duas formas:

- Efeitos mecânicos causados por alterações das propriedades dos elétrodos.
- Efeitos químicos causados por alterações no equilíbrio.

2. Resumo

O pH, definido por Sorenson como $-\log [H^+]$, representa a "intensidade" do fator de acidez de uma amostra.

O princípio da medição do pH baseia-se na determinação da atividade do ião hidrogénio através de uma medição potenciométrica utilizando um elétrodo de vidro e um elétrodo de referência, ou ainda um elétrodo combinado. A força eletromotriz produzida no elétrodo varia linearmente com o pH. Esta relação linear é descrita graficamente representando a medida da força eletromotriz em função do pH de diferentes tampões, sendo o pH da amostra determinado por extrapolação.

Uma vez que não é possível determinar a atividade dos iões hidrogénio isoladamente, o pH é definido operacionalmente numa escala potenciométrica. O Equipamento de medição de pH é calibrado potenciometricamente usando soluções tampão rastreadas ao NIST.

3. Equipamento, material e reagentes

3.1 Equipamento

- Titulador Automático (Potenciómetro)
- Eléctrodo Combinado com sensor de temperature – pH805

3.2 Reagentes

Utilizar água ultra pura na preparação de todos os padrões, soluções e execução da análise.

- Solução Tampão, pH 4
- Solução Tampão, pH 7
- Solução Tampão, pH 9

Todas estas soluções são tampões comerciais rastreados ao NIST

3.3 Material

Material de laboratório de uso corrente

4. Procedimento de ensaio

4.1 Calibração do Eléctrodo de pH

- Utilizando as soluções tampão de pH 4, pH 7 e de pH 9 previamente termostalizadas a uma temperatura de cerca de 20°C, proceder de acordo com o descrito na IT.88 - TitraLab AT1000 Alcalinidade, pH & Condutividade
- Registrar os valores obtidos do slope (%) e da compensação (mv) no IM.137.

4.2 - Leitura do pH de amostras

4.2.1 Leitura de pH de água

- Termostatizar as amostras a uma temperatura o mais próximo possível dos 20°C.
- Proceder de acordo com o descrito na IT.88 - TitraLab AT1000 Alcalinidade, pH & Condutividade.

NOTA: Entre cada uma das amostras, os eléctrodos devem ser cuidadosamente lavados com água ultra pura e desinfetado, caso se efetuem leituras de águas residuais ou de lamas.

4.2.2 Leitura de pH de lamas

a) Leitura do pH de lamas líquidas

Estas amostras contêm normalmente menos de 50 g de matéria seca por kg de lama e não requerem qualquer preparação prévia antes da medição do pH.

b) Leitura do pH de lamas pastosas ou sólidas

- Pesará para um erlenmyer uma quantidade de amostra que tenha aproximadamente 5 g de matéria seca. Adicionar água de modo a que o peso total seja igual a cerca de 100 g. Tapar o balão e agitar até que a amostra esteja perfeitamente dispersa.
- Termostatizar as amostras a uma temperatura o mais próximo possível dos 20°C.
- Mergulhar o eléctrodo de pH e a sonda de temperatura em cada uma das amostras e proceder à determinação do pH.

Nota: As amostras de lamas urbanas são fermentescíveis. No laboratório não devem ser guardadas ao ar livre, a sua conservação deve ser efetuada entre 0°C e 4°C. A manipulação da amostra de lamas deve ser feita usando luvas e proteção de cara, dos olhos e de todas as partes do corpo que possa ser contaminada em caso de rebentamento do frasco que contém a amostra.

pH (POTENCIOMETRIA) – Instrução Técnica continuação

5. Controlo de Qualidade

5.1 Calibração do potenciómetro

	Gama da calibração	Periodicidade
Calibração do potenciómetro	4 -7- 9	Sessão de trabalho

5.2 Preparação dos padrões de controlo

		Periodicidade
Tampão 7	Solução tampão 7	Sessão de trabalho ou de 20 em 20 amostras
Duplicado	Preparar, independentemente, dois ensaios de uma mesma amostra	

6. Resultados

O potenciómetro lê diretamente em unidades de pH sendo os resultados apresentados de acordo com os critérios estabelecidos no programa InLab LIMS Aqua, de acordo com a estimativa de incertezas.

7. Referências Bibliográficas

- pH – Jean Rodier , "L'Analyse de l'eau – 5.3.2", pág. 113 – 10e édition.
- Norma Europeia NP EN 12176 de 2000, "Caracterização das lamas – Determinação do valor de pH"
- PH DETERMINATIONS IN WATER – Based on ISO standard 10523:2008

Anexo IV

O anexo IV contém a instrução técnica da determinação da concentração de manganês, segundo a qual foram efetuados todos os ensaios da concentração de manganês constantes neste documento.

MANGANÊS (FOTOMETRIA) INSTRUÇÃO TÉCNICA

1. Objetivo e campo de aplicação

O presente método (*Method 8149*) é aplicável a águas de consumo e naturais doces, com uma concentração de Manganês, entre 0,01 e 0,20 mg/L.

Interferências:

Para amostras que contém dureza superior a 200mg/L de CaCO_3 , adicionar sal de *Rouchelle* à amostra, imediatamente a seguir a adicionar o ácido ascórbico na sequência do procedimento de ensaio.

2. Resumo

Inicialmente, todas as formas oxidadas de manganês são reduzidas a Mn^{2+} . Um reagente alcalino-cianeto é adicionado para eliminar potenciais interferentes e o indicador PAN combina-se com o Mn^{2+} para formar um complexo laranja cuja intensidade é proporcional à concentração de manganês na amostra. Os resultados são medidos a 560 nm.

3. Equipamento, material e reagentes

3.1 Equipamento

- Fotómetro DR 2800

3.2 Reagentes

Utilizar água ultra pura na preparação de todos os padrões, soluções e execução da análise.

- Solução Stock de Manganês, 1000 mg/L Mn – solução comercial;
- Reagente de ácido ascórbico;
- Solução de cianeto;
- Indicador PAN;
- Sal de *Rouchelle*;
- Hidróxido de Sódio, 5M;
- Ácido Nítrico, conc.

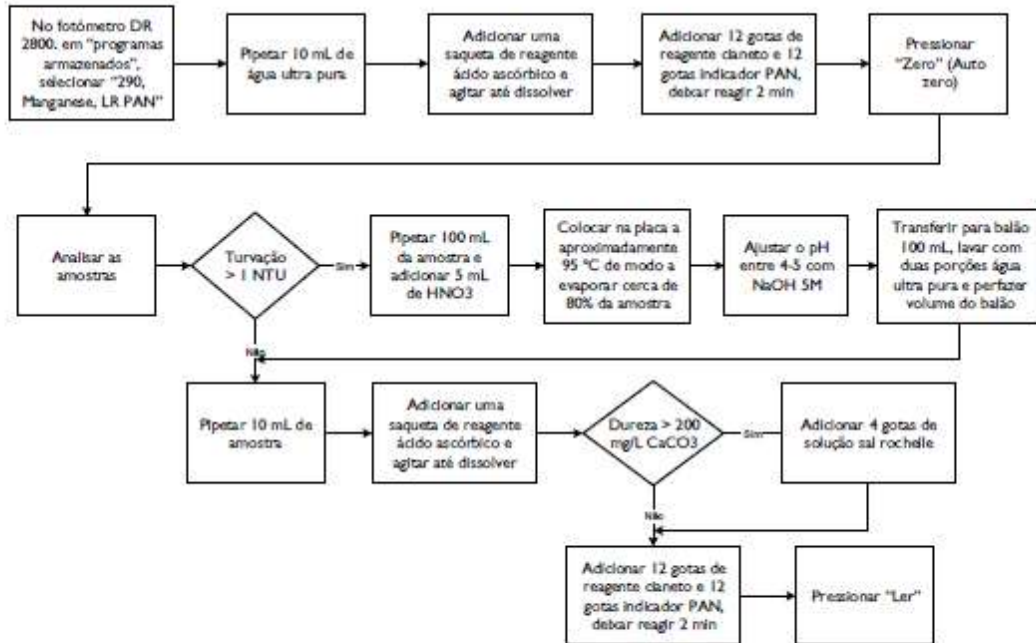
3.3 Material

Material de laboratório de uso corrente, perviamente descontaminado com ácido nítrico 10%.

- Células de vidro redondas de 10 mL

MANGANÊS (FOTOMETRIA) - Instrução Técnica continuação

4. Procedimento de ensaio



5. Controlo de Qualidade

5.1 Preparação da curva de calibração – a curva de calibração descrita é efetuada semestralmente e gravada como manganês_user.

Conc. Inicial Mn	Volume pipetar	Volume balão	Conc. final Mn
1000 mg/L	1,25 mL	250 mL	5 mg/L
1000 mg/L	0,5 mL	500 mL	1 mg/L

Conc. final Mn	Conc. Inicial Mn	Volume pipetar	Volume balão	Periodicidade
Branco	Preparar um ensaio com água ultra pura			Semestral e após verificação externa do fotómetro
P1	5 mg/L	0,2 mL	100 mL	
P2		0,4 mL	100 mL	
P3		1,0 mL	100 mL	
P4		1,0 mL	50 mL	

MANGANÊS (FOTOMETRIA) – Instrução Técnica continuação

Aprovado

P5	0,200 mg/L		2,0 mL	50 mL	
----	------------	--	--------	-------	--

5.2 Preparação dos padrões de controlo

Conc. Final		Conc. Inicial	Volume pipetar	Volume balão	Periodicidade
PLQ	0,010 mg/L	5 mg/L	0,2 mL	100 mL	Sessão trabalho
UPC	0,200 mg/L		2,0 mL	50 mL	
PC	0,050 mg/L		1,0 mL	100 mL	Sessão trabalho e sempre que seja necessário digerir amostras
Am. Reforçada	C _{amostra} +0,05 mg/L	5 mg/L	1,0 mL	+ 99 mL (amostra)	Quinzenal e sempre que seja necessário digerir amostras
Am. Reforçada digerida					
Duplicado		Preparar, independentemente, dois ensaios de uma mesma amostra			Semanal
Branco digerido		Preparar um ensaio com água ultrapura			Sempre que seja necessário digerir amostras

6. Resultados

Os resultados são lidos diretamente no equipamento, no programa do utilizador *manganês_user* e apresentados em mg/L Mn, segundo os critérios estabelecidos no programa *Inlab LIMS Aqua*, de acordo com a estimativa de incertezas.

7. Referências Bibliográficas

Instruções do fabricante – *Hach Lange*. – Method 8149, 10 Ed. , 2017

Anexo V

O anexo V contém a instrução técnica da determinação da turbidez, segundo a qual foram efetuados todos os ensaios de turbidez constantes neste documento.

TURVAÇÃO (Nefelometria) Instrução Técnica

1. Objetivo e campo de aplicação

A turvação na água é provocada pela presença de matérias em suspensão ou coloidais. O método é aplicável a águas de consumo, águas naturais doces e águas de piscinas.

A presença de fragmentos flutuantes e sedimentos grosseiros que assentem rapidamente, de bolhas de ar finamente divididas e de substâncias dissolvidas que absorvam a luz, são fatores que interferem com os valores de turvação da água, embora estes efeitos sejam pouco significativos em águas tratadas.

Pequenas diferenças entre as células utilizadas na determinação da turvação, podem ter um impacto significativo nas leituras efetuadas pelo que se deve procurar usar a(s) mesma(s) célula(s) na calibração do equipamento e leitura das amostras.

2. Resumo

Este método baseia-se na comparação da intensidade da luz dispersa pela amostra em determinadas condições, com a intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão de referência. Quanto maior for a intensidade da luz dispersa, maior é a turvação.

Uma suspensão de referência de Formazina (ou equivalente), é usada como padrão primário para calibração do equipamento.

A turvação deve ser determinada o mais rápido possível (num prazo máximo de 24h) e as amostras devem ser gentilmente agitadas de forma a garantir medições representativas.

3. Equipamento, material e reagentes

3.1 Equipamento

- Turbidímetro Hach - modelo 2100 N – Ligado, pelo menos, duas horas antes da sua utilização

3.2 Reagentes

Utilizar água ultrapura na preparação de todos os padrões, soluções e execução da análise.

- Solução stock A e B de Formazina, 4000 NTU - Solução comercial
- Solução padrão primário de polímero, 0,5 NTU - Solução comercial
- Solução padrão primário de polímero, 10 NTU - Solução comercial

4. Procedimento de ensaio

O turbidímetro deve apresentar as seguintes configurações:

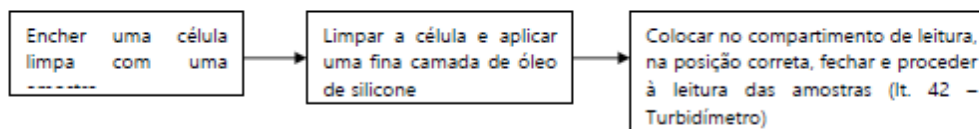
RANGE – AUTO;

SIGNAL AVG – ON;

RATIO – ON;

UNITS Exit – NTU

TURVAÇÃO (NEFELOMETRIA) – Instrução Técnica continuação



Nota: Para atualização imediata do visor, pressione **ENTER**

5. Controlo de Qualidade

5.1 Preparação da curva instrumental do equipamento, de acordo com a IT42, apenas no caso de incumprimento dos critérios de aceitação definidos no PD.11 – Garantia Qualidade Resultados, para verificação de curvas pré gravadas.

5.2 Preparação da curva de calibração

Conc. Inicial NTU	Volume pipetar	Volume balão	Conc. final NTU
4000	1 mL	100 mL	40

Conc. final NTU	Conc. Inicial NTU	Volume pipetar	Volume balão	Periodicidade
Branco	0,0	Preparar um ensaio com água ultra pura		Semestral
P1	0,50	1,25 mL	100 mL	
P2	1,00	2,5 mL	100 mL	
P3	4,00	10,0 mL	100 mL	
P4	10,00	25,0 mL	100 mL	

5.3 Preparação dos padrões de controlo

Conc. final NTU	Conc. Inicial NTU	Volume pipetar	Volume balão	Periodicidade
PLQ (a)	0,50	1,25 mL	100 mL	Sessão trabalho
UPC (a)	10,0	25,0 mL	100 mL	
Duplicado	Preparar, independentemente, dois ensaios de uma mesma amostra			Sessão de trabalho (amostras > LQ)

Estas soluções devem ser preparadas imediatamente antes da calibração.

(a) – As soluções de PLQ e PC podem ser preparadas através da solução de formazina ou, em alternativa, podem ser padrões comerciais de polímero.

TURVAÇÃO (NEFELOMETRIA) – Instrução Técnica continuação

6. Resultados

- Os resultados são lidos diretamente no equipamento e apresentados em NTU, segundo os critérios estabelecidos no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" – 23rd Edition (2017) - 2130-B.

No caso de haver necessidade de diluir as amostras, deve ler-se um ensaio em branco e descontar ao valor das amostras.

7. Referências Bibliográficas

- Manual de instruções do turbidímetro HACH – 2100 N
- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" – 23rd Edition (2017) - 2130-B
- ISO 7027-1:2016 (E) Determination of turbidity – part 1: quantitative methods