



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em  
Águas Residuais Urbanas**

**Eloise Melanie Maia de Borja**

Orientação: Professora Doutora Ana Paula Pinto

Co-orientação: Doutora Isabel Hespanhol

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação de Mestrado

Évora, 2013

*Esta dissertação não inclui as críticas e as sugestões feitas pelo júri*

**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas  
Residuais Urbanas**

**Eloise Melanie Maia de Borja**

Orientação: Professora Doutora Ana Paula Pinto

Co-orientação: Isabel Hespanhol

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação de Mestrado

Évora, 2013

*Esta dissertação não inclui as críticas e as sugestões feitas pelo júri*

*“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”*

*Albert Einstein*

*À minha família*

### Agradecimentos

Este espaço é dedicado a todas as pessoas que, quer por motivação, quer por auxílio técnico, contribuíram para que a minha dissertação fosse elaborada e concluída.

A todas elas deixo aqui o meu enorme e sincero agradecimento.

A pessoa que talvez tenha sofrido mais com a elaboração deste meu trabalho, foi o André, meu namorado, ele que foi capaz de me aconselhar sempre que possível e de lidar comigo com a maior das paciências nos momentos em que me senti mais afetada e angustiada pelo excesso de trabalho e pensei em desistir. Soube sempre oferecer-me as palavras certas para que me mantivesse motivada. A ti, André, agradeço-te tudo o que és para mim e essencialmente agradeço-te pela compreensão e paciência que sempre tiveste durante este período.

Aos meus pais, João e Rosário, por me fazerem acreditar em mim e por me incutirem a vontade de fazer tudo o melhor possível e abraçar desafios com o espírito de vencedora. Agradeço-lhes também por sempre depositarem a maior confiança em mim, mesmo nos momentos em que pensei que iria falhar, e ensinarem-me que nem sempre o caminho mais fácil é o mais compensador. Obrigada por me fazerem como sou e pela paciência que sempre tiveram comigo.

Aos meus queridos irmã e cunhado, Vânia e Vasco, pelo apoio prestado, tanto a nível técnico como psicológico, e por torcerem sempre por mim e estarem sempre disponíveis para o que eu precisar. Obrigada por estarem sempre ao meu lado.

À minha orientadora, Professor Doutora Ana Paula Pinto, pela forma como orientou o meu trabalho. As notas dominantes da sua orientação foram a utilidade das suas recomendações e a cordialidade com que sempre me recebeu. Estou grata por ambas e também pela liberdade de ação que me permitiu, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal. Agradeço também as palavras de ânimo que imprimia sempre que achava necessário e por acreditar em mim de uma forma muito particular.

À minha orientadora, Doutora Isabel Hespanhol, pelo interesse, apoio e orientação disponibilizados na realização deste trabalho. Agradeço também os conselhos e sugestões e a honestidade que sempre imprimiu nestes.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

À engenheira Sandra Coelho, pela também orientação e tempo disponibilizado para a elaboração deste trabalho, pelas horas de boa disposição partilhadas no laboratório, pelos ensinamentos que serão uteis em toda a minha carreira profissional e essencialmente pela amizade que nasceu deste tempo passado juntas.

Deixo também uma palavra de forte agradecimento à empresa Águas do Porto por me deixar utilizar as instalações e participar na implementação de dois métodos do seu laboratório.

Finalmente deixo aqui dois agradecimentos muito especiais a duas amigas, à técnica Odília, companheira de laboratório, e à Eunice Mestrinho companheira de Mestrado, que sempre me incentivaram, mesmo quando estava mais desanimada, além do auxílio técnico que sempre se mostraram disponível.

## Índice

|  |        |
|--|--------|
| Agradecimentos.....  | V      |
| Índice.....  | VII    |
| Índice de Tabelas .....  | X      |
| Índice de Figuras.....   | XII    |
| Lista de Siglas e Abreviaturas .....   | XIII   |
| Resumo.....  | XV     |
| Abstract .....   | XVI    |
| 1. Enquadramento e Motivação .....   | - 1 -  |
| 2. Objetivos.....  | - 5 -  |
| 3. Estrutura da dissertação.....   | - 7 -  |
| 4. Entidade Acolhedora do Estágio .....  | - 9 -  |
| 4.1 Águas do Porto .....   | - 9 -  |
| 4.2 Drenagem de Águas Residuais .....  | - 10 - |
| ETAR do Freixo (segundo <a href="http://www.aguasdoporto.pt">http://www.aguasdoporto.pt</a> ) .....    | - 11 - |
| ETAR de Sobreiras (segundo <a href="http://www.aguasdoporto.pt">http://www.aguasdoporto.pt</a> ) ..... | - 13 - |
| 5. Introdução .....  | - 17 - |
| 5.1 Fenol .....  | - 19 - |
| 5.1.1 Propriedades Físico-Químicas .....   | - 19 - |
| 5.1.2 Classificação.....   | - 21 - |
| 5.1.3 Produção e Utilização.....   | - 21 - |
| 5.1.4 Exposição ambiental, Destino e Distribuição .....  | - 22 - |
| 5.1.5 Degradação no Ambiente.....  | - 24 - |
| 5.1.6 Consequências e Toxicidade.....  | - 25 - |
| 5.1.7 Eliminação de fenóis nas ETAR's.....   | - 27 - |
| 5.1.8 Legislação .....   | - 28 - |
| 5.1.9 Importância do Estudo .....  | - 29 - |
| 5.2 Óleos e Gorduras .....   | - 30 - |
| 5.2.1 Lípidos .....  | - 30 - |
| 5.2.2 Definição, Composição e Propriedades Físico-químicas de O&G.....                                 | - 32 - |
| 5.2.3 Produção, utilização e consumo de O&G.....   | - 35 - |
| 5.2.4 Produção, valorização e destino de OAU e RO&G .....  | - 37 - |
| 5.2.5 Consequências .....  | - 38 - |
| 5.2.6 Eliminação de O&G nas ETAR's.....  | - 40 - |

# Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

|          |  |        |
|----------|--|--------|
| 5.2.7    | Legislação .....   | - 41 - |
| 5.2.8    | Importância do Estudo .....  | - 41 - |
| 5.3      | Qualidade em Laboratórios.....   | - 42 - |
| 5.3.1    | Acreditação.....   | - 42 - |
| 5.3.2    | Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 .....   | - 43 - |
| 5.3.3    | Validação de Métodos Internos (segundo Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 e o Guia Relacre 13) ..... | - 44 - |
| 5.3.4    | Controlo da Qualidade .....  | - 48 - |
| 6.       | Métodos, Tarefas e Objetivos Específicos .....   | - 57 - |
| 6.1      | Objetivos Específicos .....  | - 57 - |
| 6.2      | Métodos.....   | - 58 - |
| 6.3      | Tarefas .....  | - 62 - |
| 7.       | Apresentação e Discussão de Resultados.....  | - 63 - |
| 7.1      | Implementação do método de determinação de fenóis em águas residuais.....                        | - 63 - |
| 7.1.1    | Curvas de Calibração.....  | - 63 - |
| 7.1.2    | Estudo dos Brancos .....   | - 67 - |
| 7.1.3    | Limites Analíticos .....   | - 67 - |
| 7.1.4    | Sensibilidade.....   | - 70 - |
| 7.1.5    | Cartas de Controlo .....   | - 71 - |
| 7.1.6    | Ensaio Interlaboratorial de Aptidão (exatidão) .....   | - 73 - |
| 7.1.7    | Especificidade/Seletividade.....   | - 74 - |
| 7.1.8    | Repetibilidade.....  | - 75 - |
| 7.1.9    | Precisão Intermédia .....  | - 75 - |
| 7.1.10   | Respostas aos objetivos específicos .....  | - 78 - |
| 7.2      | Implementação do método de determinação de óleos e gorduras em águas residuais.....              | - 79 - |
| 7.2.1    | Ensaio Interlaboratorial de Aptidão.....   | - 81 - |
| 7.2.2    | Resposta aos objetivos específicos .....   | - 81 - |
| 8.       | Conclusão .....  | - 83 - |
| 9.       | Bibliografia.....  | - 85 - |
| 10.      | Anexos .....   | 96     |
| Anexo A. | Cartas de Aceitação do Padrão de 1 mg/L destilado (determinação de fenóis) .....                 | 96     |
| Anexo B. | Cartas de Aceitação do Padrão de 1 mg/L não destilado (determinação de fenóis).....              | 97     |
| Anexo C. | Cartas de Aceitação de Duplicados (determinação de fenóis).....                                  | 98     |
| Anexo D. | Cartas de Aceitação de Taxas de Recuperação (determinação de fenóis).....                        | 99     |



## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| Anexo E. | Carta de Controlo do padrão de 1mg/L destilado (determinação de fenóis) .....                              | 100 |
| Anexo F. | Carta de Controlo das amplitudes móveis do padrão de 1mg/L destilado<br>(determinação de fenóis) .....     | 101 |
| Anexo G. | Carta de Controlo do padrão de 1mg/L não destilado (determinação de fenóis)....                            | 102 |
| Anexo H. | Carta de Controlo das amplitudes móveis do padrão de 1mg/L não destilado<br>(determinação de fenóis) ..... | 103 |
| Anexo I. | Carta de Controlo de duplicados (determinação de fenóis) .....   | 104 |
| Anexo J. | Carta de Aceitação do Padrão de 10 mg/L (determinação de O&G) .....  | 105 |
| Anexo K. | Carta de Aceitação de Duplicados (determinação de O&G) .....   | 106 |
| Anexo L. | Sugestão de Procedimento para a determinação de Fenóis em águas Residuais....                              | 107 |
| Anexo M. | Procedimento da Micro Destilação .....   | 112 |
| Anexo N. | Sugestão de Procedimento para a determinação de O&G .....  | 115 |

## Índice de Tabelas

|            |  |        |
|------------|--|--------|
| Tabela 1:  | Propriedades Físico-Químicas do Fenol.....   | - 20 - |
| Tabela 2:  | Classificação de acordo com a 29ª alteração à Diretiva 67/548/CEE. ....  | - 21 - |
| Tabela 3:  | Categorias de utilização de fenol de acordo com o EU RAR, 2006. ....   | - 22 - |
| Tabela 4:  | Distribuição teórica do fenol de acordo com o EU RAR, 2006. ....   | - 23 - |
| Tabela 5:  | Constantes de biodegradação de fenol segundo EU RAR, 2006. ....  | - 24 - |
| Tabela 6:  | Comportamento do fenol em ETAR's segundo EU RAR, 2006. ....  | - 27 - |
| Tabela 7:  | Microrganismos degradadores de fenóis presentes nos sistemas de tratamento biológico de águas residuais.....               | - 28 - |
| Tabela 8:  | Aumento do ponto de fusão com o aumento do número de carbonos na cadeia carboxílica de alguns ácidos gordos saturados..... | - 33 - |
| Tabela 9:  | Percentagens em ácidos gordos de alguns O&G .....  | - 34 - |
| Tabela 10: | Teste F (duas amostras para variâncias) .....  | - 65 - |
| Tabela 11: | Tabelas Anova (análises de variâncias) Parte 1. ....   | - 66 - |
| Tabela 12: | Tabelas Anova (análises de variâncias) Parte 2. ....   | - 66 - |
| Tabela 13: | Diferença de variâncias e valor PG das regressões linear e polinomial. ....  | - 66 - |
| Tabela 14: | Estudo estatístico dos brancos. ....   | - 67 - |
| Tabela 15: | Resultados estatísticos relativos à sensibilidade (declives das retas de calibração)-                                      | 70 -   |
| -          |  |        |
| Tabela 16: | Limites e expressões de cálculo para as cartas de controlo de indivíduos. ....   | - 71 - |
| Tabela 17: | Limites e expressões de cálculo para as cartas de controlo das amplitudes móveis. ...                                      | - 71 - |
| Tabela 18: | Limites e expressões de cálculo para a cartas de controlo das amplitudes relativas dos duplicados.....                     | - 72 - |
| Tabela 19: | Resultados do ensaio interlaboratorial.....  | - 73 - |
| Tabela 20: | Teste t para o estudo da seletividade. ....  | - 74 - |
| Tabela 21: | Resultados do estudo de repetibilidade efetuado com o padrão de 0,1 mg/L.....  | - 75 - |
| Tabela 22: | Coeficiente de Variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 0,10 mg/L..... | - 76 - |
| Tabela 23: | Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 2 mg/L.....    | - 77 - |

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

|            |  |        |
|------------|--|--------|
| Tabela 24: | Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 1 mg/L Destilado. ....     | - 77 - |
| Tabela 25: | Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 1 mg/L Não Destilado. .... | - 78 - |
| Tabela 26: | Limites de Rejeição para cartas de aceitação. ....   | - 80 - |
| Tabela 27: | Resultados do Ensaio Interlaboratorial. ....   | - 81 - |

## Índice de Figuras

|            |  |        |
|------------|--|--------|
| Figura 1:  | Principais ácidos gordos presentes em O&G. ....  | - 31 - |
| Figura 2:  | Triacilglicerol insaturado com radicais carboxílicos diferentes (misturado).....   | - 32 - |
| Figura 3:  | Pontos de fusão de alguns ácidos gordos: (a) ác. Esteárico; (b) ác. Elaídico; (c) ác. Oleico; e (d) ác. Linoleico.. ....   | - 34 - |
| Figura 4:  | Consumo de óleos vegetais <i>per capita</i> . (Fonte: World Oil 2013).....   | - 36 - |
| Figura 5:  | Tubagem livre de O&GAR (à esquerda) e tubagem parcialmente obstruída com O&GAR (à direita).....  | - 38 - |
| Figura 6:  | Rio Pasig nas Filipinas contaminado com O&G. ....  | - 39 - |
| Figura 7:  | Esquema simplificado do processo de Acreditação.....   | - 43 - |
| Figura 8:  | Gráfico de Controlo – tipo.....  | - 51 - |
| Figura 9:  | Ilustrações de situações que, por um lado, apesar de eventualmente “cumprirem” as regras mencionadas anteriormente, ainda assim indicam que o processo está provavelmente fora-de-controlo; ou então, permitem perceber as (prováveis) causas que “justificam” a classificação do processo como fora-de-controlo. .... | - 54 - |
| Figura 10: | Micro Destilação: .....  | - 59 - |
| Figura 11: | Micro Teste LCK 345:.....  | - 60 - |
| Figura 12: | Espectrofotómetro utilizado para a determinação de fenóis. ....  | - 60 - |
| Figura 13: | Determinação de O&G. ....  | - 61 - |
| Figura 14: | Curva de calibração de fenóis, $\lambda = 478 \text{ nm}$ . ....   | - 64 - |
| Figura 15: | Curva de calibração de fenóis e respetiva função e coeficientes obtidos. ....  | - 66 - |
| Figura 16: | Gráfico de Controlo estatístico da sensibilidade. ....   | - 70 - |
| Figura 17: | Representação gráfica do resultado do ensaio interlaboratorial. LR (Limite de Rejeição); LA (Limite de Aviso); “z-score” (resultados obtidos). ....  | - 73 - |
| Figura 18: | Estudo da taxa de recuperação em precisão intermédia.....  | - 74 - |
| Figura 19: | Estudo da precisão intermédia do padrão de 0,10 mg/L. ....   | - 76 - |
| Figura 20: | Estudo da precisão intermédia do padrão de 2 mg/L.....   | - 76 - |
| Figura 21: | Estudo da precisão intermédia do padrão de 1 mg/L Destilado. ....  | - 77 - |
| Figura 22: | Estudo da precisão intermédia do padrão de 1 mg/L Não Destilado. ....  | - 78 - |
| Figura 23: | Representação gráfica do resultado do ensaio interlaboratorial. LR (Limite de Rejeição); LA (Limite de Aviso); “z-score” (resultados obtidos). ....  | - 81 - |

## Lista de Siglas e Abreviaturas

Ác. – Ácidos

b – declive da curva de calibração

CAS – Chemical Abstracts Service

CQ – Controlo da Qualidade

EAdP – Empresa de Águas do Município do Porto

EA - *European Cooperation for Accreditation*

EIL – Ensaio Interlaboratorial

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EURAR – European Union Risk Assessment Report

EU – União Europeia

F - valor (tabelado ou calculado) da distribuição de Snedecor/ Fisher,

gl – graus de liberdade

GQ – Garantia da Qualidade

hPa – hecta Pascoal

HORECA – Hotéis, Restauração e Catering

IAF - *International Accreditation Forum*

ILAC - *International Laboratory Accreditation Cooperation*

INE – Instituto Nacional de Estatística

IPAC – Instituto Português de Acreditação

LabAdP – Laboratório da Águas do Porto

LC – Linha Central

LD – Limite de Detecção

LIA - Limite Inferior de Aviso

LIC - Limite Inferior de Controlo

LIR - Limite Inferior de Rejeição

LQ – Limite de Quantificação

LR - Limite de Rejeição

LSA - Limite Superior de Aviso

LSC – Limite Superior de Controlo

LSR - Limite Superior de Rejeição

MRC – Materiais de Referência Certificados

MRI – Materiais de Referência Internos

O&G – Óleos e Gorduras

O&GA - O&G alimentares

OUA – Óleos Alimentares Usados

Pc – Padrão de Controlo

PEAASAR - Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais

Pka – cologaritmo da constante de acidez

POA – Processos Oxidativos Avançados

ppb – partes por bilião

ppm – partes por milhão

r – coeficiente de correlação

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação

$\bar{R}$  - média aritmética das amplitudes móveis

RO&G– Resíduos de óleos e gorduras usados na alimentação

SMAS – Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento

SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Sy/x - desvio padrão residual da curva de calibração

VLE – Valor Limite de Emissão

VMA – Valor Máximo de Admissão

$\bar{x}$  - Média aritmética dos valores individuais

$\sigma$  - Desvio padrão

$\alpha$  – Nível de confiança

## Avaliação de fenóis, óleos e gorduras em águas residuais urbanas

### Resumo

A água imprescindível à vida é utilizada em diversas atividades humanas, o que resulta em água poluída designada de água residual.

O grupo dos poluentes orgânicos presentes nestas águas tem sido apontado como um dos maiores problemas no seu tratamento, nomeadamente os fenóis, devido ao seu carácter tóxico, e os óleos e gorduras, pelo risco que representam tanto para o ambiente como para os processos de tratamento.

Este trabalho teve como objetivo a implementação de dois métodos físico-químicos, um para a determinação de fenóis e outro para a determinação de óleos e gorduras em águas residuais urbanas. Para isso realizaram-se algumas alterações aos métodos sugeridos no *“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>nd</sup> Edition”*, que foram submetidos a validação interna, de acordo com as normas disponíveis para o efeito.

O método para a determinação de fenóis foi validado e espera acreditação, no entanto a implementação do método de óleos e gorduras não foi concluída.

Palavras-chave: Fenóis, Óleos e Gorduras, Águas Residuais, Implementação, Acreditação.

## Evaluation of Phenols, Oil and Grease in Urban Wastewater

### Abstract

The water essential to life is used in various human activities , resulting in polluted water called wastewater.

The group of organic pollutants present in these waters has been appointed as a major problem in their treatment , in particular phenols , due to its toxic nature , and oils and grease, for the risk they represent to both, environment and wastewater treatment processes.

This work aims the implementation of two physicochemical methods , one for the determination of phenols and the other for the determination of oil and grease in urban wastewater . To this end, were carried out some changes to the methods suggested in the "Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, 22nd Edition," which were submitted to internal validation, according to the standards available for this purpose.

The method for determining phenols was validated and waits accreditation, however the implementation of the method of oils and grease has not been completed.

Keywords: Phenols, Oil and Grease, Wastewater, Implementation, Accreditation.



### 1. Enquadramento e Motivação

O Meio Ambiente, definido pela lei de Bases do ambiente (Lei nº 11/87) como “o conjunto dos sistemas físicos, químicos, biológicos e as suas relações, e dos fatores económicos, sociais e culturais com efeito direto ou indireto, mediato ou imediato, sobre os seres vivos e a qualidade de vida do Homem” está íntima e inevitavelmente relacionado com o desenvolvimento, embora por norma de forma negativa.

O percurso da humanidade sofreu uma grande evolução, provocada essencialmente pela pressão demográfica e suas consequências, que culminou na criação de uma sociedade que se foi desenvolvendo até à sociedade de consumo a que hoje estamos habituados. Durante esse período de evolução, ainda a decorrer, fomos assistindo a um desenvolvimento acompanhado de degradação do Meio Ambiente.

Um dos grandes problemas ambientais da atualidade está, de facto, relacionado com o consumo e produção de produtos e com a geração de resíduos inerente a esse consumo e produção. Isto acontece porque no ciclo de vida de qualquer produto há um rasto de emissões libertadas em cada etapa, desde a extração da matéria-prima, ao processo de fabrico e transportação, até à geração do resíduo.

É portanto crucial dissociar o crescimento económico da degradação do ambiente. Para isso tem de existir obrigatoriamente um enquadramento político de um conjunto de medidas mitigadoras desta situação, que incluam como principais tópicos o consumo e produção sustentável (desenvolvimento sustentável) e um programa de gestão de resíduos eficaz. Estas medidas podem assim minimizar os impactes ambientais negativos de tal forma que as necessidades da sociedade atual possam ser satisfeitas, sem prejuízo do direito das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades.

Esta mudança de estratégia, para uma mais sustentável promovendo o desenvolvimento sem comprometer o Meio Ambiente, deve ser acelerada e por isso deve constituir um dos principais objetivos e desafios de um país, região ou sub-região.

Nos países subdesenvolvidos a situação é um pouco mais complexa, uma vez que estes temem comprometer a sua economia, ainda frágil e em crescimento, com esta mudança. Aliando esta situação ao excesso de população característicos destes países, acompanhado de um aumento da procura e consumo, podemos perceber que estes

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

constituem por si só um problema ambiental e muitos são considerados dos mais poluídos do mundo.

No continente africano, onde o declínio da fertilidade geralmente associado ao desenvolvimento não se verifica (a população irá aumentar até 2100), encontram-se 16 das 25 cidades mais poluídas do mundo. Os problemas ambientais mais preocupantes destas cidades estão relacionados com a água, quer seja pela sua pouca quantidade, má qualidade (consequência da poluição e uso) ou mesmo pelos conhecidos problemas causadas pela seca ou pelas inundações.

A água, imprescindível à vida e às diversas atividades humanas, não é apenas suscetível ao uso doméstico e industrial, uso este que culmina em água poluída, como é também o destino de variados poluentes que experimentam os solos e a atmosfera. A poluição da água é uma das principais ameaças e desafios que a humanidade enfrenta hoje. Todos os dias as atividades humanas introduzem substâncias contaminantes e resíduos em rios, lagos, aquíferos e oceanos. Esta contaminação modifica a qualidade da água ambiental, produzindo grandes quantidades de água que são impróprios para vários usos, incluindo o consumo humano (Moreira del Rio, 2011). Os problemas ambientais relacionados com a água já se fazem sentir um pouco por todo o Mundo.

Na Europa, por exemplo, o número de inundações ocorridas tem aumentado significativamente, o que tem sido atribuído a mudanças climáticas e a fatores socioeconómicos como os aumentos de população, de edifícios e de infraestruturas e a urbanização em áreas de inundação ou a desflorestação e perda de pântanos.

Na região Pan- Europeia existe ainda o problema de 120 milhões de pessoas não terem acesso à água potável e saneamento básico adequado. Contudo, embora a Europa apresente algumas fraquezas, é certamente um exemplo a seguir, uma vez que o ponto principal da sua política ambiental assenta no desenvolvimento sustentável, implicando a necessidade de controlar as descargas domésticas e urbanas dos seres humanos, mediante técnicas naturais e económicas do ponto de vista energético.

A Diretiva “Águas Residuais Urbanas” de 21 de Maio de 1991 (Diretiva 91/271/CEE) e, mais recentemente, a Diretiva – Quadro sobre a água (Diretiva 2000/60/CE, cuja transposição para a ordem jurídica portuguesa é a Lei da Água, Lei nº58/2005) impuseram a necessidade de um tratamento apropriado, e por isso nos últimos 20 anos a Europa tem caminhado no sentido de obter um bom estado ecológico das nossas águas. A melhoria é realmente visível e deve-se, essencialmente, à livre circulação de informação sobre esta matéria, aos incentivos dados pela União Europeia para a

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

construção de infraestruturas de recolha e tratamento das águas residuais e fundamentalmente ao controlo obrigatório realizado a esse tratamento.

Analisando a situação ambiental brevemente descrita anteriormente conclui-se que o caminho a ser seguido deve ser no sentido de romper a ligação entre desenvolvimento e a degradação do meio ambiente, apostando no desenvolvimento sustentável e na gestão dos resíduos com especial atenção ao tratamento das águas residuais. A investigação nestas áreas é, portanto, essencial para que se consiga o desenvolvimento pretendido, embora dada a urgência do problema esta deva ser uma investigação “sustentável” e associada às empresas com objetivo de obter resultados realistas e aplicáveis.

É então crucial formar um conjunto de profissionais aptos para identificar possíveis problemas e realizar a investigação junto das empresas ou colocar em prática novas medidas. Daí a importância dos estágios curriculares nestas áreas que envolvem os recém-formados num ambiente empresarial, abrindo possíveis portas para o mundo de trabalho e tornando possível o desenvolvimento necessário no sector em questão.

Em Portugal, empresas como a Águas do Porto, têm vindo a realizar um excelente trabalho, não apenas na garantia de um serviço de qualidade no fornecimento de água potável e na recolha e tratamento de águas residuais urbanas, como também na inserção de jovens no mundo de trabalho através de estágios protocolados com as universidades em questão. Neste caso em concreto o protocolo foi celebrado entre a empresa Águas do Porto e a Universidade de Évora tornando possível um estágio onde novos métodos de controlo de óleos, gorduras e fenóis em águas residuais foram implementados e validados.



## 2. Objetivos

Este estudo pretendeu implementar e validar dois métodos, um de avaliação de óleos e gorduras e outro de avaliação de fenóis em águas residuais urbanas. Teve ainda como principais objetivos:

- ✓ O contato com a realidade laboral e a aquisição de novos conhecimentos na área das análises químicas ambientais,
- ✓ A familiarização com a implementação de novos métodos cujo objetivo é o pedido de acreditação,
- ✓ A familiarização com a validação de métodos e com o controlo da qualidade exigido num laboratório com gestão da qualidade implementado,
- ✓ A participação em ensaios interlaboratoriais.



### **3. Estrutura da dissertação**

Nesta dissertação pretendeu-se demonstrar o cumprimento dos objetivos ao longo de todo o texto dividido em 10 capítulos. No primeiro capítulo é feito o enquadramento do tema e explicada a motivação que levaram ao desenvolvimento deste trabalho e à escolha e realização do Mestrado em Análises Químicas Ambientais. O tema é explicado salientando a importância que a água tem para o ambiente em geral e demonstrando a depreciação da sua qualidade nas últimas décadas (facto que torna urgente a investigação e trabalho nesta área).

O 2º capítulo especifica os objetivos fundamentais do presente trabalho, e o 3º capítulo a estrutura da dissertação.

Achou-se pertinente dar a conhecer a empresa que foi palco deste estudo, assim como a drenagem de águas residuais que é da sua responsabilidade (4º capítulo).

O capítulo seguinte (capítulo 5) representa a verdadeira introdução do trabalho onde é referida o estado da arte e realizada a revisão da literatura, no que diz respeito aos parâmetros analisados ao longo do trabalho laboratorial (os óleos e gorduras e os fenóis). Neste capítulo é então realizado um estudo minucioso para cada um dos parâmetros analisados, onde as suas características e efeitos, tanto no ambiente como nas águas residuais, são especificados, de forma a justificar a importância do estudo, ser mais compreensível a escolha dos métodos implementados e tornar-se óbvio os cuidados a ter no seu manuseamento. Ainda neste capítulo há espaço para uma revisão do controlo da qualidade específico de um laboratório de análises físico-químicas, que irá ser bastante útil na interpretação, apresentação e discussão dos resultados.

A partir daqui, visto que todo o enquadramento foi estabelecido, serão apresentados os métodos, tarefas e objetivos específicos no capítulo 6 e logo de seguida a apresentação e discussão de resultados no capítulo 7.

Os capítulos finais correspondem à conclusão do trabalho prático e considerações finais (capítulo 8), à bibliografia consultada (capítulo 9) e por fim aos anexos (capítulo 10).





## 4. Entidade Acolhedora do Estágio

### 4.1 Águas do Porto

Os antigos Serviços **Municipalizados de Águas e Saneamento do Porto (SMAS)**, atualmente, **Empresa de Águas do Município do Porto (EAdP)**, têm vindo a melhorar a qualidade de vida dos portuenses assim como o ambiente da cidade do Porto, desde 1927.

O serviço de excelência que oferece garante, no Concelho do Porto, o fornecimento de forma permanente de água para consumo humano, com qualidade e o tratamento completo das águas residuais produzidas.

O **Laboratório de Análises da Águas do Porto (LabAdP)**, criado em meados de 1940, tem como atividade principal o controlo, que compreende ensaios físico-químicos e microbiológicos, da qualidade da água dos sistemas de abastecimento para consumo humano e dos sistemas municipais de águas residuais. Embora esta seja a sua atividade prioritária, o **LabAdP** analisa também águas de outras origens tais como águas balneares no âmbito do projeto Bandeira Azul, águas das ribeiras no âmbito do projeto Requalificação das Ribeiras do concelho do Porto e outras águas para consumo ou naturais.

Uma das metas da **EAdP** é o reconhecimento, por parte dos cidadãos, da qualidade da água distribuída e da qualidade da água devolvida à natureza. Assim, de forma a garantir a confiabilidade dos resultados analíticos apresentados, o **LabAdP** obteve em junho de 2000 o reconhecimento formal da sua competência para a realização de ensaios cedido pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC). Está então acreditado de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025, tendo-lhe sido atribuído o Certificado de Qualidade de Entidade Acreditada com o nº L0252-1, para águas naturais, de consumo, de processo, balneares e residuais.

A confiabilidade é ainda assegurada pela implementação de um sistema de gestão/garantia da qualidade, pelas auditorias periódicas realizadas por equipas de auditores credenciados e ainda pela inclusão do **LabAdP** na lista de laboratórios aptos no âmbito do Dec. Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, emitida pela Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR).

O **LabAdP** realiza ensaios acreditados e na tentativa de alcançar uma melhoria contínua procura a constante substituição das metodologias atuais por metodologias mais económicas do ponto de vista monetário e/ou ambiental ou por metodologias mais precisas e modernas. Esta iniciativa compreende também redução de custos, transferindo métodos

de ensaio que anteriormente eram realizados em laboratórios subcontratados para o LabAdP.

A acreditação dos ensaios realizados é crucial para que se mantenha a credibilidade, se reconheça a competência técnica e se confira transparência em todo o processo de avaliação do controlo da qualidade das águas analisadas. A acreditação dos novos ensaios garante que a otimização dos custos, essencial para que se consiga competir nacional e internacionalmente, não comprometa a competência técnica nem a confiabilidade desses ensaios.

Sempre que o **LabAdP** pretende implementar um novo método é necessário proceder-se ao longo processo que conduz à acreditação do ensaio.

Relativamente ao controlo das águas residuais, os técnicos do LabAdP responsáveis por esse departamento realizam ensaios com o objetivo de efetuar o controlo analítico de toda a rede de saneamento através da caracterização química das águas residuais e deteção de descargas ilícitas e, ainda, são responsáveis pela fiscalização do funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's), procedendo à caracterização do efluente bruto (à entrada de cada instalação), do efluente tratado (nas saídas) e ainda dos efluentes gerados ao longo do tratamento (à saída de cada órgão da ETAR).

### 4.2 Drenagem de Águas Residuais

A cidade do Porto assumiu um papel pioneiro na história do saneamento em Portugal (com princípios e métodos considerados adequados às condições da época), através dos seus antigos sistemas de redes coletoras, de interceção e de destino final dos esgotos produzidos. Este sistema data dos finais do séc. XIX e consistia, basicamente, na interceção em dois coletores sob pressão e um gravítico que, na sua fase inicial, conduzia os esgotos da cidade para um tanque de retenção em Sobreiras de onde eram lançados na zona terminal do Rio Douro, aproveitando a maré vazante.

Este sistema permitiu durante décadas controlar as descargas de águas residuais no Rio Douro, já que a corrente vazante os conduzia rapidamente para o mar alto, realizando-se, assim, um adequado lançamento do efluente no rio, dito de “à maré”.

Ao longo de décadas assistiu-se à extensão dos interceptores e ampliação das redes coletoras, acompanhando a expansão urbanística da cidade, mantendo-se princípios atrás mencionados, ou seja, a concentração de todas as águas residuais em Sobreiras.

Atualmente o sistema de drenagem de águas residuais urbanas da cidade do Porto é constituído por dois subsistemas, o Oriental e o Ocidental, que no total atingem uma extensão de 474 Km através da sua rede de coletores.

O subsistema Oriental serve as freguesias mais orientais da cidade, incluindo a bacia do rio Torto de Gondomar e tem como centro de tratamento a ETAR do Freixo. O sistema Ocidental serve as restantes freguesias e tem como centro de tratamento fundamental a ETAR de Sobreiras.

### **ETAR do Freixo** (segundo <http://www.aguasdoporto.pt>)

A ETAR do Freixo encontra-se situada nas proximidades da rotunda do Freixo numa área de 3,5 ha integrando-se na paisagem urbanística do local. Tem uma capacidade para servir cerca de 170 000 habitantes equivalentes, recebe diariamente um caudal de 35 900 m<sup>3</sup> e tem como meio recetor hídrico do seu efluente tratado o Rio Tinto. O seu tratamento encontra-se dividido em três linhas, a líquida, a de tratamento de lamas e a de tratamento de odores, que por sua vez se dividem em diferentes etapas ou operações.

❖ A **linha líquida** é a linha onde se realiza o tratamento dos efluentes líquidos e é constituída pelas seguintes etapas de tratamento:

1. **O Tratamento Preliminar:** destinado à remoção dos gradados com dimensões significativas, tais como areias e óleos e gorduras e constituído pelas seguintes operações principais:

- ✓ Gradagem;
- ✓ Remoção de areias e gorduras;
- ✓ Reator biológico de tratamento de gorduras.

2. **O Tratamento Primário:** destinado à remoção da componente sedimentável dos sólidos em suspensão existentes na água residual e compreende as seguintes operações:

- ✓ Condicionamento químico opcional com um sal de alumínio, a montante da decantação primária;
- ✓ Decantação primária lamelar.

3. **O Tratamento Secundário:** destinado à remoção dos compostos de natureza orgânica e de nutrientes, tais como azoto e parte do fósforo (ou seja destina-se ao tratamento biológico das águas residuais) e inclui as seguintes fases principais:

- ✓ Reator biológico constituído por duas zonas (anóxica e arejada);

- ✓ Recirculação do “licor misto”;
- ✓ 8 Decantadores secundários retangulares;
- ✓ Recirculação das lamas biológicas para o reator biológico.

4. **O Tratamento Terciário:** destinado à desinfecção da água tratada de modo a permitir a sua posterior reutilização (como água industrial e na rega de espaços verdes). Este é assegurado por ação de radiação ultravioleta em 2 canais onde estão instalados módulos de lâmpadas UV.

❖ Na **linha de tratamento de lamas**, realiza-se o tratamento das lamas resultantes das decantações efetuadas na linha anterior (linha líquida). É constituída pelas seguintes etapas principais:

1. **Espessamento das Lamas Brutas:** que consiste na remoção de água das lamas para redução de volume e é realizado em dois órgãos distintos:

- ✓ Espessadores gravíticos, destinados ao espessamento das lamas primárias extraídas dos decantadores lamelares;
- ✓ Centrífugas para espessamento das lamas biológicas em excesso.

2. **Estabilização Biológica das Lamas Mistas:** que consiste numa digestão anaeróbia mesófila em dois estágios a uma temperatura média de 35°C. Esta etapa é constituída pelos seguintes órgãos principais.

- ✓ Digestores primários aquecidos;
- ✓ Digestores secundários;
- ✓ Recirculação e aquecimento das lamas em digestão;
- ✓ Gasómetro de armazenamento do biogás produzido;
- ✓ Sistema de aproveitamento do biogás para aquecimento das lamas;
- ✓ Sistema de cogeração para valorização energética do biogás.

3. **Desidratação das Lamas Digeridas:** que consiste na desidratação das lamas já digeridas, até um teor em sólidos de 30 %. Esta intervenção inclui as seguintes fases:

- ✓ Condicionamento químico com polímero;
- ✓ Desidratação em centrífugas.

4. **Estabilização Química:** que consiste na estabilização química das lamas, com cal viva, e tem como objetivo garantir uma estabilização perfeita das lamas antes do seu transporte ao destino final.

5. **Armazenamento.** Antes do seu transporte ao destino final, as lamas são armazenadas num silo com capacidade para armazenar 160 m<sup>3</sup> de lamas.

❖ **A linha de tratamento de lamas** é a última linha de tratamento da ETAR do Freixo e tem como objetivo tratar ou eliminar os odores criados ao longo das diferentes etapas de tratamento. Esta é constituída por um circuito de extração de ar contaminado nas seguintes unidades de tratamento:

- ✓ Câmara de chegada das águas residuais brutas;
- ✓ Edifício dos pré-tratamentos e decantação primária;
- ✓ Espessamento das lamas (primárias e biológicas);
- ✓ Tanque de mistura das lamas espessadas;
- ✓ Desidratação das lamas.

A linha de tratamento de ar tem uma capacidade instalada para tratar um volume de 33 000 Nm<sup>3</sup>/h (em condições de pressão e temperatura normal) de ar contaminado. O tratamento do ar contaminado consiste na sua lavagem química sequencial nas seguintes três etapas:

1. **Lavagem ácida**, com ácido sulfúrico;
2. **Lavagem oxidante**, com hipoclorito de sódio;
3. **Lavagem básica**, com hidróxido de sódio.

Após tratamento, o ar apresenta as seguintes concentrações máximas em cargas poluentes:

| <b>Poluentes</b>                              | <b>Cargas (em mg/m<sup>3</sup>)</b> |
|---|-------------------------------------|
| <b>Sulfureto de hidrogénio</b>                | 0,05                                |
| <b>Mercaptanos</b>                            | 0,01                                |
| <b>Aminas voláteis</b>                        | 0,3                                 |
| <b>Aldeídos totais/excluindo formaldeídos</b> | 0,5                                 |
| <b>Formaldeídos</b>                           | 0,5                                 |
| <b>Amoníaco</b>                               | 0,1                                 |

### **ETAR de Sobreiras** (segundo <http://www.aguasdoporto.pt>)

A ETAR de Sobreiras, construída à pouco mais de 10 anos (no ano de 2003), é considerada uma solução urbanística, paisagística e arquitetónica integrada e qualificada na cidade. Está situada na freguesia de Lordelo do Ouro e surgiu como medida no projeto de despoluição do troço final do rio Douro (meio recetor hídrico do efluente tratado), e foi

dimensionada para receber as águas residuais domésticas de cerca de 200 000 habitantes. Atualmente apresenta um caudal médio de 54 000 m<sup>3</sup>/dia, o qual submete a três linhas de tratamento, tal como na ETAR do Freixo, o tratamento da fase líquida, o tratamento das lamas e ainda o tratamento dos odores.

❖ **A linha de tratamento da fase líquida** divide-se em 4 etapas fundamentais:

1. **O Tratamento Preliminar** que é composto por gradagem, tamisagem, remoção das areias e gorduras e ainda um reator biológico de tratamento de gorduras;
2. **O Tratamento Primário**, destinado à remoção da componente sedimentável dos sólidos em suspensão que é efetuada em decantadores primários lamelares.
3. **O Tratamento Secundário**, destinado à remoção dos compostos de natureza orgânica e dos nutrientes (azoto e parte do fósforo), incluindo as seguintes fases principais de tratamento:
  - ✓ Reator biológico constituído por três zonas – anóxica, arejada e endógena;
  - ✓ Recirculação do “licor misto”;
  - ✓ Decantadores secundários retangulares;
  - ✓ Recirculação das lamas biológicas para o reator biológico.
4. **O Tratamento Terciário**, que consiste na desinfecção do efluente, o que permite a reutilização da água tratada para rega dos espaços verdes, lavagem de pavimentos da cidade e uso interno na instalação (tal como acontece às águas da ETAR do Freixo). Este é dividido em duas operações principais:
  - ✓ Filtração em leito de areia;
  - ✓ Desinfecção por radiação ultravioleta

❖ **A linha de tratamento de lamas** é constituída pelas seguintes etapas principais:

1. **Espessamento das lamas brutas**, que é realizado em dois órgãos distintos:
  - ✓ Espessamento por flotação das lamas biológicas em excesso
  - ✓ Mistura e homogeneização das lamas biológicas espessadas com as lamas primárias.
2. **Desidratações das lamas espessadas** - após homogeneização as lamas são desidratadas até um teor em sólidos de 30%. Esta intervenção inclui as seguintes fases:
  - ✓ Condicionamento químico com polímero;
  - ✓ Desidratação em centrífugas.

3. **Estabilização Química** - as lamas desidratadas são sujeitas a uma etapa final de estabilização química com cal viva (tal como na ETAR do Freixo), destinada a garantir condições adequadas ao seu armazenamento e transporte a destino final.

4. **Armazenamento** - antes do seu transporte ao destino final, as lamas são armazenados em dois silos com uma capacidade de aproximadamente 270 m<sup>3</sup>.

❖ **A linha de linha de tratamento de odores** é constituída por um circuito de extração generalizada de ar viciado do interior de todos os órgãos e tratamento, conduzindo-o a um sistema específico.

A linha de tratamento de ar tem uma capacidade instalada para tratar um volume de cerca de 60 000 m<sup>3</sup>/h de ar viciado. O tratamento do ar viciado consiste na sua lavagem química sequencial em três etapas:

1. **Lavagem ácida**, com ácido sulfúrico;
2. **Lavagem oxidante**, com hipoclorito de sódio;
3. **Lavagem básica**, com hidróxido de sódio.

Após tratamento, o ar apresenta concentrações máximas em cargas poluentes similares às da ETAR do Freixo referidas anteriormente.





### 5. Introdução

A água, imprescindível à vida e às diversas atividades humanas, é um bem cada vez mais raro o que torna imperativa a sua proteção. O uso desta nas atividades e metabolismo humano resultam numa água cujas características principais que a definem são alteradas e por isso é rejeitada e designada de água residual. Em função da sua origem e conseqüentemente composição, há cinco tipos de águas residuais: as domésticas, as industriais, as de infiltração, as de escorrências urbanas e as turísticas (Decreto-Lei nº 152/97). Se estas águas não forem sujeitas a nenhum tipo de tratamento acabarão por chegar aos cursos de águas naturais e causar dos mais variados efeitos adversos sobre os ecossistemas, o ambiente e sobre o Homem. As águas residuais domésticas, por exemplo, são responsáveis por diversas doenças comuns em países pouco desenvolvidos (cujo tratamento de águas residuais está ausente) como a cólera, a febre tifoide, a amebíase, a hepatite A e outras.

Em Portugal, durante o Estado Novo, o ambiente foi um tema negligenciado. Persistia a imagem de um país rural e, por isso, “limpo” e imune à degradação ambiental que já preocupava outros países mais industrializados.

No entanto, após o 25 de Abril, devido a fenómenos como a litoralização, a urbanização rápida e desordenada e o impulso industrial que se fez sentir em certas regiões, essa imagem já se encontrava completamente desajustada da realidade (Schmidt, 2008). Nesta altura existiam carências profundas relativamente aos sistemas de saneamento de águas residuais, apenas uma minoria da população portuguesa se encontrava servida por redes de saneamento, pelo que um grande investimento era necessário.

Esse investimento foi conseguido com a entrada de Portugal na comunidade europeia, através de fundos comunitários. Contudo, atualmente, a situação portuguesa é consideravelmente melhor, mas ainda não é satisfatória (Schmidt, 2009). Este facto deve-se a inúmeros problemas, tais como: a cobertura do sistema de recolha e do sistema de tratamento em Portugal continental é de apenas 86% e 74% respetivamente (INE, 2009) o que contrasta com o valor de referência do PEAASAR, Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (2000-2006 em que 90% da população deveria estar servida com saneamento de águas residuais urbanas neste período e 2007 – 2013, uma vez que não foi atingido o objetivo ambiental do PEAASAR 2000-2006, o prazo para cumprir com este alargou-se ao período de 2007-2013); os problemas de reabilitação das redes e coletores que muitas vezes apresentam obstrução e

colapsos da estrutura; os problemas de funcionamento das ETAR's (em 1996 cerca de 2 terços das ETAR's construídas com o financiamento comunitário estavam desativadas ou em condições não operacionais) e finalmente desempenhos inferiores aos níveis expectáveis, devido principalmente a erros de conceção, erros de construção e más práticas de gestão.

Posto isto, é notório que o saneamento continua a ser um problema a resolver em Portugal, e parte dessa resolução passa pelo controlo do desempenho e da operacionalidade das ETAR's e por conseguinte pela confirmação analítica que os Valores Limite de Emissão estão a ser cumpridos.

Existem alguns parâmetros cujo tratamento e controlo é extremamente importante devido à sua toxicidade ou mesmo interação negativa no processo de tratamento.

Dentre todos os poluentes orgânicos, o fenol e os seus derivados têm-se destacado como contaminantes de principal preocupação devido à sua toxicidade aguda para o homem e meio ambiente, à sua alta volatilidade e solubilidade em água, ao seu vasto campo de aplicação, e à sua natureza recalcitrante (Peng *et al*, 2008).

Outros compostos como os óleos e gorduras, tal como os fenóis mas de forma diferente, representam um risco para o ambiente e para os processos de tratamento pelo que o seu controlo nas águas residuais urbanas é de extrema importância.

É então imperativo desenvolver novos métodos eficazes e eficientes, ambientalmente preferíveis, com baixos limites de deteção e quantificação e mais económicos para o controlo de contaminantes como os fenóis e óleos e gorduras em águas residuais. Uma vez que no passado não foi dada a devida importância a estes resíduos, apesar destes serem reconhecidos como tóxicos e problemáticos, atualmente as águas residuais constituem a maior fonte de contaminação para o ambiente, o que obriga à implementação de estudos e métodos mais rigorosos nesta área.

### 5.1 Fenol

O fenol é um composto aromático cujo carácter tóxico para o homem e meio ambiente, já referido anteriormente, obrigou ao desenvolvimento de um estudo extremamente cuidadoso onde vários aspetos, desde as características físico-químicas ao comportamento no ambiente, foram abordados de forma que um diagnóstico completo deste fosse criado anteriormente a qualquer ação ou conclusão. Deste modo foi mais acessível trabalhar com este contaminante percebendo assim a sua forma de ação no ambiente e principalmente na hidrosfera, compartimento do ambiente mais relevante para a realização deste trabalho. Todos esses aspetos reunidos serão apresentados de seguida sob forma de uma revisão.

#### 5.1.1 Propriedades Físico-Químicas

O fenol é um composto da classe dos hidrocarbonetos aromáticos monossobstituídos, onde um grupo hidroxilo liga-se diretamente a um anel aromático. É um derivado do benzeno, que foi descoberto em 1834 pelo químico F.F. Runge, a partir do fracionamento do alcatrão da hulha (*fenol in* Infopédia, 2013). Apesar de ser estruturalmente semelhante ao álcool, o fenol é um ácido bastante mais forte que este (no entanto é um ácido fraco), propriedade que resulta da capacidade de reagir com bases, daí ser-lhe atribuído a designação de ácido fénico. O seu carácter ácido está relacionado com o hidrogénio existente no grupo hidroxilo, que em contacto com a água sofre ionização tornando a solução mais ácida.

O fenol, quando puro, é sólido à temperatura ambiente formando cristais incolores ou brancos e, mais uma vez, devido à existência de hidrogénio entre as moléculas, apresenta pontos de ebulição elevados. É relativamente solúvel em água, devido provavelmente à formação de pontes de hidrogénio com este solvente (Boyd, 1988) e apenas é volátil quando em solução com esta.

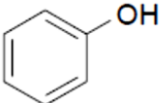
Possui um odor acre, sendo diversas vezes responsável pelo sabor e odor possivelmente detetados na água a concentrações entre 1 a 8 ppm e no ar a concentrações próximas de 40 ppb (ATSDR, 1998). Foi reportada a perceção de odor no ar a partir de concentrações de 184  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e a perceção de odor e sabor na água a concentrações superiores ou iguais a 150  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Verschueren, 1996). O sabor e odor desagradável característicos do fenol estão diretamente relacionados com os produtos de reação deste com o cloro, pelo que a água contaminada com fenol sujeita a desinfecção com cloro apresenta as suas características organoléticas alteradas. Os principais

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

clorofenóis formados por esta reação são o 2- e 4-clorofenol, o 2,4- e 2,6-diclorofenol e o 2,4,6-triclorofenol. O sabor na água causado por estes compostos foi detetado a concentrações iguais a 0,1 µg/L para o 2-clorofenol; 0,3 µg/L para o 2,4-diclorofenol e 2 µg/L para o 2,4,6-triclorofenol (Who, 1996).

As principais propriedades físico-químicas do fenol são resumidas e apresentadas na tabela 1:

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do Fenol.

| Parâmetro  | Valor  | Referencias                |
|--|--|----------------------------|
| <b>Número de registo CAS</b>                     | 108-95-2   | Lide, 1994                 |
| <b>Número CE</b>                                 | 203-632-7  | Diretiva 2004/73/CE        |
| <b>Sinónimos</b>                                 | Ácido Carbólico; Monohidroxibenzeno; Álcool Fenílico; Ácido Fénico.  | EURAR, 2006<br>ATSDR, 1998 |
| <b>Estado Físico</b>                             | Ácido Fraco. Em estado puro é uma substância higroscopia e apresenta um aspeto cristalino com coloração fracamente rósea ou incolor. | EURAR, 2006                |
| <b>Ponto de fusão (em °C)</b>                    | 40,9   |                            |
| <b>Ponto de ebulição (em °C)</b>                 | 181,8  |                            |
| <b>Ponto de Fulgor (em °C)</b>                   | 82   |                            |
| <b>Pressão de Vapor (em hPa)</b>                 | 0,2 (a 20 °C)  |                            |
| <b>Densidade relativa (em g/cm<sup>3</sup>)</b>  | 1,132 (a 25 °C)<br>1,050 (a 50 °C)   |                            |
| <b>Tensão superficial (em mN/m)</b>              | 71,3 (a 20 °C)   |                            |
| <b>Solubilidade em água (em g/L)</b>             | 84 (a 20 °C)<br>(acima dos 68,4 °C é completamente miscível em água)   |                            |
| <b>Constante de dissociação (pka)</b>            | 9,89 (a 20 °C)   |                            |
| <b>Odor</b>                                      | 0,047 ppm (0,18 mg/m <sup>3</sup> ) – resposta 100%<br>0,006 ppm (0,02 mg/m <sup>3</sup> ) – sensível                                | U.S., EPA, 1986            |
| <b>Peso molecular (em g/mol)</b>                 | 94,11  | EURAR, 2006                |
| <b>Formula Empírica</b>                          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O  |                            |
| <b>Formula Estrutural</b>                        |   |                            |
| <b>EURAR – European Risk Assessment – phenol</b> |  |                            |

## 5.1.2 Classificação

A classificação apresentada na tabela 2 está de acordo com a Diretiva 2004/73/CE de 29 de Abril, que adapta pela vigésima nona vez o progresso técnico à Diretiva 67/548/CEE relativa à aproximação das disposições legislativas regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas.

Tabela 2: Classificação de acordo com a 29ª alteração à Diretiva 67/548/CEE.

| Classificação e Rotulagem | Correspondência   | Limites de concentração  |
|---------------------------|---|--|
| <b>T; R 23-/24/25</b>     | Tóxico por inalação, contacto com a pele e ingestão   | C ≥10%: T; R23/24/25-48/20/21/22-34-68                             |
| <b>C; R34</b>             | Corrosivo: causa queimaduras  |  |
| <b>Xn; R 48/20/21/22</b>  | Nocivo: Perigo de sérios danos para a saúde por exposição prolongada via inalação, contacto com a pele e ingestão | 3%≤C <10%: C, Xn; R 20/21/22-34-68<br><br>1%≤C <3%: Xn; R 36/38-68 |
| <b>Muta. Cat. 3, R 68</b> | Possíveis riscos de efeitos irreversíveis   |  |

## 5.1.3 Produção e Utilização

Na União Europeia (EU) existem 32 locais de produção e processamento de fenol que no total produzem cerca de 1.819.100 toneladas por ano, sendo que apenas 1.642.500 toneladas são utilizadas (290.000 Ton/ano são exportadas para não membros da EU e 113.400 Ton/ano são importadas) (EURAR, 2006).

O primeiro processo de obtenção desta substância existente era através do processamento do alcatrão da hulha (tipo de carvão mineral que contém um teor em carbono entre 60 a 80%). Atualmente, na EU, é produzido sinteticamente, através de oxidação parcial do benzeno (cerca de 93% da produção) e do tolueno (cerca de 7% da produção), apenas uma pequena fração é obtida a partir do alcatrão da hulha (Jordan et al, 1991; Weissermel, 1993).

O fenol é vastamente utilizado na indústria química cuja principal aplicação é como intermediário na síntese orgânica (mais de 90% da quantidade existente na EU é utilizada com este propósito) (EURAR, 2006). Cerca de 65% da produção é então utilizado como matéria-prima na produção de bisfenol A; resinas fenólicas; alquifenóis; caprolactama; ácido salicílico; nitrofenóis; éteres difenilicos; fenóis halogenados entre outros químicos, e cerca de 30% da produção de fenol entram na composição de adesivos, encadernadores, agentes impregnantes, tintas, lacas, vernizes, solventes, endurecedores, materiais

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

isolantes, aditivos, agentes adsorventes e substâncias utilizadas na pavimentação (*fenol in Infopédia*, Zafra-Gomez et al, 2008; Casajuana et al, 2004; Lambert et al 2002; Peng et al, 2008).

Uma pequena quantidade do fenol produzido, facto diretamente ligado às qualidades antissépticas deste, serve como componente em preparações farmacêuticas, médicas e cosméticas e como agente de limpeza e desinfecção tanto para efeitos industriais (destacando-se a utilização na indústria petroquímica e refinarias - lavagem e condicionamento de produtos fracionados ácidos ou básicos; e as fundições - lavagem de efluentes gasosos) como para efeitos domésticos.

A tabela seguinte apresenta as principais categorias de utilização, assim como o balanço de fenol no mercado Europeu.

Tabela 3: Categorias de utilização de fenol de acordo com o EU RAR, 2006.

| Principal Categoria              | Categoria Industrial | Categoria de Utilização  | Balanço de Massa (em %)                                       |
|----------------------------------|----------------------|--|---|
| Utilização não dispersiva        | Indústria química    | Intermediário  | Cerca de 100  |
| Utilização amplamente dispersiva | Pessoal / Doméstico  | Cosméticos<br>Fármacos<br>Biocidas<br>Adesivos<br>Agentes impregnantes | Pequena quantidade/ parte não quantificável (próxima de zero) |

### 5.1.4 Exposição ambiental, Destino e Distribuição

Os fenóis e seus derivados têm a capacidade de entrar no meio ambiente por diversas formas, embora umas sejam mais significativas que outras. Para a atmosfera entram através das emissões dos automóveis, ou por emissão direta ou por degradação fotoquímica do benzeno, através de diferentes processos de combustão e finalmente uma pequena percentagem (residual) através de fontes industriais de produção (0,3%) e de processamento (0,7%) deste composto. Contudo, apesar desta forma de exposição ser bastante significativa quantitativamente, uma vez que a sua degradação na atmosfera é bastante rápida (como será possível observar no ponto seguinte) esta forma de exposição é pouco significativa qualitativamente.

Mais preocupante é a capacidade dos fenóis entrarem na hidrosfera. Esta forma de exposição acontece principalmente através das águas residuais urbanas que fazem das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) a maior fonte de contaminação destes compostos no ambiente (Olujimi et al, 2006; Ying et al, 2002; Vethak et al, 2005; Voutsas et al, 2006) e a presença de fenol nas águas residuais, detetada em todo o mundo

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

(AHMED et al., 2010), tem sido reportada como o maior impedimento para a aceitação da reutilização da água tratada (Erikson et al, 2002; Arques et al, 2007; Department of Environment, 2006).

Os fenóis e seus derivados entram nas águas residuais através do metabolismo humano e animal (são excretados pela urina, fezes e suor), através das fontes industriais referidas no ponto anterior, através da eliminação de alguns resíduos urbanos e agrícolas (AHMED et al, 2010) e ainda através de algumas indústrias alimentares (EU RAR, 2006). A hidrosfera como compartimento alvo destes poluentes no ambiente é demonstrado na tabela 4.

Tabela 4: Distribuição teórica do fenol de acordo com o EU RAR, 2006.

| Compartimento | Porcentagem |
|---------------|-------------|
| Ar            | 0,8         |
| Água          | 98,8        |
| Solo          | 0,2         |
| Sedimentos    | 0,2         |

Na tabela 4, como referido anteriormente, é visível que a hidrosfera é o compartimento do ambiente onde estes poluentes se acumulam (98,8% destes encontram-se na água). Esta distribuição está relacionada com a constante de Henry (0.022 Pa m<sup>3</sup>/mol a 20 °C) e os coeficientes de partição do fenol calculados de acordo com a composição em carbono orgânico. Uma vez analisados estes dados é facilmente visível que as águas residuais são o maior destino destes poluentes e por isso o seu tratamento e controlo torna-se imperativo. Para a contribuição destes valores nas águas residuais são mais significativas as fontes difusas de difícil quantificação como a libertação de alguns resíduos urbanos e agrícolas e produtos do metabolismo humano e animal comparativamente com as fontes não difusas fortemente controladas como as emissões industriais.

## 5.1.5 Degradação no Ambiente

### Biodegradação

A biodegradação do fenol em água tem sido demonstrada num vasto número de investigações sob uma variedade de condições. Urano e Kato em 1986 consideraram o fenol facilmente biodegradável em água após terem determinado níveis de biodegradação entre 60 a 70% após 4 dias e 85% após 14 dias. Hwang et al em 1996 demonstraram diferenças na biodegradação de 25 µg/l de fenol em águas estuarinas estudadas em diferentes estações do ano, determinaram níveis de biodegradação de 50% em 3 dias no verão e o mesmo nível de biodegradação mas em 73 dias no inverno. Rheinheimer et al estudaram a biodegradação de 1 µg/l de fenol em água do mar, água doce e água estuarina. Na água do mar determinaram um nível de biodegradação de 60% em 21 dias e 93,5% em 50 dias, na água doce níveis de 31,4% em 24 horas e 50% em 200 horas (pouco mais de 8 dias) e finalmente na água estuarina níveis de 2% em 40 horas e 80% em 200 horas. Vaishnau e Babeu estudaram também a biodegradação de fenol em água subterrânea e água de um porto e determinaram níveis perto de 50% após 20 e 3 dias respetivamente.

Considerando os estudos anteriormente referidos é possível considerar os fenóis facilmente biodegradáveis em água, embora os níveis de biodegradação difiram entre si consoante a estação do ano e o tipo de água em que o fenol se encontra. Em todos os estudos foi considerada a biodegradação aeróbia, no entanto é possível uma biodegradação anaeróbia mas com resultados menos satisfatórios (ECETOC 1988, Horowitz et al, 1982). Tendo em conta a população de bactérias habitualmente encontrada nas águas residuais, nestas consegue-se níveis de biodegradação superiores aos anteriormente referidos em menor tempo. Nos sedimentos e solos também acontece a biodegradação de fenol (Haider et al, 1981 e 1982; Scow et al, 1986). As constantes das taxas de biodegradação de alguns compartimentos do ambiente estão sumarizadas no quadro seguinte.

Tabela 5: Constantes de biodegradação de fenol segundo EU RAR, 2006.

| Compartimento       | Taxa de degradação            |
|---------------------|-------------------------------|
| ETAR                | $K_{bio_{etar}} = 1h^{-1}$    |
| Ambientes aquáticos | $K_{bio_{agua}} = 0,05d^{-1}$ |
| Sedimentos          | $K_{bio_{sed.}} = 0,01d^{-1}$ |
| solos               | $K_{bio_{solo}} = 0,1d^{-1}$  |



### Fotodegradação

O fenol reage fotoquimicamente com os radicais hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Tendo em conta a quantidade destes, consideravelmente elevada, na atmosfera a fotodegradação do fenol neste compartimento do ambiente acontece rapidamente sendo o tempo de meia vida entre 42 minutos e 14 horas, dependendo da quantidade dos radicais (Canton et al, 1986; Atkinson, 1987). A conhecida reação do fenol com os radicais  $\text{NO}_3$  desempenha também um papel importante na degradação deste na atmosfera (Carter et al, 1981; Atkinson, 1984). Desta forma é possível perceber facilmente porque é que embora as emissões de fenol para a atmosfera sejam bastante significativas quantitativamente, não o sejam qualitativamente. O fenol emitido para a atmosfera é facilmente fotodegradado por isso o destino alvo destes poluentes (onde realmente a sua presença é mais preocupante) é no ambiente aquático, pois o tempo que lá se encontram é suficiente para causar efeitos nefastos, discutidos num ponto mais adiante.

No compartimento aquático a fotodegradação do fenol pode ser significativa ou quase inexistente, dependendo da concentração de radicais OH presentes na água. O tempo de meia vida do fenol relacionado com a fotodegradação é estimado entre 38 dias a 10,4 anos (Howard et al, 1991).

### Hidrólise

Não foi encontrada nenhuma investigação no sentido de averiguar a hidrólise do fenol, pois nenhuma degradação hidrolítica é esperada considerando a estrutura química do fenol.

Tendo em conta os estudos analisados relacionados com a degradação do fenol no ambiente é facilmente visível que o processo eliminatório mais importante na hidrosfera (compartimento onde a presença de fenol é mais preocupante) é a biodegradação, constatação que se torna muito importante na escolha de um melhor tratamento de águas residuais contaminadas com este poluente, analisada no ponto 5.1.7.

### **5.1.6 Consequências e Toxicidade**

Uma vez no ambiente, a variedade, toxicidade e persistência dos fenóis pode ter um impacto direto na saúde dos ecossistemas e representar um risco para os humanos através da contaminação da água para consumo, água superficial e água subterrânea (Introduction to urban stormwater, 2002; E.Erikson et al, 2007). Na literatura científica,

alguns destes compostos têm sido recentemente reconhecidos como fortes disruptores endócrinos e genotóxicos, interferindo com as funções sexuais dos animais aquáticos, causando feminização, impossexo, declínio da fecundidade e desenvolvimento de anomalias (Jobling et al, 2004; Madsen et al, 2004; Roepke et al, 2005; Silva et al, 2002; artigo 4: 7). Mesmo que em quantidades vestigiais, inferiores aos limites de deteção, podem ainda atuar conjuntamente com outros compostos causando efeitos adversos (Brian et al, 2007; Thorpe et al, 2003). A concentrações elevadas, os fenóis provocam desnaturação de proteínas e destruição das paredes celulares, modificando assim o equilíbrio do meio aquático e inibindo os processos biológicos de tratamento de efluentes (In Infopédia, 2013).

Várias investigações têm sido efetuadas para avaliar a toxicidade do fenol em organismos aquáticos de diferentes classes sistemáticas. Em alguns vertebrados foram determinadas concentrações letais para 50% dos indivíduos ( $LC_{50}$ ) mínimas de 5,02 mg/L (com 96 horas de exposição) para espécies como *Oncorhynchus mykiss*, peixe com o nome comum de truta arco-íris (Mc Leay, 1976) e  $LC_{50}$  máximas de 47,5 mg/L (com 96 horas de exposição) para espécies como *Lebistes reticulatus*, peixe com o nome comum de Guppy ou peixe arco-íris (Gupta et al, 1982). Em invertebrados como *Ceriodaphnia dubia* (uma espécie de Dáfnia) foram determinadas  $LC_{50}$  de 3,1 mg/L com 48 horas de exposição (Oris et al, 1991) e em algumas algas foram determinadas inibições do crescimento para 50% dos indivíduos a concentrações ( $EC_{50}$ ) de 7,5 mg/L passados 8 dias de exposição e 150 mg/L passadas 96 de exposição para espécies como *Selenastrum capricornutum* (Beaubien et al, 1986; Shigeoka et al, 1988). Em microrganismos foram avaliados efeitos como a inibição do crescimento celular (para por exemplo a espécie *Pseudomonas putida*), a inibição do consumo de amónia (para bactérias como as *Nitrosomonas spec.*) entre outros efeitos. As  $EC_{50}$  encontrados após 6 horas de exposição (inibição do crescimento) e após 24 horas de exposição (inibição do consumo de amónia) foram 244 mg/L e 21mg/L respetivamente.

Também sobre os seres humanos se verificam alguns efeitos geralmente relacionados com a exposição a determinados níveis de fenóis via contacto durante a higienização industrial e doméstica ou ingestão e inalação acidentais (In Infopédia, 2013). Com estes tipos de exposição estão relacionadas alguns efeitos crónicos como dores de cabeça, tonturas, diarreia e vômito, algumas doenças problemáticas tais como leucemia e problemas graves de funcionamento de alguns órgãos e em determinadas concentrações pode causar choque, convulsões ou mesmo a morte (EU RAR, 2006).

### 5.1.7 Eliminação de fenóis nas ETAR's

Nos últimos anos vários processos físico-químicos e biológicos têm sido propostos para obtenção de uma remoção eficaz de fenóis, como por exemplo a adsorção a diferentes adsorventes, flotação, oxidação húmida, foto catálise heterogênea e tratamentos biológicos (G.Gonzalez et al, 2001; S.T. Christoskova et al, 2001; Aharoni et al, 1991; Wu et al, 2003). Em águas residuais urbanas, embora os fenóis sejam encontrados em todas as fases de tratamento, decrescem abruptamente a partir do tratamento secundário, o que indica que o tratamento biológico é o passo crucial na remoção destes compostos (Paraskevi et al, 2008; Mahumoodi et al, 2007; Peng et al, 2008), que aliás vai ao encontro do referido no ponto 5.1.5, que permitiu concluir que a biodegradação é a forma de eliminação mais eficaz na hidrosfera. O comportamento do fenol nas ETAR's avaliado a partir das suas propriedades físico-químicas e a partir da constante de biodegradação em águas residuais é demonstrado no quadro seguinte.

Tabela 6: Comportamento do fenol em ETAR's segundo EU RAR, 2006.

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Evaporação para a atmosfera (%)</b>       |             |
| <b>Dissolução na água (%)</b>                | 12,6        |
| <b>Adsorção nas lamas (%)</b>                | 0,3         |
| <b>Degradação (%)</b>                        | 87,1        |
| <b>Eliminação total da água residual (%)</b> | <b>87,4</b> |

No entanto, como já foi referido no ponto anterior, determinadas concentrações de fenóis em águas residuais podem causar inibição dos processos biológicos ou mesmo eliminação dos microrganismos presentes nos sistemas municipais de tratamento biológico de águas residuais (Martinez et al., 2006).

Como constatado no ponto anterior, concentrações elevadas de fenóis podem não só comprometer a eliminação deste como afetar a remoção de matéria orgânica. Por exemplo a concentrações de 3 mg/L, o fenol inibe em 50% a nitrificação e atinge a inibição completa a concentrações 50 mg/L (Juliastuti et al, 2003). Concentrações entre 40 a 200 mg/L são suficientes para causar inibição da maioria dos processos biológicos aeróbios e anaeróbios num reator biológico. No entanto, segundo Melo et al. (2005) é possível adiar os efeitos inibitórios do fenol por aplicação de um agitador aeróbio no reator. Segundo estes autores, a taxa de degradação de fenol aumenta com a velocidade de rotação do agitador devido ao aumento do coeficiente de transferência de oxigénio, enquanto os fatores ambientais como o pH provocam o decréscimo da eficiência deste processo (Contreras et al., 2008).

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

Assim sendo o tratamento a aplicar para uma remoção eficaz de fenóis depende das características do efluente, contudo o tratamento biológico parece ser dos mais eficazes e quando necessário pode ser empregue um processo oxidativo avançado (POA) ou de remoção avançada, como por exemplo a adsorção em carvão activado, para uma melhor eficiência e maior faixa de aplicabilidade.

No quadro seguinte são apresentados os microrganismos responsáveis pela degradação de fenóis em ETAR.

Tabela 7: Microrganismos degradadores de fenóis presentes nos sistemas de tratamento biológico de águas residuais.

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>Microrganismos</b> | <i>Acinetobacter calcoaceticus; Alcaligenes eutrophus; Alcaligenes sp.; Bacillus stearothermophilus; Pseudomonas alcaligenes; Pseudomonas cepacia; Pseudomonas pickettii; Pseudomonas putida; Pseudomonas stutzeri; Pseudomonas sp.; Rhodococcus opacus; Rhodococcus sp.; Trichosporon cutaneum; Xanthomonas sp</i>  |
| <b>Fontes</b>         | Ahamad & Kunhi, 1996; Bedin et al, 1997; Buswell, 1975 apud Hinteregger et al, 1992; Fewson, 1967 apud Ehrt et al, 1995; Folsom et al, 1990; Gaal & Neujahr, 1979; Hill & Robisson, 1975; Hughes et al, 1984 apud Hinteregger et al, 1992; Kang & Park, 1997; Molin & Nilsson, 1985; Straube, 1987 apud Hinteregger et al, 1992; Watanabe et al, 1996; Zache & Rehm, 1989; Zaitsev et al, 1995 |

Se uma ETAR estiver a funcionar corretamente a eliminação de fenóis das águas residuais é efetuada quase na totalidade (ou quando empregue um POA na totalidade). Num grande número de estudos foram conseguidos níveis de eliminação superiores a 95% e até 99% (Leuna, 1995; Bayer, 1992). Num estudo para avaliar a eficiência de remoção de fenóis efetuado em 7 ETAR's no Canadá foram determinadas médias de 82% de remoção (Governo do Canadá, 1998).

### 5.1.8 Legislação

O conhecimento dos potenciais efeitos adversos resultou na redução do uso de fenóis de forma que desde de 2005 são restringidos o uso e a venda de produtos com concentrações superiores a 0,1% de determinados derivados do fenol (Diretiva 2003/53/CE). Contudo se o tratamento das águas residuais, que constitui a maior fonte destes contaminantes para o ambiente, não for eficaz, esta medida por si só é insuficiente.

Em relação às descargas de águas residuais industriais nos coletores públicos da EAdP (estabelecidas regulamento interno da antiga SMAS Porto), as indústrias de resinas, por exemplo, apenas o podem fazer se o seu teor em fenol for inferior a 100 mg/L. As águas russas provenientes dos lagares, fortemente contaminadas com fenóis, não podem ser conduzidas às redes públicas de saneamento e as indústrias de borrachas,

farmacêuticas, químicas e outras, apenas podem dirigir as suas águas para a rede pública uma vez verificada a viabilidade de tratamento conjunto com as águas residuais domésticas, independentemente de serem águas sujeitas ou não a pré-tratamento.

De uma forma geral, não podem afluir aos coletores públicos, águas residuais com concentrações superiores ao Valor Máximo Admissível (VMA), que é cerca de 40 mg/L em C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (fenol) de acordo com o Anexo XXI do regulamento interno da SMAS Porto.

O valor limite de emissão (VLE) para os fenóis na descarga de águas residuais no meio recetor hídrico, deve ser de 0.5 mg/L, segundo o Anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98.

### 5.1.9 Importância do Estudo

A análise de todos os pontos reunidos neste subcapítulo permite avaliar a importância do estudo, relativamente aos fenóis, que deu origem a esta dissertação. O facto de os fenóis serem utilizados em diversos processos industriais e domésticos, o seu compartimento alvo no ambiente ser a hidrosfera e o principal destino e fonte de contaminação ser as ETAR's, por si só já justifica o controlo deste parâmetro nos afluentes e efluentes que chegam e saem da ETAR, respetivamente. No entanto o seu carácter fortemente tóxico para os ecossistemas aquáticos, a possibilidade de toxicidade para o Homem e para os outros seres terrestres e as suas propriedades físico-químicas fazem do fenol e seus derivados, um contaminante de principal preocupação. Apesar do desenvolvimento possível na eficácia dos tratamentos oferecidos pelas ETAR's atualmente, é sabido que determinadas concentrações deste poluente são capazes de inibir os processos mais importantes de eliminação destes em ETAR's, a biodegradação, por isso é necessário um conhecimento acrescido dos níveis de fenóis nas águas residuais.

Por estas razões é imperativo o controlo da concentração de fenóis, assim como o desenvolvimento de novos métodos de controlo, que sejam ao mesmo tempo simples, inovadores, de baixo custo e que propiciem baixos limiares analíticos (Limites de Detecção e de Quantificação), não só para avaliar a eficiência do tratamento e a legalidade da descarga, como também para identificar possíveis descargas ilegais, na rede pública, destes contaminantes que são tão problemáticos e preocupantes.

### 5.2 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras, O&G, tal como os fenóis mas de forma diferente, representam um risco para o ambiente e para os processos de tratamento pelo que o seu controlo nas águas residuais urbanas é de extrema importância.

Visto o problema destes não ser propriamente a toxicidade, como acontece nos fenóis, será feita aqui uma abordagem diferente. Neste capítulo será apresentado um resumo da química destes constituintes, pertencentes ao grupo dos lípidos, e depois o estudo incidirá principalmente na fração dos O&G que é mais preocupante para o tratamento das águas residuais e para o ambiente, os resíduos de O&G usados na alimentação, RO&G. Existe uma fração de óleos de origem mineral, no entanto esta fração dificilmente chega à hidrosfera, por exemplo no caso de resíduos de óleos utilizados na indústria automóvel possuem correntes de recolha seletiva que chegam a recuperar cerca de 80% dos resíduos produzidos (relatório ERSAR, 2012).

#### 5.2.1 Lípidos

Os lípidos são biomoléculas orgânicas, compostas por carbono, hidrogénio e oxigénio, caracterizadas por serem solúveis em solventes orgânicos não polares e insolúveis em água (Solomons, 1996). Apresentam uma variedade de estruturas e funções uma vez que são classificados pela sua solubilidade em solventes orgânicos e não como resultado da sua estrutura. Num Congresso Internacional de Bioquímica em 1922 estabeleceu-se que todos os ésteres que por hidrólise fornecem ácidos carboxílicos superiores (ácidos gordos) seriam agrupados numa classe geral denominada de Lípidos ou Lípides (do grego *lipo*, “gordura” e *idion*, “comum à natureza de”).

A sua classificação depende se está a ser abordado de um ponto de vista químico ou biológico, no entanto podem ser divididos em três grandes grupos:

- ✓ Os lípidos simples (compostos por ácidos gordos e álcool);
- ✓ Os lípidos complexos (compostos por álcool, ácidos gordos e outros grupos, ex: fosfolípidos e esfingolípidos); e
- ✓ Os precursores e derivados de lípidos

Quando nos lípidos simples o álcool é um glicerol estamos na presença de glicerídeos (O&G), embora na composição dos O&G se encontre moléculas pertencentes a um grupo não glicerídeo (Moretto et al, 1998). O glicerol pode-se conjugar com um a três ácidos gordos, formando mono, di ou triglicerídeos (mais comuns na constituição dos O&G).

## Ácidos Gordos

Os ácidos gordos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituintes dos O&G. A maioria, quando ocorre naturalmente, não apresenta ramificações e contem um número par de carbonos devido à sua síntese bioquímica (uma vez que derivam do acetato, molécula com dois átomos de carbonos) (Moretto et al, 1998; Barrera et al, 1993; Fennema, 2000). Estes podem ser classificados como saturados (possuem apenas ligações simples entre os carbonos e pouca reatividade química) ou insaturados (quando ocorre uma, monoinsaturados, ou mais, polinsaturados, ligações duplas no seu esqueleto carbónico. São mais reativos e suscetíveis a termo-oxidação) (Guerra, 2010; Martim et al, 2006; Ramalho et al, 2012). Usualmente as ligações duplas apresentam-se na forma não conjugada (são separadas por um grupo metileno) e ocorrem com isomeria *cis* (hidrogénios do mesmo lado da dupla ligação), embora haja algumas exceções de ácidos gordos com ligações duplas conjugadas, algumas com isomeria *cis* e outras com isomeria *trans* (hidrogénios em lados opostos da dupla ligação).

Diferem entre si pelo comprimento da cadeia carbónica e pelo número e posição das ligações duplas. Existem mais de 800 ácidos gordos encontrados em lípidos naturais, embora apenas alguns estão presentes em quantidades e frequência consideráveis.

Na figura 1 são apresentados alguns dos principais ácidos gordos existentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos O&G.

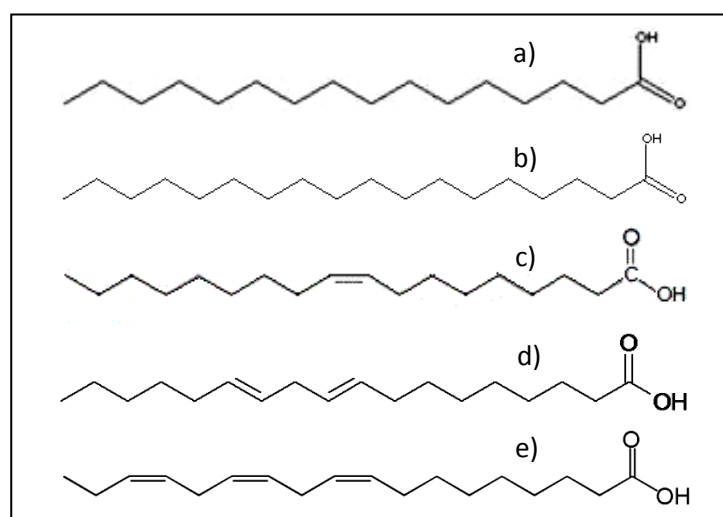


Figura 1: Principais ácidos gordos presentes em O&G: saturados (a) ác. Palmítico com 16 carbonos e b) ác. Esteárico com 18 carbonos); insaturados com 18 carbonos (c) ác. Oleico com uma ligação dupla; d) ác. Linoleico com duas ligações duplas e e) ác. Linoleico com três ligações duplas ou ác. Alfa-Linoleico (obtido a partir de diversas fontes).

### 5.2.2 Definição, Composição e Propriedades Físico-químicas de O&G

De acordo com o procedimento analítico que irá ser utilizado na realização deste trabalho (descrito no capítulo 6), os O&G são definidos como o conjunto de substâncias extraíveis de uma amostra por um determinado solvente orgânico e não voláteis até à temperatura de 100 °C (durante a evaporação desse solvente) (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> Edition - SMEWW). São majoritariamente de origem vegetal e animal (existem óleos de origem mineral, no entanto não são relevantes para este estudo) e apresentam na sua constituição componentes que podem ser agrupados em duas grandes categorias: não-glicerídeos e glicerídeos.

Os componentes não-glicerídeos, ou impurezas dos O&G, estão presentes em pequenas quantidades em todos os O&G (por exemplo, em óleos vegetais brutos representam menos de 5% da composição destes) e muitas vezes, mesmo que em quantidades vestigiais, são responsáveis pela alteração das características dos O&G, como por exemplo as organoléticas (Junior, 2011). Como os derivados de ácidos gordos não possuem qualquer tipo de cor, sabor ou odor, estas propriedades são conferidas por estas ditas impurezas. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenoides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (Faria et al, 2002).

Os glicerídeos são produtos de esterificação de um (monoglicerídeo), dois (diglicerídeo) ou três (triglicerídeo, apresentados na figura 2) grupos hidroxilo do glicerol com ácidos gordos, sendo os últimos os principais componentes dos O&G (Damy, 2003). Se nos triglicerídeos os três componentes ácidos gordos forem os mesmos, estes são denominados de simples, se por outro dois ou os três componentes ácidos gordos forem diferentes, estes são denominados de misturados (figura 2) e são mais comuns que o últimos.

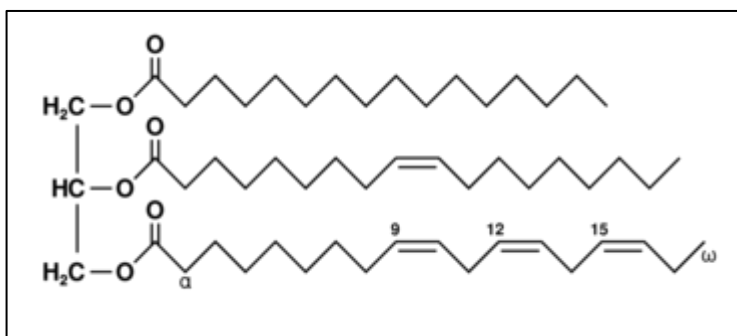


Figura 2: Triacilglicerol insaturado com radicais carboxílicos diferentes (misturado). Porção à esquerda: glicerol. Porção à direita (de cima para baixo): ácido palmítico, ácido oleico, ácido alfa-linoleico. Fórmula:  $C_{55}H_{98}O_6$  (Fonte: <http://www.especialista24.com/os-meus-niveis-de-triglicerides-estao-muito-altos-o-que-fazer/>).



É de salientar que uma fonte de O&G tem por norma mais de 10 ácidos gordos diferentes, os quais se encontram aleatoriamente ligados ao glicerol, ou seja, os O&G consistem numa mistura complexa de uma grande quantidade e variedade de moléculas (Barrera, 1993). Desta forma a sua composição química é correntemente expressa em função dos ácidos gordos presentes e não dos compostos químicos efetivamente presente na mistura. As suas propriedades físico-químicas resultam da interação de todos os componentes da mistura. Um bom exemplo é a influência do tamanho e da saturação da cadeia carboxílica dos ácidos gordos no ponto de fusão dos O&G, o que permite perceber como as modificações estruturais dos ácidos gordos alteram as propriedades macroscópicas da mistura (Ramalho, 2012). Regra geral existe um aumento do ponto de fusão proporcional ao aumento de carbonos na cadeia carboxílica dos ácidos gordos como demonstrado na tabela 8.

Tabela 8: Aumento do ponto de fusão com o aumento do número de carbonos na cadeia carboxílica de alguns ácidos gordos saturados.

| Ácidos      | Símbolo | Ponto de fusão (°C) |
|-------------|---------|---------------------|
| Mirístico   | C 14:0  | 54,4                |
| Palmítico   | C 16:0  | 62,9                |
| Esteárico   | C 18:0  | 69,6                |
| Araquídico  | C 20:0  | 75,4                |
| Behênico    | C 22:0  | 80,0                |
| Lignocérico | C 24:0  | 84,2                |

A configuração *cis* dos ácidos gordos insaturados e seus derivados impede o “empacotamento” entre as cadeias, de forma que a interação intermolecular entre elas é reduzida, o que explica a apresentação de um ponto de fusão mais baixo relativamente aos saturados (Barrera, 1993). Por outro lado, nos ácidos gordos saturados há uma rotação livre na estrutura, favorecendo uma melhor interação entre as cadeias carboxílicas, o que resulta numa força de atração maior e pontos de fusão mais elevados. Na figura 3 é possível observar os pontos de fusão de alguns ácidos gordos relativamente à saturação das cadeias.

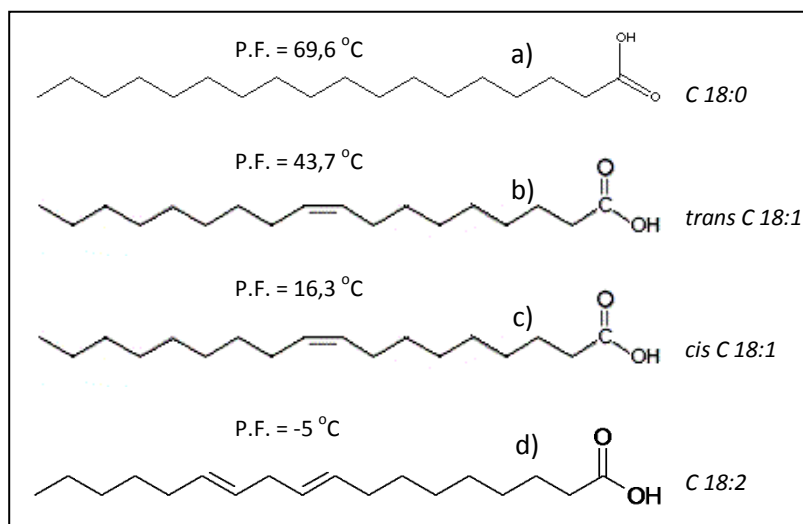


Figura 3: Pontos de fusão de alguns ácidos gordos: (a) ác. Esteárico; (b) ác. Elaídico; (c) ác. Oleico; e (d) ác. Linoleico. (Retirado de diversas fontes).

Estas diferenças nos pontos de fusão determinam o estado físico dos triglicerídeos constituintes dos O&G, que por norma a 25°C é sólido ou pastoso para os que contêm ácidos gordos saturados e líquido para os que contêm ácidos gordos insaturados. No entanto com a isomeria *trans* de alguns ácidos gordos insaturados, a interação entre as cadeias não é comprometida, verificando-se interações quase tão fortes quanto as que acontecem nas cadeias saturadas (visível no ácido gordo assinalado com a letra b) da figura 3). Em geral as gorduras são sólidas ou pastosas à temperatura ambiente, ou seja são constituídas maioritariamente por ácidos gordos saturados, e os óleos são líquidos à temperatura ambiente, constituídos maioritariamente por ácidos gordos insaturados (Ramalho, 2012), essa diferença entre gorduras e óleos é demonstrada na tabela 9.

Tabela 9: Percentagens em ácidos gordos de alguns O&G

| O&G                   | Ácidos Saturados (%) |                 |                 |                 | Ácidos Insaturados (%)          |                           |                              |                                |
|-----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|
|                       | C <sub>12</sub>      | C <sub>14</sub> | C <sub>16</sub> | C <sub>18</sub> | 1 C=C                           |                           | 2 C=C                        | 3 C=C                          |
|                       | Láurico              | Mirístico       | Palmítico       | Estearico       | C <sub>16</sub><br>Palmitoléico | C <sub>18</sub><br>Oleico | C <sub>18</sub><br>Linoleico | C <sub>18</sub><br>α-Linoleico |
| <b>Gorduras</b>       |                      |                 |                 |                 |                                 |                           |                              |                                |
| Manteiga              | 4                    | 12              | 29              | 11              | 4                               | 25                        | 2                            | -                              |
| Banha                 | -                    | 13              | 24              | 18              | 3                               | 42                        | 9                            | -                              |
| <b>Óleos Vegetais</b> |                      |                 |                 |                 |                                 |                           |                              |                                |
| Milho                 | -                    | -               | 13              | 4               | -                               | 29                        | 54                           | -                              |
| Soja                  | -                    | -               | 11              | 4               | -                               | 25                        | 51                           | 9                              |
| Algodão               | -                    | 1               | 29              | 4               | 2                               | 24                        | 40                           | -                              |
| Azeite                | -                    | -               | 14              | 2               | 2                               | 64                        | 16                           | -                              |
| Amêndoa               | -                    | -               | 6               | 2               | -                               | 61                        | 22                           | -                              |
| Girassol              | -                    | -               | 7               | 4               | -                               | 27                        | 61                           | -                              |

Na tabela 9 é imediatamente perceptível que as gorduras (neste caso animais) são maioritariamente constituídas por ácidos gordos saturados enquanto os óleos (neste caso vegetais) são maioritariamente compostos por ácidos gordos insaturados, sendo o oleico e linoleico os que são encontrados em maiores percentagens nestes óleos. No entanto existe a ideia errada, generalizada na sociedade atual, que os óleos têm origem exclusivamente vegetal e as gorduras origem animal. Segundo a resolução da ANVISA-RDC 270 de 2005, a classificação como óleos ou gorduras não depende da fonte oleaginosa mas sim do conteúdo e conseqüente ponto de fusão. Um exemplo que explicita bem esta resolução é o caso de muitos peixes produzirem óleos, como o famoso óleo de fígado de bacalhau, rico em ácidos gordos essenciais (ácidos gordos insaturados não produzidos pelo organismo humano e por isso essenciais à sua dieta) e o facto de diversos vegetais produzirem gorduras como é exemplo a gordura de dendê (óleo de palma) extraída do fruto das palmeiras da África Ocidental.

As demais propriedades físico-químicas dos O&G são também resultantes da interação entre os vários componentes da mistura, assim como a viscosidade (resistência de um líquido ao escoamento), a estabilidade térmica, a densidade, o índice de cetano e até a principal propriedade que caracteriza estes produtos, a insolubilidade em água e solubilidade em solventes orgânicos. Por exemplo, quanto maior a atração entre as cadeias maior a viscosidade e a estabilidade térmica, ou seja os O&G saturados são mais viscosos e termicamente estáveis que os O&G insaturados (Faria, 2002).

### **5.2.3 Produção, utilização e consumo de O&G**

Os O&G estão entre as primeiras matérias-primas naturais utilizadas pelo Homem para fins não alimentares, tanto através de alteração química como na sua forma mais natural. Desde a civilização egípcia até ao século XIX estes produtos eram a principal fonte de combustível líquido para uso em sistemas de iluminação, como as lamparinas, ou de lubrificantes para utilizações na indústria mecânica. A utilização de O&G para a produção de sabões e tintas também já é muito antiga, cuja história remonta ao início das primeiras civilizações humanas, utilizadas por exemplo em pinturas rupestres (Mello et al, 2012). Tal como aconteceu com outras matérias-primas naturais derivadas da biomassa, o uso não alimentar dos O&G sofreu uma forte concorrência durante o século XX de produtos petrolíferos, tendo apenas permanecido competitivo um grupo restrito de produtos industriais, como as tintas e os sabões. Contudo, a consciencialização da sociedade perante o grande impacte ambiental que advém do uso de combustíveis fósseis, além do declínio das reservas internacionais e do preço desses produtos minerais, levaram a um

aumento da procura dos O&G como matéria-prima industrial no final do século XX e início do século XXI. São também, há vários séculos, um forte componente da alimentação humana (Reda, 2007).

Atualmente são utilizados na alimentação em restauração (onde são incluídos os restaurantes, os hotéis, os cafés, os serviços de *catering*, as cantinas e os refeitórios); na indústria de produção de alimentos, de cosméticos, de fármacos, de químicos e de combustíveis e nas diversas atividades domésticas (desde o uso na alimentação, ao uso de sabões e outros produtos).

O consumo de O&G alimentares (O&GA) tem vindo a aumentar sucessivamente nas últimas décadas, principalmente nos países mais desenvolvidos, fruto de uma alteração da vida social e alterações dos hábitos alimentares, facto demonstrado na figura 4.

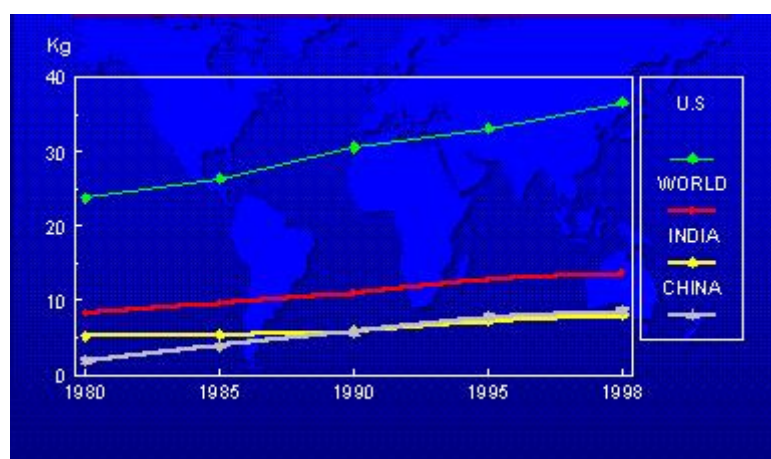


Figura 4: Consumo de óleos vegetais *per capita*. (Fonte: World Oil 2013)

Apesar do processo de fritar ser prejudicial à saúde humana em diversos aspetos (como por exemplo na elevação dos níveis de colesterol), é um processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais, é acessível a nível económico e um processo bastante rápido, o que faz com que seja frequentemente utilizado. O aumento exponencial de produtos congelados pré-cozinhados, e as vantagens a nível de tempo de preparação e a nível monetário que estes trazem consigo, potenciam a utilização em grande escala dos O&GA.

Segundo o INE, em Portugal, o consumo humano de O&GA em 2011 foi de 22,6 Kg por habitante perfazendo um total de 238 000 toneladas apenas nesse ano, consumo esse que tem vindo a aumentar de ano para ano (INE, 2013).

Para acompanhar este excessivo consumo na alimentação e o crescente consumo de O&G noutras áreas como a indústria de combustível, por exemplo, a produção mundial

deste tipo de produtos aumentou bastante nas últimas décadas, sendo mais acentuado a produção de óleos de origem vegetal.

O consumo desta categoria de alimentos gera evidentemente uma quantidade considerável de resíduos, óleos alimentares usados, OAU, que se não forem devidamente encaminhados para os locais apropriados são responsáveis por vários problemas ambientais que podem chegar a ser bastante graves. Neste trabalho ir-se-á considerar também os resíduos de óleos e gorduras alimentares, RO&G (já referidos anteriormente), que diferem dos OAU por se incluir nessa categoria além dos resíduos de óleos alimentares, também os resíduos de gorduras utilizadas na alimentação. Os OAU acabam por se referir apenas àquela fração que pode ser valorizada.

### **5.2.4 Produção, valorização e destino de OAU e RO&G**

Segundo uma estimativa realizada em 2009 a produção de OAU era da ordem dos 43 000 a 65 000 toneladas, dos quais 62% eram geradas pelo setor doméstico, 37% pelo sector da hotelaria e restauração (canal HORECA) e uma fração residual pela indústria alimentar (Decreto-Lei nº 267/2009). Visto o consumo de O&GA ter subido 7 000 toneladas desde então, acredita-se que a produção de resíduos tenha aumentado também, sendo porem difícil de estimar esta com alguma certeza (INE, 2013).

Uma vez que a esterificação que dá origem a um glicerídeo é reversível, a valorização deste resíduo é conseguida através de hidrólise. Quando esta é ácida é possível obter o glicerol e os ácidos gordos que por destilação podem ser separados (processo de obtenção de biodiesel) quando é alcalina (saponificação) é possível obter o glicerol e sal de ácido carboxílico (sal do ácido gordo) mais comumente chamado de sabão (Santos, n.d.).

Devido à possibilidade de valorização deste resíduo, através de transformação noutros produtos como os biocombustíveis e o sabão, por exemplo, existem correntes seletivas para a recolha de OAU e incentivo pelo estado e autarquias para esse tipo de recolha. Contudo, em Portugal a recolha seletiva de OAU centra-se essencialmente no canal HORECA (setor da indústria de serviço de alimentação, que consiste em estabelecimentos que preparam e servem alimentos e bebidas. O termo é uma abreviação silábica das palavras Hotel, Restaurante e Catering) e indústrias, sendo ainda muito incipiente no sector doméstico (Decreto-Lei nº 267/2009). Sendo assim, a eliminação de cerca de 62% destes resíduos (fração correspondente à produção no sector doméstico), em desrespeito pela legislação portuguesa (Decreto-Lei nº 178/2006, Decreto-Lei nº 73/2011 e Decreto-Lei nº 267/2009) é realizada através de deposição nos esgotos e rede

pública de saneamento. Acontece o mesmo com os resíduos de gorduras alimentares, cuja quantidade é difícil de estimar.

Como consequência os RO&G têm como principais destinos as ETAR's e os meios hídricos recetores, sendo as ETAR's mais uma vez consideradas a maior fonte de contaminação destes resíduos para o ambiente (uma vez que são o principal destino, se o tratamento for insuficiente são a maior fonte de contaminação para o meio recetor hídrico). A real quantidade de RO&G que são depositados nos esgotos e chegam às ETARs é difícil de estimar, sendo que a única forma é através da análise das previsões anteriormente citadas (calculando a quantidade de resíduo não recolhido) e pela análise da contaminação dos efluentes que chegam às ETAR's (Veloso, 2007).

### 5.2.5 Consequências

O lançamento deste tipo de resíduos para as redes de saneamento ou meios recetores hídricos dificulta e onera os sistemas de gestão de águas residuais com repercussões negativas ao nível social, económico e ambiental.

A chegada dos RO&G à rede coletora de esgotos provoca sérios danos nas canalizações como a corrosão, entupimentos e mesmo obstruções (EPA, 2013 e APA, 2013; Veloso, 2007). Na figura 5 é apresentada a diferença entre uma tubagem onde constantemente são depositados RO&G e uma tubagem livre desses resíduos.

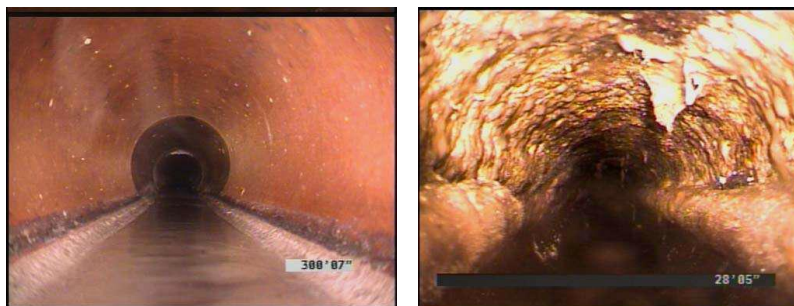


Figura 5: Tubagem livre de O&GAR (à esquerda) e tubagem parcialmente obstruída com O&GAR (à direita).  
(Fonte: Junior, 2011)

Este problema terá novas consequências, como por exemplo o desentupimento destas canalizações que irão por um lado necessitar de mais tempo de manutenção, o que irá ter um efeito negativo nas tarifas de saneamento (uma vez que é necessário pagar a mão de obra e os produtos utilizados), como por outro lado irão obrigar ao uso de produtos químicos que por muitas vezes são tóxicos (Decreto-Lei nº 267/2009).

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

As obstruções podem ainda resultar em enchentes e vazamentos que poderão potencializar a proliferação de doenças e comportam um risco associado de contaminação dos solos e águas superficiais e subterrâneas (Williams, 2012; EPA, 2013).

Uma vez no meio recetor hídrico, os RO&G depreciam a qualidade das águas. Devido essencialmente à sua insolubilidade e à sua baixa densidade relativamente à água, tendem a formar películas oleosas na superfície, o que impede as trocas gasosas entre a atmosfera e a água, diminuindo gradualmente a concentração de oxigénio o que resulta, na maioria das vezes, na morte dos organismos aquáticos dependentes deste elemento (Williams, 2012). Esta película impede também a passagem de raios solares o que diminui drasticamente a fotossíntese de diversas algas e plantas subaquáticas.

Os RO&G têm também a tendência para se depositar nas brânquias de diversos organismos aquáticos, provocando várias vezes a sua morte por asfixia, e de aderir às penas das aves aquáticas impedindo assim a sua normal termorregulação, o que pode levar à sua morte. Na figura 6 é visível a contaminação de um rio com RO&G.



Figura 6: Rio Pasig nas Filipinas contaminado com O&G. (Fonte: philippinenewscentral.wordpress.com)

O excessivo aumento da temperatura sob o sol (que pode chegar aos 60°C), a formação de bancos de lamas nos rios, o aumento da carga orgânica nas águas naturais, a agregação a solos adjacentes e às areias das praias e os maus cheiros e pragas provocadas são também aspetos preocupantes que conduzem à rápida diminuição da qualidade do meio hídrico recetor e por outro lado justificam a importância dada a estudos de controlo do O&G nas águas residuais (EPA, 2013; APA, 2013; DL nº 267/2009; ERSAR, 2013; Williams, 2012).

### 5.2.6 Eliminação de O&G nas ETAR's

A escolha do tratamento adequado para estas substâncias em águas residuais irá depender da forma em que os O&G se encontram na água, esta pode ser livre, emulsionada, dispersa ou solúvel (Junior, 2011).

Se ocorrem na forma livre encontram-se numa fase visivelmente distinta da água (flutuam) sendo que são facilmente removidos por processos físicos, tais como remoção através de separadores gravíticos (Santo, 2010) Estes consistem em simples contentores de retenção, em que o óleo flutua por apresentar menor peso específico que a água e é retido entre anteparos, enquanto que a descarga do efluente tratado é feita pelo fundo do tanque. Os separadores gravíticos são imprescindíveis para o tratamento preliminar de águas residuais provenientes de restaurantes e refeitórios e também das utilizadas nos sistemas de tratamento de efluentes de laticínios e matadouros, entre outros. O material oleoso que se acumula à superfície deve ser removido (mecanicamente, por raspagem) e disposto adequadamente (muitas vezes é direcionado para os reactores anaeróbios e utilizado na obtenção de energia).

Quando ocorrem na forma emulsionada encontram-se misturados e estabilizados na água não sendo visíveis a olho nu (Santo, 2010). Podem ser removidos por processos mais sofisticados como a flotação e floculação. Após a floculação química dos efluentes com sais de alumínio ou ferro, (que pode ser auxiliada com o uso de polieletrólitos), aos efluentes é adicionado ar dissolvido sob pressão, no tanque de pressurização. Segue-se o alívio da pressão e a passam dos efluentes para a câmara de flotação, onde ocorre a flutuação dos flocos com as bolhas de ar aprisionadas. O material flotado é posteriormente removido.

Determinados tipos de efluentes oleosos, principalmente os provenientes das indústrias de óleos alimentares, podem ser tratados através da quebra de emulsão com ácidos (Junior, 2011). Nestes casos, os testes de tratabilidade indicam que, em certas faixas de pH, (normalmente inferior a 4,0 unidades), a emulsão oleosa é quebrada, ocorrendo floculação. A seguir, os flocos formados poderão flotar ou sedimentar, dependendo de suas densidades. Após a separação do material flotado ou sedimentado, procede-se à neutralização do pH dos efluentes tratados antes do efluente passar para outro órgão.

Se os O&G estiverem dispersos no efluente apresentam-se em gotículas com diâmetro entre 50 a 100  $\mu\text{m}$  e são eficazmente removidos através de separação gravítica quando são adicionados agentes estabilizadores (Santo, 2010).



Por fim os O&G solúveis são apenas removidos por processos mais complexos como a extração com solventes adequados, tratamento biológico, adsorção em carvão ativado e outros. Os processos de lamas ativadas têm-se mostrado bastante eficientes na remoção desta fração de O&G (Silva, 2005).

### **5.2.7 Legislação**

Como referido anteriormente o lançamento de O&G na rede pública de coletores é interdito. As indústrias cujas águas residuais são ricas em O&G necessitam de aplicar um pré-tratamento (utilização de câmaras retentoras de gorduras), antes do lançamento dos seus efluentes na rede pública.

O valor

O valor limite de emissão (VLE) para este parâmetro, permitido na descarga de águas residuais no meio hídrico é de 15mg/L, segundo o Anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98.

### **5.2.8 Importância do Estudo**

Como referido anteriormente os O&G são um produto vastamente utilizado e por isso produzido na atualidade, com diversas finalidades. A fração desses produtos mais preocupante para o ambiente no âmbito do corrente trabalho são os O&GA, cuja utilização gera uma quantidade enormíssima de resíduos, os RO&G, que na generalidade das situações, apesar de ilegal em Portugal, têm como destino principal os esgotos. Como consequência dessa deposição ilegal as canalizações são entupidas, o que gera diversos problemas a nível social, ambiental e económico; os sistemas de tratamento de águas residuais são afetados e se o tratamento não for adequado, os RO&G chegam aos meios recetores hídricos interagindo de uma forma negativa nos ecossistemas aquáticos e até terrestres.

Um controlo das águas residuais urbanas relativamente a este parâmetro permite estimar a quantidade de RO&G que chegam às ETAR's (principalmente se este controlo for realizado nos coletores urbanos) podendo ser essencial ao dimensionamento do tratamento a aplicar, além ser fundamental para avaliar a eficiência de cada órgão de tratamento (se este controlo for realizado no efluente final de cada órgão) e por fim permite verificar a legalidade da descarga, quando é realizado no efluente tratado cujo destino são os meios recetores hídricos.

### 5.3 Qualidade em Laboratórios

A qualidade em laboratórios de ensaio pode ser assegurada através da aplicação de um conjunto de normas internacionais e nacionais que visam dar credibilidade, transparência e reconhecimento da competência para o desempenho das funções a que está sujeito. O LabAdP consegue esse feito através da aposta na Acreditação (referida no 5.3.1), aplicando para isso um conjunto de critérios que levam à garantia da qualidade, que segundo a norma ISO 9000:2000/2008, é o “grau de satisfação de requisitos dado por um conjunto de características intrínsecas”. As linhas de orientação para a acreditação de laboratórios de análises físico-químicas devem assentar fundamentalmente na Calibração Instrumental (de Equipamentos e Medição Física); na Calibração Analítica; no Controlo da Qualidade (essencialmente controlo da Qualidade Estatístico) e finalmente na Apresentação e Validação de Resultados.

A Calibração Instrumental abrange os equipamentos usados para medições, e pode ser efetuada internamente ou externamente com uma periodicidade estabelecida pelo utilizador. Esta não será incluída como secção deste capítulo uma vez que não é relevante ao trabalho aqui efetuado. A Calibração Analítica deve ser adequada ao tipo de análises e amostras ensaiadas e é brevemente referida no ponto 3.b) (Avaliação Indireta por Quantificação) do ponto 5.3.3- Validação De Métodos Internos, presente neste capítulo. O Controlo da Qualidade foi essencial à realização deste trabalho pelo que é descrito no ponto 5.3.4. A Validação e Apresentação de Resultados dizem respeito apenas aos métodos já implementados e em rotina, pelo que também não serão incluídas neste capítulo.

#### 5.3.1 Acreditação

A necessidade dos Estados na Europa delegarem certas tarefas de interesse nacional, como por exemplo o controlo oficial de bens alimentares, bens ambientais e produtos industriais, a rastreabilidade de medições e a promoção de competitividade levou à criação da atividade de Acreditação.

Esta surgiu então como forma de avaliação e reconhecimento da competência técnica de entidades para efetuar atividades específicas de avaliação da conformidade (ato de demonstrar que um dado bem, produto, processo ou serviço cumpre com os requisitos que lhe são aplicáveis).

A acreditação de laboratórios está sujeita a legislação comunitária (Regulamento (CE) 765/2008) que obriga a um funcionamento harmonizado em todo o mundo, verificado, em Portugal, através de um sistema de avaliação periódico operado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC). O IPAC é, portanto o organismo escolhido por Portugal para avaliar as competências técnicas das empresas que se candidatam a acreditação, por isso membro integrante da estrutura europeia de acreditação – *European Cooperation for Accreditation (EA)* – e das estruturas mundiais criadas com o mesmo propósito – *International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)* e o *International Accreditation Forum (IAF)*.

O processo de Acreditação é estabelecido por normas internacionais de forma a permitir a existência de Acordos de Reconhecimento Internacionais e o cumprimento do Regulamento (CE) 765/2008. É iniciado, como pode ser observado no esquema ilustrado na figura 7, com a candidatura da entidade interessada, mediante preenchimento de formulários específicos disponíveis a nível nacional e internacional. De seguida essa candidatura é verificada e analisada e após a análise e verificação dos documentos é emitido um relatório onde as deficiências a serem corrigidas para que se cumpra as normas de acreditação são identificadas. A entidade pode então depois responder à correção das deficiências, a equipa avaliadora de novo avaliar e emitir um parecer, a que se segue uma análise de todo o processo pelo IPAC. A decisão é então tomada pelo IPAC, que se positiva desencadeia o ciclo anual seguinte.

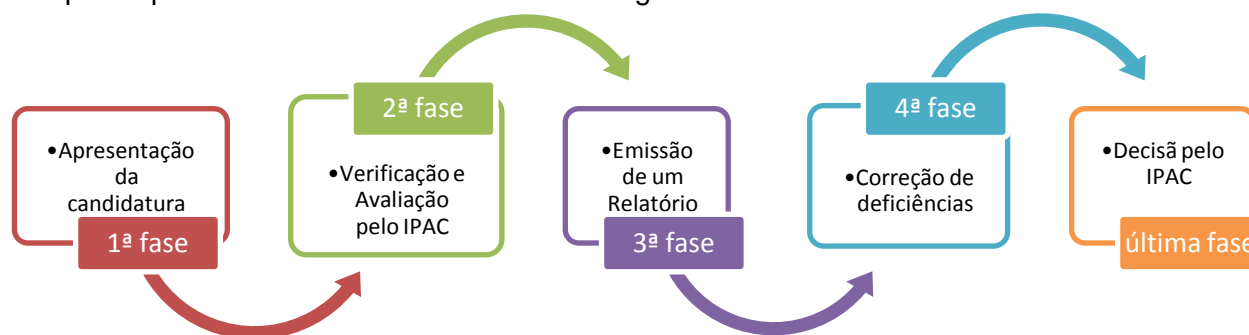


Figura 7: Esquema simplificado do processo de Acreditação.

### 5.3.2 Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005

Como referido anteriormente o LabAdP, sendo um laboratório de ensaios, está acreditado de acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025, que estabelece práticas profissionais internacionalmente comprovadas e aceites, incidindo prioritariamente em Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos.

São exemplos de Requisitos de Gestão a Organização do Laboratório, o Sistema da Qualidade, as Auditorias internas, a Revisão pela Direção, o Controlo de Documentos e de Registos, a Aquisição de Produtos e Serviços, o Controlo de Ensaio e/ou de Calibrações Não Conformes. Estes Requisitos de Gestão refletem os princípios da conhecida norma relativa à Gestão da Qualidade, Norma NP EN ISO 9001:2000.

Os Requisitos Técnicos incidem sobre o Pessoal, as Instalações e Condições ambientais, o Equipamento, os Métodos de Ensaio, de Calibração e Validação de Métodos, a Rastreabilidade das Medições, a Amostragem e o Manuseamento dos Itens a Ensaiar ou Calibrar.

A Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 é portanto um conjunto de medidas que visam, de uma forma geral, o controlo da qualidade de toda a instalação, sendo o Manual da Qualidade de um Laboratório baseado nesta norma.

### **5.3.3 Validação de Métodos Internos (segundo Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 e o Guia Relacre 13)**

A validação de métodos internos compreende a uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método utilizado internamente num determinado laboratório de ensaio tem as características necessárias à obtenção de resultados com a qualidade exigida nas condições em que é praticado.

Essas linhas de orientação estão estabelecidas em documentos normativos nacionais e internacionais fundamentais aos laboratórios que praticam métodos internos de ensaio, para assim demonstrarem através da validação que os métodos que executam conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida.

Quando se pretende validar um método deve-se seguir um determinado procedimento que de uma forma geral assenta em quatro passos, a Descrição do Método, a determinação do Grau de Exigibilidade da Validação e as Avaliações Indiretas e Diretas.

1. A **Descrição do Método** é fundamental e deve ser o ponto de partida. É realizada sob a forma de documento e deve conter os mesmos elementos de uma norma, nomeadamente:
  - a. **Elementos identificadores do documento** (Titulo, Código do ensaio, numero da Revisão/Edição, etc.).
  - b. **Elementos descritivos do método** (princípios teóricos da determinação, campo de aplicação, equipamento e material, procedimento, etc.).
    - i. **Elementos bibliográficos**

- ii. **Elementos adicionais** (como recomendações para a amostragem, recomendações de armazenamento da amostra, etc.).
2. **O Grau de Exigibilidade da Validação** deve ser o segundo passo pois pode influenciar o tipo de avaliações realizadas no futuro. É crucial entender se a validação deve ser ou não muito exigente e esta deve-se adequar a cada caso. Por exemplo será requerida mais exigência na validação de um método baseado numa técnica de ensaio inovadora não descrita na literatura científica do que num método que consiste apenas numa modificação da técnica, equipamento e/ou produto relativamente a uma norma já existente, ou documento normativo equivalente.
3. **A Avaliação Indireta** consiste no cálculo de vários parâmetros de forma a avaliar a confiabilidade dos resultados reproduzidos por determinado método. Esses parâmetros serão brevemente apresentados de seguida:
  - a. **Especificidade e Seletividade:** a Seletividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes. Um método diz-se específico quando oferece garantias que a grandeza medida provém apenas do analito e não dos outros componentes. É comum usar-se testes de recuperação para determinar estes parâmetros, quando estas são próximas de 100%, o método é considerado específico e seletivo.
  - b. **Quantificação:** nesta etapa de avaliação indireta faz-se a interpretação das informações recolhidas através do cálculo de vários parâmetros como as curvas de calibração, os limiares analíticos do método de ensaio e a sensibilidade do método.
    - i. **Curvas de calibração:** indica o processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com a concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Nesta etapa calculam-se o coeficiente de correlação (que deve ser superior a 0.995), e testa-se a linearidade da curva de calibração. Esta não pode apenas ser comprovada por intermédio da homogeneidade das variâncias, mas também através da representação gráfica e estudo dos resíduos. A norma ISO 8466:1990 pode ser utilizada como referência. A gama de trabalho deve também ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias e ajustada se justificável.
    - ii. **Limiares analíticos:** O Limite de Detecção (LD) consiste no teor mínimo a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável (concentração mínima que é

possível distinguir do branco). O Limite de Quantificação (LQ) (na prática, o padrão de calibração de menor concentração além do branco) corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito com uma determinada exatidão e precisão.

- iii. **Sensibilidade:** a sensibilidade avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Corresponde então ao quociente entre o acréscimo do valor lido e a variação da concentração correspondente a esse acréscimo, ou seja, corresponde à derivada de 1ª ordem da curva de calibração nessa zona de concentração. Este parâmetro tem um valor constante quando estamos na presença de um modelo linear (igual ao declive da reta).
- c. **Precisão:** a precisão corresponde à dispersão dos dados entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É uma grandeza que varia com a gama de concentrações. Existem três medidas de avaliação da precisão, a Repetibilidade, a Reprodutibilidade e a Precisão Intermédia.
  - i. **Repetibilidade:** traduz-se como a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas (no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, pelo mesmo equipamento, mesmo tipo de reagentes e curtos períodos de tempo.)
  - ii. **Reprodutibilidade:** corresponde à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio e sobre a mesma amostra, fazendo variar as condições da medição, tais como: diferentes laboratórios, diferentes analistas, diferentes equipamentos e/ou diferentes épocas.
  - iii. **Precisão Intermédia:** precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método de ensaio, em laboratórios diferentes ou no mesmo, mas definindo exatamente quais as condições a variar tais como: analistas diferentes, equipamentos diferentes, épocas diferentes, com ou sem verificação da calibração, etc. Este tipo de avaliação da precisão é a mais representativa de variabilidade num laboratório e a mais aconselhável a usar.
- d. **Exatidão:** considerada na avaliação direta.

- e. **Robustez:** traduz-se pela sensibilidade face a pequenas variações no método. Um método diz-se robusto se se revelar insensível a pequenas variações. Quanto maior a robustez de um método, maior a confiança relativamente à sua precisão.
4. A **Avaliação Direta** tem como principal objetivo averiguar a exatidão dos métodos de ensaio. Esta é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão são os seguintes: Materiais de Referência Certificados; Ensaio Interlaboratoriais e Testes Comparativos.
- a. **Materiais de Referência Certificados (MRC):** são materiais que possuem um valor de concentração (ou outra grandeza) para cada parâmetro e uma incerteza associada e devem ser usados, sempre que possível, no processo de validação de um método de ensaio. Constituem uma excelente ferramenta no controlo Externo da Qualidade de uma análise química. O seu uso consiste na sua análise para avaliar o desempenho do laboratório. O valor medido deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exatidão da análise. Para avaliação dos resultados obtidos da análise de um MRC utilizam-se alguns processos como: o cálculo do Erro Relativo, o Teste de Hipótese (teste t), o Fator de Desempenho Z (“Z-Score”) e o Erro Normalizado.
- b. **Ensaio Interlaboratoriais (EIL):** existem vários tipos de EIL, consoante os objetivos a que se destinam:
- i. **Ensaio Interlaboratorial de Aptidão:** funciona em alguns países como condição para acreditação do laboratório e destina-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, podendo estes utilizarem os métodos que entenderem.
- ii. **Ensaio Interlaboratorial de Normalização:** destina-se a estudar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade. É condição de acesso a utilização exclusiva do método em causa. Quando um laboratório pretende avaliar a reprodutibilidade e repetibilidade (parâmetros característicos) de um método, demonstrando simultaneamente que tem uma precisão compatível com a de outros laboratórios, pode recorrer a um ensaio de normalização. Quando o objetivo é evidenciar a exatidão dos seus resultados, então pode participar em ensaios de aptidão. Os resultados obtidos pelo laboratório nos

ensaios interlaboratoriais em que participa devem ser objeto de uma análise cuidada, de que resulta um plano de ações corretivas. Utilizam-se aqui também o Fator de Desempenho (“Z-score”) e o Erro Normalizado para avaliação dos resultados.

- iii. **Testes comparativos:** uma forma de avaliação e validação interessante é também a comparação dos resultados obtidos pelo método em questão com os resultados obtidos através de um método tomado como referência. A finalidade deste teste é a avaliação da exatidão do método interno relativamente ao de referência. Existem várias técnicas para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaio, nomeadamente: Teste de Hipótese (teste t das médias e teste t das diferenças-amostras emparelhadas) e teste da Regressão Linear entre dois métodos de ensaio.

### 5.3.4 Controlo da Qualidade

Qualquer análise química está sujeita a variações, pelo que é essencial por um lado minimizar (Garantia da Qualidade - GQ) e por outro, controlar a sua ocorrência (Controlo da Qualidade - CQ) de modo a garantir e melhorar a eficácia do Sistema de Gestão da Qualidade (SG) adotado. Para tal efeito existem duas formas de CQ fundamentais: o CQ externo, que engloba MRC, EIL e Testes comparativos (referidos no subcapítulo anterior nos pontos 4 a); 4 b) e 4 c)) e o CQ interno.

O LabAdP estabeleceu um sistema de CQ interno que engloba:

1. **Materiais de Referência Internos (MRI);**
2. **Técnicas complementares de CQ de resultados;**
3. **Controlo Estatístico da Qualidade (cartas de controlo ou outros)**

#### 1. MRI

Os MRI são materiais que são estáveis a médio/longo prazo, cuja homogeneidade é igual ou superior à precisão exigida aos resultados e cujo valor de referência é atribuído tomando as precauções necessárias para garantir a sua exatidão (por exemplo, por aferição com o MRC ou por confrontação de técnicas). São utilizados como MRI amostras de controlo, padrões de matriz ajustada com a das amostras, padrões semelhantes (mas independentes de calibração) e/ou remanescentes de EIL.



Permitem controlar a exatidão (quando rastreados com MRC e EIL) e a precisão ao longo do tempo. Quando não houver MRC e EIL disponíveis adequados e/ou não forem utilizados outros meios de controlo de precisão a médio/longo prazo a frequência de utilização de MRI deve ser aumentada.

### **2. Técnicas complementares de CQ de resultados**

Como exemplos de técnicas complementares de CQ incluem-se:

- ✓ Análise de brancos em paralelo com as amostras;
- ✓ Uso de análises em replicado;
- ✓ Repetição de análises anteriormente efetuadas (no caso de amostras não-perecíveis);
- ✓ Ensaio de recuperação e fortificação de amostras;
- ✓ Uso do método de adição de padrão;
- ✓ Comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas;
- ✓ Correlação de resultados de características diferentes da mesma amostra.

A seleção de técnicas complementares de CQ a usar deve ser feita de acordo com a complexidade e dificuldade dos métodos e com as fontes de variação que se pretendem controlar. Apresentam-se de seguida algumas recomendações, aplicadas pelo LabAdP:

- a) O controlo de brancos é fundamental no caso de métodos sujeitos a contaminações e essencialmente na gama baixa de concentrações. A sua realização é independente das amostras serem conhecidas (<sup>1</sup>) ou não e deve ser reforçada no caso de variação de reagentes, materiais de lavagem, ou outras suscetíveis de introduzir contaminações. Associado ao controlo de brancos está a verificação periódica do LQ, cuja frequência deve aumentar com a proximidade da gama baixa e a probabilidade de contaminações, bem como com a instabilidade do sinal de fundo.
- b) A fortificação de amostras e a realização de ensaios de recuperação são importantes no caso de amostras desconhecidas e devem ser realizadas considerando os diferentes tipos de matriz e/ou proveniência/complexidade. Para a fortificação pode ser adicionado o parâmetro de interesse ou um provável interferente, consoante o objetivo pretendido de controlar perdas ou contaminações, ou de despistar interferentes. Caso seja necessário fazer determinações na presença de interferências de matriz, o método de adição de padrão deve ser aplicado. No caso de amostras conhecidas (<sup>1</sup>), a frequência de realização pode ser inferior à das amostras desconhecidas, mas deve ser feita para

confirmar que não houve alterações, ou no caso de haver suspeita de alterações. No caso de amostras conhecidas <sup>(1)</sup> e sistematicamente abaixo do LQ, a frequência pode ainda ser menor, devendo fazer-se pelo menos um controlo anual representativo das diferentes matrizes que analisa ou se propõe analisar. São realizadas as correções de volumes aquando da realização de ensaios de recuperação, quando relevante. Em alguns métodos instrumentais com processos que possam induzir perdas ou contaminações (por exemplo, cromatografia com extração) a realização de ensaios de recuperação na matriz a analisar, junto ao LQ deve ser feita regularmente para controlar esse maior risco de perdas ou contaminações.

- c) A realização de replicados é sempre importante. Consideram-se como replicados a realização de ensaios sobre duas (ou mais) tomas da amostra submetidas em separado a todo o processo analítico e não deve ser confundido com a realização de várias medições ou leituras sobre a mesma toma. No caso de amostras desconhecidas devem ser realizadas com uma frequência não inferior a 5% nas situações já indicadas. No caso de amostras conhecidas <sup>(1)</sup>, convém serem efetuadas com regularidade, embora se admita uma frequência inferior à das amostras desconhecidas. No caso de amostras conhecidas <sup>(1)</sup> e sistematicamente abaixo do LQ, a frequência pode ainda ser menor, mas deve fazer-se pelo menos um controlo anual representativo das diferentes matrizes que analisa ou se propõe analisar. Um caso particular é a repetição de ensaios anteriormente efetuados (recirculação), aplicável consoante a quantidade das amostras.

<sup>(1)</sup> Considera-se como amostra conhecida aquela que tenha um historial documentado de ensaios pelo laboratório que permita assumir, de forma representativa e suficiente, a sua estabilidade no tempo.

### **3. Controlo Estatístico da Qualidade**

O Controlo Estatístico da Qualidade é um sistema utilizado para manter determinado nível de qualidade através de um conjunto de métodos estatísticos para elaborar conclusões válidas a partir de dados amostrais.

#### **a) Cartas de Controlo de Shewhart**

Um dos métodos mais utilizados para adquirir conhecimento da forma como as causas provocam variações nos processos e identificar a existência de causas especiais, consiste na utilização de cartas de controlo. Estas permitem a monitorização da qualidade de um determinado processo através da representação gráfica da confrontação da informação obtida, na recolha sucessiva de amostras, com as especificações pretendidas (a figura 8 apresenta um exemplo de uma carta/gráfico de controlo).

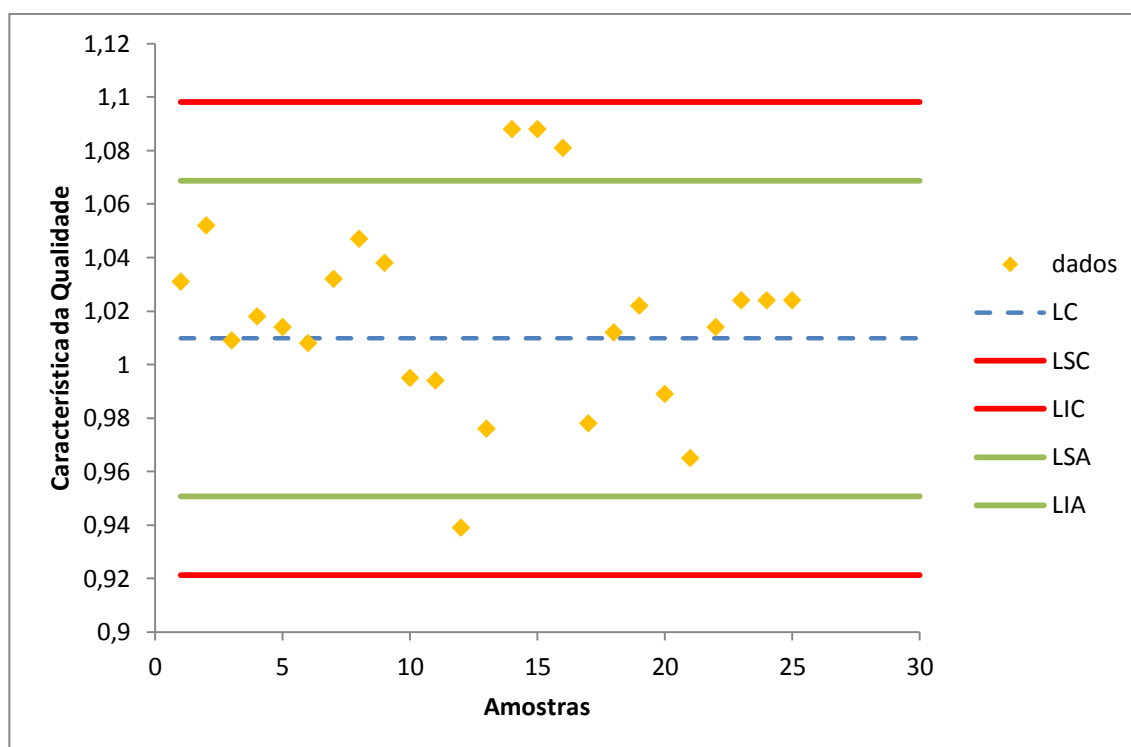


Figura 8: Gráfico de Controlo – tipo. Representam-se as sucessivas amostras do processo (dados - pontos amarelos) conjuntamente com o nível desejado/especificado de qualidade (LC – linha central/media), os limites superior e inferior de controlo (LSC e LIC, respetivamente, linhas vermelhas) e os limites superior e inferior de aviso (LSA e LIA, respetivamente, linhas verdes).

As cartas de controlo foram desenvolvidas nos anos 20 pelo Dr. Walter Shewhart, dos laboratórios Bell, com a finalidade de permitir interpretar as variações que ocorrem de forma a se poder decidir se devem ou não ser sujeitas a alterações. Essas variações podem ter diferentes origens, que por norma estão relacionadas com causas naturais e com o acaso inerente a todos os processos ou devem-se a causas identificáveis, como por exemplo, equipamentos descalibrados, falta de atenção dos analistas, deficiências nos reagentes ou outras. A magnitude das variações com origem em causas identificáveis é superior àquela derivada do acaso (que é possível descrever estatisticamente). Representando simultaneamente a informação relativa às sucessivas amostras, a qualidade média pretendida e os limites de controlo, e interpretando os gráficos recorrendo a regras de decisão é possível controlar e monitorizar a qualidade de um dado processo. As normas internacionais ISO 7870-1: 2013, ISO 7873: 1993, ISO 8258-Corr. 1: 1993 e

ISO 11462-1: 2001 abordam vários aspetos gerais e técnicos relativos às cartas de controlo.

Podem-se distinguir dois tipos de cartas de controlo fundamentais, as de atributos e as de variáveis. As primeiras referem-se a parâmetros qualitativos cuja avaliação pode apenas ser acerca da conformidade (como por exemplo o sabor ou odor da água), pelo que não serão aqui incluídas.

### ✓ Cartas de controlo por variáveis

Este tipo de carta de controlo é utilizado quando a característica da qualidade é uma variável. Existem diferentes tipos de cartas de controlo por variáveis, como por exemplo, quando a característica de qualidade for uma variável onde se representa as médias das amostras,  $\bar{x}$ , obtém-se uma carta de controlo das médias, por outro lado se representa as amplitudes das amostras, R, obtém-se uma carta de controlo das amplitudes. Existe ainda carta de controlo de indivíduos, carta de controlo de amplitudes médias, e carta de controlo de duplicados.

#### a) Elaboração de cartas de controlo por variáveis

De uma forma geral a elaboração deste tipo de cartas compreende um conjunto de decisões preparatórias que seguem a seguinte ordem:

- i) Definir claramente o objetivo do controlo da qualidade e a variável a controlar (e consequentemente o tipo de carta a elaborar);
- ii) Definir o tamanho das amostras, ou seja, o nº de itens a ensaiar e a periodicidade da análise;
- iii) Recolher cerca de 20 a 25 valores da variável, conforme condições pré-estabelecidas;
- iv) Elaborar a carta de controlo;
- v) Interpretar a carta de controlo.

Consideram-se duas situações em que se utilizam cartas de controlo por variáveis, uma onde os parâmetros são desconhecidos e outra onde os parâmetros são conhecidos (utilizado após uma amostragem considerada grande que por norma é superior a 100 valores). O cálculo dos Limites de Aviso e Controlo e da Linha Central dependem destas

duas situações, ou seja, as expressões numéricas para o cálculo destes são diferentes no caso de os parâmetros serem conhecidos ou não.

O cálculo da Linha central está normalmente relacionado com a média aritmética das variáveis, enquanto o cálculo dos Limites está relacionado com a média das amplitudes, os desvios padrão e são calculados de acordo com o grau de confiança na qualidade média dos processos ( $z$ ). Para os Limites de Aviso utiliza-se o  $z=2$ , que transmite um grau de confiança de 95% e para os Limites de Controlo utiliza-se o  $z=3$ , que transmite um grau de confiança de 99,9%, isto significa que, por exemplo, um ponto acima do Limite Superior de Controlo indica que o processo está fora de controlo com 99,9% de certeza. Pode também ser considerado o Limite calculado com  $z=1$  que corresponde a um grau de confiança de 68%.

### b) Regras de decisão para interpretação de cartas de controlo

A interpretação dos resultados que se vão representando num gráfico de controlo é facilitada pela utilização sucessiva das seguintes cinco regras (e posteriormente dos casos especiais descritos na figura 9). Assim, considera-se que um processo está fora de controlo quando:

1ª Regra: Um simples ponto está fora dos Limites de Controlo. Neste caso é necessário repetir o ensaio. Se nessa repetição se verificar que o novo ponto se encontra dentro dos Limites de Controlo, aceitam-se os resultados, se por outro lado, se verificar que o novo ponto se encontra fora dos limites o problema deve ser investigado e corrigido.

2ª Regra: Do mesmo lado da linha central, dois de três pontos consecutivos se encontram fora dos Limites de Aviso. Neste caso deve-se ter em atenção o ponto seguinte. Se esse ponto se encontrar fora da zona de aviso (entre a Linha Central e os Limites de Aviso) aceitam-se os resultados, se por outro lado, esse ponto se situar dentro da zona de aviso (entre os Limites de Aviso e os Limites de Controlo), o problema deve ser investigado e corrigido o que pode justificar a repetição dos ensaios.

3ª Regra: Do mesmo lado da Linha Central, quatro ou cinco pontos consecutivos ficam fora dos limites para  $z=1$ . Neste caso deve-se ter em atenção o ponto seguinte e agir em conformidade com a 2ª Regra.

4ª Regra: Nove pontos consecutivos encontram-se do mesmo lado da Linha Central. Neste caso deve-se ter em atenção a localização do ponto seguinte, que se se encontrar do outro lado da Linha central os resultados podem ser aceites, mas por outro lado se se encontrar do mesmo lado da Linha Central o problema deve ser investigado e corrigido.

5ª Regra: Nove pontos consecutivos mostram tendências descendentes ou ascendentes. Neste caso deve-se ter em atenção a localização do ponto seguinte, que se contrariar a tendência pode-se aceitar os resultados, mas por outro lado se seguir a tendência, o problema deve ser investigado e corrigido.

### c) Interpretação (complementar) dos gráficos de controlo

Para além destas regras (de aplicação sucessiva), existem algumas situações particulares que refletem que o processo está fora-de-controlo (ainda que não se apliquem as regras anteriores). Alguns efeitos observáveis nas cartas de controlo e possíveis causas estão ilustrados na figura 9.

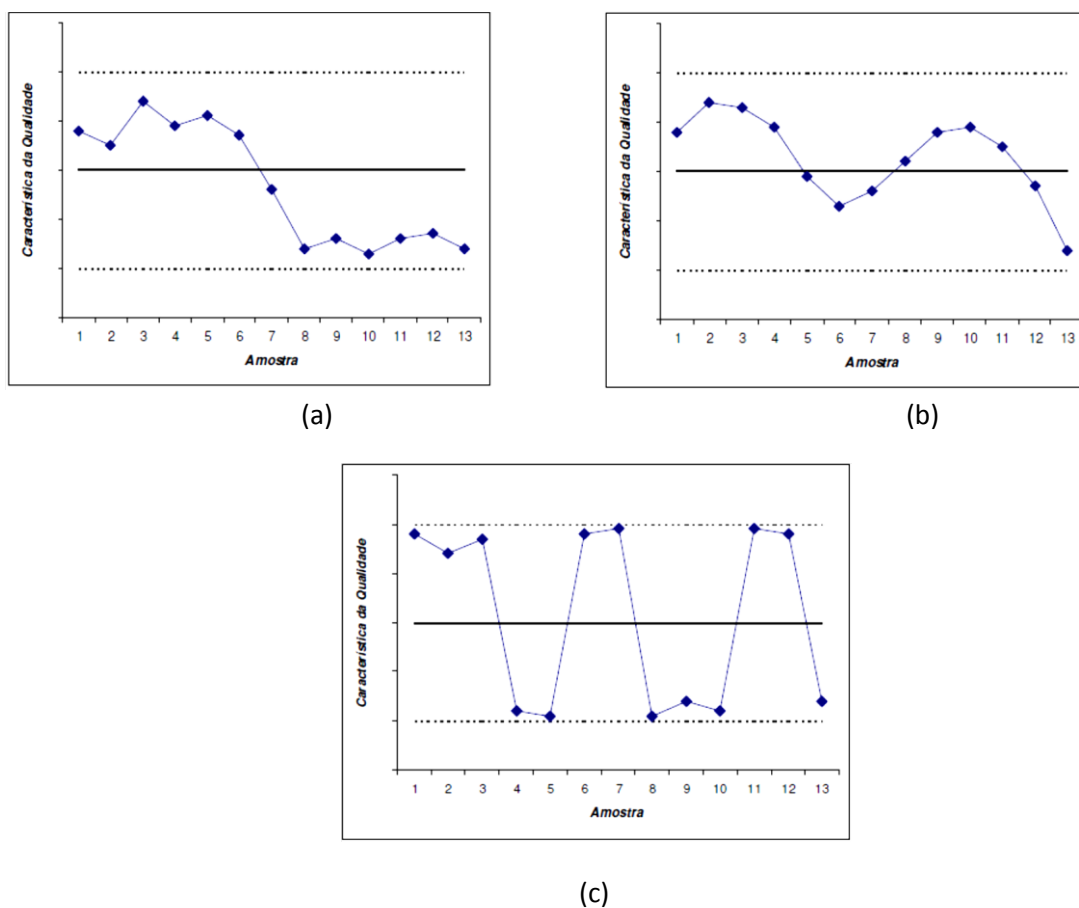


Figura 9: Ilustrações de situações que, por um lado, apesar de eventualmente “cumprirem” as regras mencionadas anteriormente, ainda assim indicam que o processo está provavelmente fora-de-controlo; ou então, permitem perceber as (prováveis) causas que “justificam” a classificação do processo como fora-de-controlo. Legenda: (a) Efeito: “Salto”; Causas: i) alteração na qualidade da amostra ou reagente, ii) alteração inadvertida ou intencional no processo, iii) analista, iv) erro na calibração, falha dum componente ou avaria do equipamento de medição. (b) Efeito: “Padrão cíclico”; Causas: i) alterações cíclicas das condições ambientais, ii) alterações sazonais da amostra, iii) rotação ou fadiga-descanso do analista. (c) Efeito: “Concentração de pontos perto dos limites”; Causas: i) representação de resultados de mais de um analista ou equipamento ou amostra/reagente.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

No presente trabalho foram utilizadas técnicas de validação de métodos internos onde foram incluídas técnicas de calibração analítica, e técnicas de controlo da Qualidade. Na Apresentação e Discussão dos Resultados (capítulo 7) foram introduzidas notas de desenvolvimento destas técnicas consideradas relevantes para a sua compreensão.





## 6. Objetivos Específicos, Métodos e Tarefas

### 6.1 Objetivos Específicos

Para cumprir com os objetivos fundamentais enumerados no capítulo 2, pretende-se ainda responder às seguintes questões:

Relativamente ao método de determinação de fenóis:

1. Qual a gama de concentrações de fenóis encontrada nos efluentes analisados?
2. Qual a seletividade, especificidade e robustez do método a implementar?
3. Quais os limites de deteção e quantificação do método?
4. Qual o “z-score” conseguido com este método comparativamente a outros num ensaio interlaboratorial?
5. Qual a quantidade de reagentes necessários a cada ensaio?
6. Qual a quantidade de amostra necessária à realização deste ensaio?
7. Qual o tempo necessário para proceder a este tipo de análise num procedimento de rotina?
8. Estarão as amostras a cumprir o VLE e VMA?
9. Será viável a utilização deste método num procedimento de rotina?

E relativamente ao método de determinação de óleos e gorduras:

1. Qual a gama de concentrações de RO&G encontrada nas amostras analisadas?
2. Qual o limite de quantificação conseguido neste método?
3. Qual o “z-score” conseguido com este método comparativamente a outros num ensaio interlaboratorial?
4. Qual a quantidade de amostra necessária à realização deste ensaio?
5. Qual o tempo necessário para a realização deste ensaio?
6. Que quantidade média de solvente é necessária e qual a quantidade média que é possível recuperar nesta determinação?
7. Estarão as amostras a cumprir o VLE?
8. Será viável a utilização deste método num procedimento de rotina?

### 6.2 Métodos

De forma a responder às questões colocadas nos objetivos específicos e a cumprir com os objetivos fundamentais, as amostras AF (recolhidas à entrada das ETAR's e destinadas à determinação de fenóis), BF (recolhidas à saída das ETAR's e destinadas à determinação de fenóis) e AO&G (recolhidas à entrada das ETAR's e destinadas à determinação de O&G) foram colhidas sempre que necessário da parte da manhã, e as amostras BO&G (recolhidas antes da chegada às ETAR's e destinadas à determinação de O&G) foram colhidas uma vez por mês, também durante o período da manhã, por técnicos de colheitas devidamente certificados e qualificados para o efeito. As amostras que foram analisadas duas horas após a colheita foram preservadas imediatamente no local (acidificadas) segundo as técnicas descritas no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” 22<sup>nd</sup> Edition, SMEWW, (relativamente ao método 5530 e método 5520) e de seguida refrigeradas.

Os ensaios para a determinação de fenóis foram realizados dois dias por semana, enquanto para a determinação de O&G foram realizados uma vez por semana.

Para o desenvolvimento da determinação de Fenóis foi tido como base o método 5530 D (Direct Photometric Method) descrito no SMEWW. Este método baseia-se na capacidade de reação entre os fenóis e a 4- aminoantipirina ( $C_{11}H_{13}N_3O$ ) a pH  $7,9 \pm 0,1$  na presença de ferrocianida de potássio para formar um corante colorido de antipirina. A absorvência é depois lida a 500 nm. Contudo a este método precede uma etapa de destilação para remoção de interferentes, visto a matriz de aplicação ser bastante complexa (água residual).

No entanto, algumas etapas deste método foram substituídas por métodos mais recentes e inovadores. Recentemente o laboratório da empresa Águas do Porto implementou e acreditou diversos métodos desenvolvidos por algumas empresas, como a Hach por exemplo, e pela EPA (US Environmental Protection Agency) cujo objetivo é reduzir a quantidade de solventes utilizados em laboratório assim como reduzir o tempo gasto por ensaio.

Assim para alguns métodos fotométricos foram desenvolvidos “Micro Testes” (são métodos que seguem na mesma um procedimento normativo, mas foram estudados para gastar menos reagentes e menos amostra) específicos para cada parâmetro, que por norma consistem em células (cuvetes específicas) que já contêm uma quantidade necessária de determinados reagentes, aos quais é necessário adicionar a amostra (previamente preparada ou não) e outros reagentes (que normalmente vêm no Kit destes “Micro Testes”). De seguida procede-se às operações descritas nos procedimentos

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

específicos para cada “Micro Teste”, que poderão ser por exemplo a digestão das amostras, a agitação e espera de alguns minutos ou a leitura direta num espectrofotómetro compatível com estes “Micro Testes”. Todos os procedimentos necessários para a realização deste tipo de ensaios está descrita nas instruções que acompanham os “Micro Testes”, ou se necessário informações mais específicas podem ser encontradas no sítio da Internet da empresa que os vende.

Para este caso em especial, de determinação de fenóis, foi utilizado um tipo de Micro Destilação inovadora, (que substitui a destilação sugerida no SMEWW), realizada em tubos adquiridos na Hach, previamente preparados para o efeito (Micro Dist, apresentados na figura 10 – imagem 1), que são, depois de preenchidos com a amostra, submetidos a altas temperaturas em termóstatos adequados a estes tubos (figura 10 – imagem 2).



Figura 10: Micro Destilação: 1 – tubos MicroDist, 1a, 1b, 1c e 1d – componentes de montagem dos tubos (1a – capsula, 1b – membrana, 1c – tubo de destilação, 1d – recipiente da amostra); 2 – destilação (tubo no termostato compatível com estes tubos); 3 – pormenor da Micro Destilação.

Foi utilizado o “Micro Teste” LCK 345 (figura 11) para a realização da determinação de fenóis propriamente dita. Neste “Micro teste” a substância que reage com os fenóis é a 4-nitroanilina ( $C_6H_6N_2O_2$ ) em vez da 4-aminoantipirina utilizada no método do SMEWW.



Figura 11: Micro Teste LCK 345: caixa à esquerda e kit completo à direita (as células apresentadas já incluem as amostras, neste caso os padrões, o que explica a gradação de cores visíveis nos tubos/células. Quando ainda não estão preenchidas com as amostras, as células apresentam reagentes de cor amarela).

A absorvência foi lida a 478 nm num espectrofotómetro compatível com as cuvetes/células específicas dos “Micro testes” (figura 12).



Figura 12: Espectrofotómetro utilizado para a determinação de fenóis.

Para cada ensaio foi estipulado um número de replicados, recuperações e brancos (por norma um duplicado e uma recuperação por amostra, e um branco por ensaio) e um número de padrões para a obtenção de curvas de calibração como descreve o método. Foi ainda escolhido um Padrão de Controlo (Pc, de 1 mg/L) cuja absorvência foi lida diretamente e após destilação (o que consistia então em duas leituras de Pc, a leitura do Pc destilado e a leitura do Pc não destilado). O ensaio só seria aceite se a razão entre o Pc destilado e o Pc não destilado a multiplicar por 100 fosse superior a 80% (percentagem de extração).

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

Diversas técnicas para a remoção de interferentes, para além da destilação, são sugeridas pelo SMEWW, no entanto a acidificação mostrou-se suficiente para o efeito, pelo que foi a única técnica utilizada.

Para o estudo estatístico foi utilizado o software Excel. Todos os resultados são apresentados no subcapítulo 7.1, referente à Apresentação e Discussão de Resultados relativa à Implementação do método de determinação de fenóis e no capítulo 10, que diz respeito aos Anexos (do Anexo A ao Anexo I). Ainda nos Anexos, é apresentada uma sugestão do procedimento a adotar pela empresa (Anexo L) assim como o procedimento cedido pela Hach para a Micro Destilação (Anexo M).

Na determinação de óleos e gorduras em águas residuais será implementado o método 5520 B descrito no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” 22<sup>nd</sup> Edition (SMEWW). Consiste num método gravimétrico, após extração líquido-líquido do analito com n-Hexano como solvente. Este método inclui um procedimento para a recuperação do solvente de forma a reduzir as emissões deste para o ambiente e reduzir o consumo de solvente, reduzindo assim o custo deste ensaio.

Para esta implementação, no laboratório das Águas do Porto, apenas foram sugeridas duas alterações, a utilização de um óleo alimentar certificado (óleo Fula) em substituição do padrão comercial sugerido no SMEWW, e a utilização de filtros de papel separadores de fases em substituição do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) utilizado para garantir a separação das fases aquosa e orgânica. O Procedimento sugerido para este método é apresentado no Anexo N.

Na figura 13 é apresentada uma imagem da extração de O&G e da destilação para recuperação do solvente.



Figura 13: Determinação de O&G. À esquerda ampola de separação a verter a parte aquosa para o balão volumétrico, à direita sistema de destilação a recuperar o solvente contido no balão juntamente com o resíduo de O&G.

### 6.3 Tarefas

As análises foram realizadas sobre as amostras AF e BF, duas vezes por semana, sobre as amostras AO&G uma vez por semana e sobre as amostras BO&G uma vez por mês, de forma a proceder às alterações necessárias à adaptação dos métodos escolhidos às condições encontradas e ao seu correto funcionamento (**Tarefa 1**).

Após os métodos estarem completamente adaptados e de acordo com o SMEWW, seguiu-se a determinação do índice de fenol, óleos e gorduras em cada grupo de amostras, de forma a criar uma base de dados para cada método. Esta foi essencial na execução das próximas tarefas, assim como para apresentar resposta às diversas questões colocadas nos objetivos específicos (**Tarefa 2**).

O estudo estatístico foi aplicado nas bases de dados construídas na tarefa 2, de acordo com as medidas previstas referidas no subcapítulo 5.3, referente ao Controlo da Qualidade em Laboratório, de forma a poder calcular os limites de deteção e quantificação, a seletividade e a especificidade, assim como outros parâmetros estatísticos específicos de cada método (**Tarefa 3**). O estudo estatístico influenciou o ajuste dos métodos realizado de seguida (**Tarefa 4**) e essencial à próxima tarefa e a elaboração das cartas de controlo necessárias à validação dos métodos.

Por fim a participação em ensaios interlaboratoriais teve como objetivo ceder a confiança necessária à implementação dos métodos e os dados necessários ao seu pedido de acreditação e validação interna (**Tarefa 5**).

A validação do método internamente e a elaboração dos procedimentos foi realizada em diversas fases (**Tarefa 6**) e consiste de uma forma muito simplificada à obtenção de provas contínuas que o método está devidamente ajustado, pode ser submetido a um pedido de acreditação e pode ser executado internamente em procedimentos de rotina com confiança.

Este projeto e a realização destas 6 tarefas foram um passo decisivo para responder acerca da viabilidade dos métodos, discutida na Apresentação e Discussão de Resultados e na Conclusão. Após essa última avaliação será decidido se vale ou não a pena pedir acreditação destes métodos, processo que importa custos e bastante trabalho, e pôr em prática os procedimentos elaborados anteriormente, que irão estar na base de todas as futuras determinações dos parâmetros em causa (**Tarefa 7**).

## **7. Apresentação e Discussão de Resultados**

Como já referido anteriormente no subcapítulo 5.3, relativo ao controlo de qualidade em Laboratório, na validação de métodos internos o grau de exigibilidade vai depender de método para método. Neste caso em particular o grau de exigibilidade para a validação do método de determinação de fenóis será maior do que para a validação da determinação de O&G, isto porque o primeiro consiste numa alteração maior ao método normalizado (descrito no SMEWW) e além disso é um método fotométrico que exige avaliação por quantificação (curvas de calibração). Por outro lado, o segundo método em pouco varia do método normalizado e consiste num método gravimétrico, bastante mais simples que dispensa a utilização de curvas de calibração.

### **7.1 Implementação do método de determinação de fenóis em águas residuais**

Os resultados obtidos relativamente à determinação de fenóis em águas residuais urbanas demonstram de uma forma geral que o método proposto é aplicável, adequado e viável. Serão apresentados de seguida os vários tópicos estudados que permitiram chegar a esta conclusão (de acordo com a validação de métodos internos e controlo da qualidade descritos no subcapítulo 5.3) assim como a resposta a algumas questões colocadas no subcapítulo 6.1, referente aos Objetivos Específicos.

#### **7.1.1 Curvas de Calibração**

Para verificar e comprovar a existência de uma relação funcional entre a absorvência lida e a concentração de fenóis, foram preparadas, em todos os ensaios, curvas de calibração com o objetivo de obtenção de uma equação explicativa da variação da absorvência com a variação da concentração (Lei de Lambert-Beer, onde a absorvência é igual ao produto do coeficiente de absorção molar, pela concentração e pelo percurso ótico:  $A = \epsilon cl$ ). De seguida, essa relação será demonstrada por meio de um gráfico de dispersão, ilustrado na figura 14, da equação da reta obtida e coeficiente de correlação.

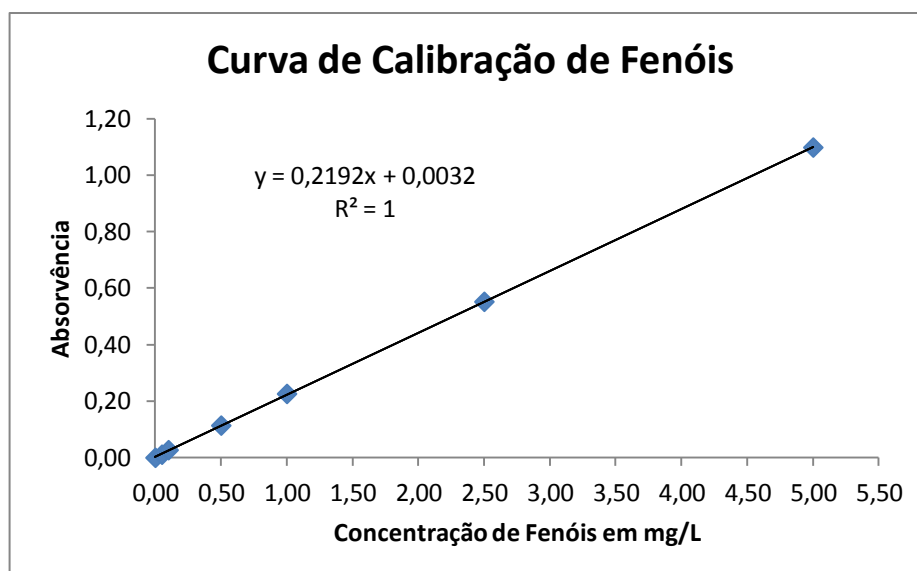


Figura 14: Curva de calibração de fenóis,  $\lambda = 478 \text{ nm}$ .

Em todos os ensaios foi demonstrada a linearidade da relação, a qualidade dos resultados e uma correlação positiva e muito forte, onde o coeficiente de correlação ( $r$ ) variava entre 0,9998 e 1. O quadrado da correlação ( $R^2$ , coeficiente de determinação), também sempre entre 0,9998 e 1, indica que cerca de 100% da variação da absorvência é explicada pela variância da concentração de fenóis, o que mais uma vez demonstra uma relação bastante forte entre as duas variáveis.

### Gama de trabalho

Uma vez que a metodologia utilizada envolve o traçado de uma curva de calibração, a gama de trabalho foi avaliada pelo teste da homogeneidade das variâncias, segundo a norma ISO 8466-1 para modelos lineares. Esta norma recomenda dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuídos de igual modo na gama de concentrações. Para tal o padrão mais baixo e o mais alto foram analisados em 10 réplicas independentes, realizadas no mesmo dia pelo mesmo analista.

Apesar do método do Micro teste LCK 345 sugerir uma gama de concentração de 0,05 mg/L até 5mg/L, como é apresentado na curva de calibração do tópico anterior, a gama de trabalho teve de ser ajustada visto o padrão de maior concentração e o padrão de menor concentração não serem estatisticamente comparáveis, ou seja a diferença entre as variâncias relativas aos dois padrões demonstravam ser significativas. Assim a gama de trabalho teve de ser reduzida (apertada), até que essa diferença deixasse de ser significativa, o que aconteceu para uma gama de trabalho que vai desde 0,1 a 2mg/L.



## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

- Teste de homogeneidade de variâncias

A seguinte tabela demonstra a análise de variâncias efetuada aos dois padrões extremos, através do teste F (Teste de Fisher).

Tabela 10: Teste F (duas amostras para variâncias)

|                                | <b>Padrão de 2mg/L</b>      | <b>Padrão de 0,1 mg/L</b> |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>Média (Absorvências)</b>    | 0,456666667                 | 0,0213                    |
| <b>Variância</b>               | 1,06667E-06                 | 6,77778E-07               |
| <b>Observações</b>             | 6                           | 10                        |
| <b>gl</b>                      | 5                           | 9                         |
| <b>F</b>                       | <a href="#">1,573770492</a> |                           |
| <b>P (F &lt;=f) uni-caudal</b> | 0,260984643                 |                           |
| <b>F crítico uni-caudal</b>    | <a href="#">3,481658653</a> |                           |

É possível verificar que o valor de F é menor que o valor de F crítico (valor tabelado da distribuição de Snedecor/ Fisher, para n-1 graus de liberdade e para o intervalo de confiança de 95%), o que indica que a gama está bem ajustada pois não há evidência de variâncias significativas relativas ao primeiro e último padrão ao nível de  $\alpha=0,05$ .

### Linearidade

Após o ajuste da gama de trabalho é necessário testar a linearidade das funções de calibração das novas retas de calibração que possuem agora cinco padrões mais o branco. Para tal são necessárias algumas verificações. Essas verificações consistem na análise da estatística de regressão linear e polinomial. A interpretação das tabelas e figura seguintes (tabelas 11; 12 e 13 e figura 15) permite concluir acerca da linearidade da calibração.

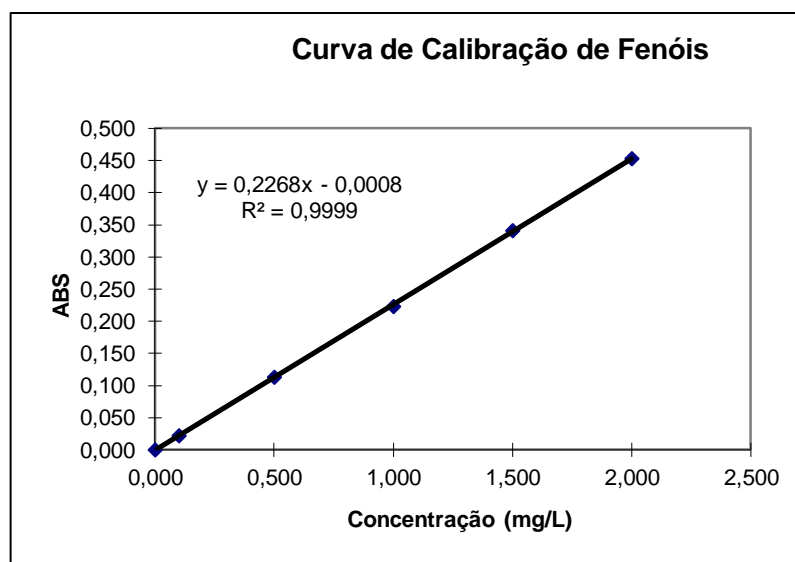


Figura 15: Curva de calibração de fenóis e respectiva função e coeficientes obtidos. A reta ajustada aos pontos e o coeficiente de determinação já indicam uma linearidade da curva.

Tabela 11: Tabelas Anova (análises de variâncias) Parte 1.

|                  | gl | SQ       | MQ       | F        | F de significância | F crítico |
|------------------|----|----------|----------|----------|--------------------|-----------|
| <b>Regressão</b> | 1  | 0,163276 | 0,163276 | 52629,44 | 2,17E-09           | 7,708647  |
| <b>Residual</b>  | 4  | 1,24E-05 | 3,1E-06  |          |                    |           |
| <b>Total</b>     | 5  | 0,163288 |          |          |                    |           |

Tabela 12: Tabelas Anova (análises de variâncias) Parte 2.

|                               | Coefficientes | Erro Padrão | t calculado | Valor P  | t tabelado ( $\alpha=0.05$ ) |
|-------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------|------------------------------|
| <b>Ordenada na origem (a)</b> | -0,00076      | 0,001106    | -0,68352    | 0,53182  |                              |
| <b>Declive da reta (b)</b>    | 0,226772      | 0,000988    | 229,4111    | 2,17E-09 | 2,776445                     |

A partir da tabela 11 é possível verificar que o F calculado (a azul) é superior ao F tabelado (a vermelho) e que o F de significância (a verde) é inferior a 0,05 (nível de significância). Na tabela 12 é visível que o t calculado (a azul) é superior ao t tabelado (a vermelho) e por fim que o valor de P (a verde) é inferior a 0,05. Tudo isto indica que a função de calibração é linear para um nível de significância de 0,05.

Tabela 13: Diferença de variâncias e valor PG das regressões linear e polinomial.

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Desvio Padrão de 2ª ordem</b>            | 0,00181954  |
| <b>Desvio Padrão 1ª ordem</b>               | 0,001761352 |
| <b>Diferença das Variâncias ao quadrado</b> | 2,47727E-06 |
| <b>PG</b>                                   | 0,748256509 |
| <b>F crítico</b>                            | 10,12796448 |

Na tabela 13 é apresentado o valor de PG (0,75) que sendo inferior ao valor de F crítico (valor tabelado da distribuição de F Snedecor/Fisher – 10,13) demonstra que a função de calibração é linear. Analisando graficamente a linearidade da curva de calibração (figura 15), juntamente com a análise do coeficiente de correlação ( $r > 0,995$ ) verifica-se que o método é linear.

### 7.1.2 Estudo dos Brancos

Os brancos de ensaio foram obtidos através de água ultrapura e todos os reagentes intervenientes na reação. O estudo dos brancos é mais uma técnica complementar de controlo da qualidade dos resultados obtidos nos ensaios efetuados. Neste é possível determinar qual o Limite Superior aceitável para os Brancos que irão ser obtidos após a validação e implementação do método. O limite superior dos brancos é igual ao Limite de Detecção (L.D.) do método. Na tabela 14 são apresentados os valores que permitirão calcular o L.D. com significância estatística.

Tabela 14: Estudo estatístico dos brancos.

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Média (mg/L)                 | 0,068 |
| Desvio Padrão                | 0,006 |
| Coefficiente de Variação (%) | 8,94  |
| L.D. (mg/L)                  | 0,088 |

O coeficiente de variação dos brancos é inferior a 10%, pelo que se pode aceitar o estudo (valor recomendado pelas normas internacionais e aceite pelo laboratório). Os valores dos brancos obtidos devem ser inferiores a 0,088 mg/L.

### 7.1.3 Limiares Analíticos

#### Limite de Detecção (L.D.)

O L.D. é o teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável, quantidade essa não necessariamente quantificada como valor exato. Em casos gerais é obtido através da expressão seguinte:

$$L.D. = X_0 + K \cdot \sigma_0$$

em que:

-  $X_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos o longo de vários dias;

$-\sigma_0$  é o desvio padrão associado a  $X_0$ .

Partindo do princípio que a lei de probabilidade de é suficientemente conhecida e gaussiana, então toma-se o valor de  $K \cong 3,3$ , para um nível de significância de cerca de 99,7% (guia Relacre 13).

Assim:

$$a) L.D. \cong X_0 + 3,3 \cdot \sigma_0$$

No caso em que o método envolve a utilização e uma calibração linear, ter-se-á:

$$b) L.D. = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b}$$

em que:

$-S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração, e

$-b$  é o declive da mesma.

Para o presente trabalho o L.D. foi calculado das duas formas. No caso da alínea b) foi efetuado um estudo ao longo do tempo onde se adotou como L.D. a média aritmética dos L.D.'s calculados para cada curva de calibração.

1º Segundo a alínea a) L.D. = 0,088 mg/L. (cálculo efetuado no tópico anterior referente ao estudo dos brancos).

2º Segundo a alínea b) L.D. = 0,022 mg/L (valor resultante da média dos L.D. obtidos após o ajustamento da gama).

### Limite de Quantificação (L.Q.)

O L.Q. é a menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exatidão e precisão. Este limiar depois de calculado deve ser testado através da passagem, em condições de precisão intermédia, de uma série de padrões internos, cuja concentração é próxima ou igual ao L.Q. O coeficiente de variação (desvio padrão a dividir pela média dos valores encontrados) para estes padrões não deve exceder 10% (estudo realizado no po to 7.1.9).

Num caso geral este limiar é calculado a partir:

$$a) L.Q. = X_0 + 10\sigma_0$$

em que:

$-X_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias;

$-\sigma_0$  é o desvio padrão associado a  $X_0$ .

No caso em que o método envolve a utilização de uma calibração linear:

$$b) L. Q. = \frac{[10 \cdot S_y/x]}{b}$$

em que:

- $S_y/x$  é o desvio padrão residual da curva de calibração, e

- $b$  é o declive da mesma.

Para o presente trabalho o L.Q. foi calculado das duas formas. No caso da alínea b) foi efetuado um estudo ao longo do tempo onde se adotou como L.Q. a média aritmética dos L.Q.'s calculados para cada curva de calibração.

1º Segundo a alínea a) o L.Q. = 0,129 mg/L

2º Segundo a alínea b) o L.Q. = 0,067 mg/L (valor resultante da média dos L.Q. obtidos após o ajustamento da gama).

3º Na prática o L.Q. é igual ao padrão de menor concentração que neste caso é 0,1 mg/L.

O L.D. escolhido foi o calculado na alínea a) (0,088 mg/L), uma vez que é relevante como limite superior dos brancos, e assim importante no estudo dos brancos que apenas se faz para provar que não existem variâncias significativas nos valores destes. No entanto considera-se um valor bastante alto pois o branco estudado, para além da água destilada também contém os reagentes envolvidos na reação, pelo que já apresenta alguma cor, que lida no espectrofotómetro (contra água destilada) resulta numa absorvência de valor significativo (comparando com o valor estipulado para o L.Q.). O L.D. mais correto seria o de 0,022 mg/L uma vez que é, aproximadamente, um terço do valor de L.Q. calculado da mesma forma (0,067 mg/L).

O L.Q. calculado a partir da média dos brancos é, tal como o L.D. calculado da mesma forma, bastante alto pelos mesmos motivos que o L.D. (o branco já apresenta cor que faz elevar o valor da respetiva absorvência). O L.Q. escolhido será então o de 0,1 mg/L, uma vez que é o padrão mais baixo utilizado no método, e provou-se a sua estabilidade e quantificação através da análise da homogeneidade das variâncias realizado anteriormente.

## 7.1.4 Sensibilidade

A sensibilidade é definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido ( $\Delta L$ ) e a variação da concentração ( $\Delta C$ ) correspondente aquele acréscimo. Avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito.

$$Sensib. = \frac{\Delta L}{\Delta C}$$

É definida como a derivada de primeira ordem da curva de calibração numa determinada zona de concentração, que num modelo linear é constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa reta de calibração.

Para que se possa afirmar que um método apresenta uma boa sensibilidade, esta tem de ser baixa, estável e não obter um erro superior a 10% no que diz respeito à variação. A tabela 15 e a figura 16 apresentam os resultados necessários para a avaliação da sensibilidade.

Tabela 15: Resultados estatísticos relativos à sensibilidade (declives das retas de calibração)

|  |                 |
|--|-----------------|
| <b>Média</b>                             | <b>0,218451</b> |
| <b>Desvio Padrão</b>                     | 0,003965        |
| <b>Coefficiente de Variação (%)</b>      | 1,82            |
| <b>Limite Superior de Controlo (LSC)</b> | 0,226382        |
| <b>Limite Inferior de Controlo (LIC)</b> | 0,210521        |

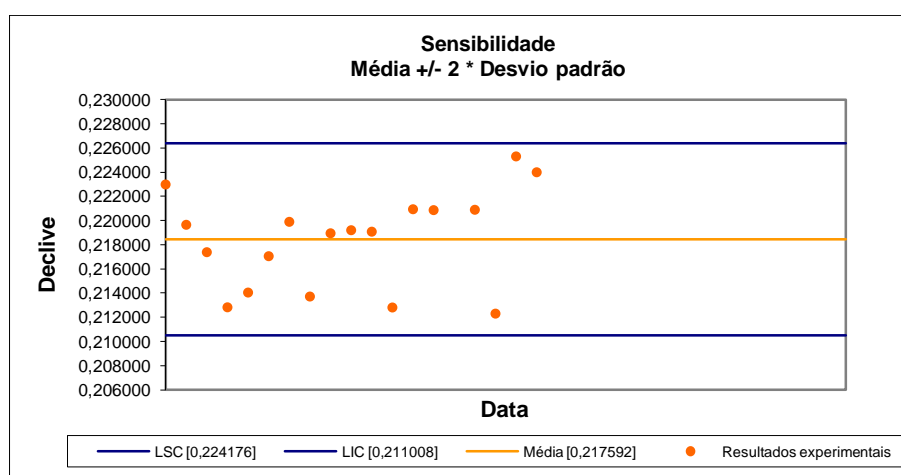


Figura 16: Gráfico de Controle estatístico da sensibilidade.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

A sensibilidade do método é estável uma vez que as diversas retas de calibração apresentam declives situados entre o intervalo estatístico de controlo, não apresentam nenhuma tendência e o coeficiente de variação é inferior a 10%.

### 7.1.5 Cartas de Controlo

Para este trabalho em particular foram elaboradas cartas de controlo para os Padrões de controlo (padrão de controlo destilado, Anexo E, e padrão de controlo não destilado, Anexo G) e cartas de controlo para as respetivas amplitudes móveis (diferença entre os resultados obtidos em duas análises consecutivas sobre o valor considerado verdadeiro; Anexos F e H). Foram utilizadas as expressões de cálculo referentes a parâmetros desconhecidos uma vez que não existiam 100 valores de amostragem válidos. Na tabela 16 são apresentados os valores dos limites estatísticos e da linha central, assim como os respetivos cálculos:

Tabela 16: Limites e expressões de cálculo para as cartas de controlo de indivíduos (Fonte: procedimentos internos do laboratório).

| Limites | Expressão de cálculo                  | Valores      |                  |
|---------|---------------------------------------|--------------|------------------|
|         |                                       | Pc destilado | Pc não destilado |
| LSC     | $\bar{x} + \frac{3}{1,128} * \bar{R}$ | 1,088        | 1,098            |
| LIC     | $\bar{x} - \frac{3}{1,128} * \bar{R}$ | 0,717        | 0,921            |
| LSA     | $\bar{x} + \frac{2}{1,128} * \bar{R}$ | 1,027        | 1,069            |
| LIA     | $\bar{x} - \frac{2}{1,128} * \bar{R}$ | 0,779        | 0,951            |
| LC      | $\bar{x}$                             | 0,903        | 1,010            |

LSC (Limite Superior de Controlo); LIC (Limite Inferior de Controlo); LSA (Limite Superior de Aviso); LIA (Limite Inferior de Aviso); LC (Linha Central);  $\bar{x}$  (média aritmética dos valores individuais recolhidos);  $\bar{R}$  (média aritmética das amplitudes móveis); Pc (Padrão de controlo).

Tabela 17: Limites e expressões de cálculo para as cartas de controlo das amplitudes móveis (Fonte: procedimentos internos do laboratório).

| Limites | Expressão de cálculo | Valores      |                  |
|---------|----------------------|--------------|------------------|
|         |                      | Pc destilado | Pc não destilado |
| LSC     | $3,267 * \bar{R}$    | 0,228        | 0,109            |
| LIC     | $0 * \bar{R}$        | 0            | 0                |
| LSA     | $2,512 * \bar{R}$    | 0,175        | 0,083            |
| LIA     | $0 * \bar{R}$        | 0            | 0                |
| LC      | $\bar{R}$            | 0,070        | 0,033            |

LSC (Limite Superior de Controlo); LIC (Limite Inferior de Controlo); LSA (Limite Superior de Aviso); LIA (Limite Inferior de Aviso); LC (Linha Central);  $\bar{R}$  (média aritmética das amplitudes móveis); Pc (Padrão de controlo).

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

Para os duplicados foi também elaborada uma carta de controlo, a carta de controlo das amplitudes relativas dos duplicados da amostra (Anexo I). Na tabela 18 são apresentados os limites estatísticos, a linha central e as suas expressões de cálculo.

Tabela 18: Limites e expressões de cálculo para a cartas de controlo das amplitudes relativas dos duplicados (Fonte: procedimentos internos do laboratório).

| Limites | Expressão de cálculo | Valores |
|---------|----------------------|---------|
| LSC     | $3,267 * \bar{R}$    | 4,713   |
| LIC     | $0 * \bar{R}$        | 0       |
| LSA     | $2,512 * \bar{R}$    | 3,624   |
| LIA     | $0 * \bar{R}$        | 0       |
| LC      | $\bar{R}$            | 1,443   |

LSC (Limite Superior de Controlo); LIC (Limite Inferior de Controlo); LSA (Limite Superior de Aviso); LIA (Limite Inferior de Aviso); LC (Linha Central);  $\bar{R}$  (média aritmética das amplitudes relativas).

Antes de serem recolhidas os 25 valores necessários à construção das cartas de controlo, os resultados eram sujeitos a cartas e critérios de aceitação para decidir se eram ou não aceites.

Para os padrões de controlo destilados o primeiro critério foi calcular a percentagem de extração  $\left( \frac{Pc\ destilado}{Pc\ não\ destilado} * 100 \right)$  que deveria ser superior a 80% para o resultado ser validado (critério especificado no método). De seguida foram elaboradas cartas de aceitação para cada um dos padrões (destilado, Anexo A, e não destilado, Anexo B) que deram mais tarde origem às cartas de controlo. Nestas os resultados eram expressos em forma de percentagem  $\left( \frac{resultado\ obtido}{resultado\ esperado} * 100 \right)$ , que deveriam se encontrar em torno da Linha Central, que seria 100% (caso em que o resultado obtido = resultado esperado), e não deveriam exceder os limites de aceitação e rejeição que correspondem a um erro de 20% no caso do padrão destilado, portanto aceitavam-se os valores que estavam contidos no intervalo de 80 a 120%, e a um erro de 10% no caso do padrão não destilado, ou seja, aceitavam-se os valores contidos no intervalo de 90 a 110%.

Para a Taxa de Recuperação foram elaboradas cartas de aceitação semelhantes onde o erro não deve exceder os 15%, sendo que o intervalo de aceitação está situado entre 85% e 115% (Anexo D). Esta carta não dá origem a uma carta de controlo, no entanto se possível o intervalo de aceitação pode ser reduzido, para um erro não superior a 10% (entre 90 e 110%).

Para os duplicados foi igualmente elaborada uma carta de aceitação (Anexo C) expressa em amplitudes relativas em que o valor do Limite Superior de Rejeição é 10%, erro máximo admitido para amplitudes relativas. As amplitudes relativas calculam-se através da seguinte expressão:  $R = \frac{|diferença\ entre\ duplicados|}{média\ dos\ duplicados} * 100$



## 7.1.6 Ensaio Interlaboratorial de Aptidão (exatidão)

Com este ensaio o LabAdP teve como objetivo evidenciar a exatidão dos seus resultados em relação à determinação de fenóis em águas residuais urbanas.

A avaliação do desempenho é realizada pela entidade organizadora que em geral utiliza a seguinte fórmula:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S}$$

em que:

$X_{lab}$  - Valor obtido pelo laboratório

$X_v$  - Valor aceite como verdadeiro (o estabelecido no ensaio interlaboratorial)

$S$  - Unidade de desvio (que pode ser o desvio padrão da média dos laboratórios participantes, a incerteza de  $X_v$ , ou outro desvio que assente em critérios de exigência da entidade organizadora).

Para este ensaio interlaboratorial foram realizados dois ensaios cujos valores obtidos são apresentados na tabela 19, juntamente com o valor verdadeiro, a unidade de desvio pré-estabelecido e os “Z-score” calculados.

Tabela 19: Resultados do ensaio interlaboratorial

|                                       | Valores | “Z-score” |
|---------------------------------------|---------|-----------|
| Valor obtido a) (mg/L)                | 16,50   | 0,31      |
| Valor obtido b) (mg/L)                | 15,60   | -0,25     |
| Valor alvo (mg/L)                     | 16,00   |           |
| Unidade de desvio (10% do valor alvo) | 1,60    |           |

Na figura 17 o resultado de “z-score” é apresentado graficamente.



Figura 17: Representação gráfica do resultado do ensaio interlaboratorial. LR (Limite de Rejeição); LA (Limite de Aviso); “z-score” (resultados obtidos).

O resultado deste ensaio interlaboratorial demonstra uma boa exatidão da determinação de fenóis com o presente método uma vez que o  $|Z| < 2$ , e bastante próximo de 0. Se o módulo de Z fosse superior a 3 ( $|Z| > 3$ ), o resultado seria incorreto e se o módulo de Z estivesse situado entre 2 e 3 ( $2 < |Z| \leq 3$ ) o resultado seria considerado questionável. Nestes últimos dois casos seria necessária a elaboração de um plano de ações corretivas (guia Relacre 13).

### 7.1.7 Especificidade/Seletividade

Um método pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100%. O método em discussão possui as taxas de recuperação entre 85 e 115%, com uma média de recuperações de 97,27%, o que pela proximidade de 100%, leva a concluir que o método é específico e seletivo. A análise da figura 18 e tabela 20 permite chegar à mesma conclusão com certeza estatística.

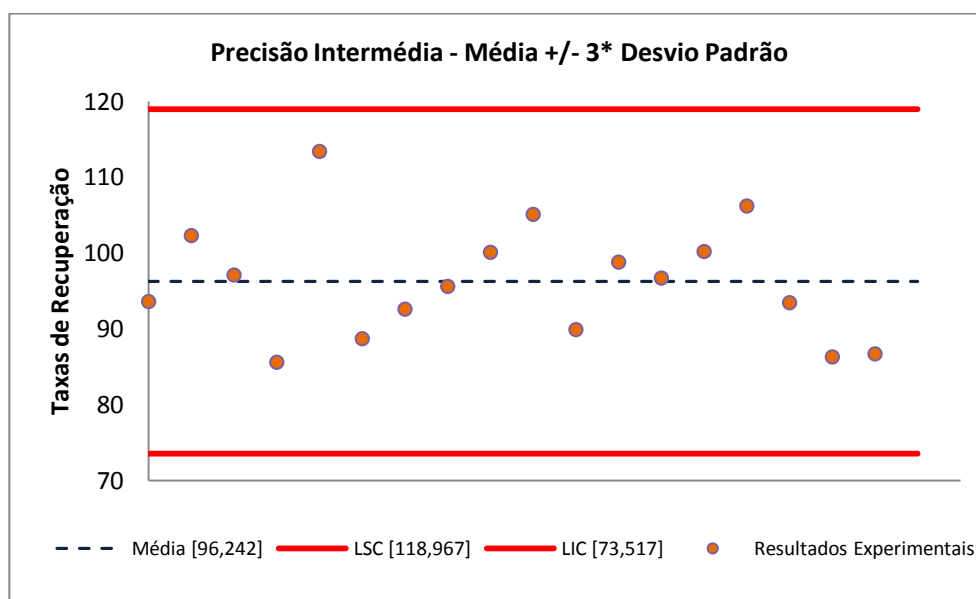


Figura 18: Estudo da taxa de recuperação em precisão intermédia.

Tabela 20: Teste t para o estudo da seletividade.

|  |                     |
|--|---------------------|
| <b>T calculado</b>   | <b>-2,104994659</b> |
| <b>T "Student" tabelado (para <math>\alpha=0,05</math> e n-1 graus de liberdade)</b> | <b>2,109815559</b>  |

A análise da figura 19 permite concluir que as taxas de recuperação situam-se entre os Limites de Controlo de Precisão intermédia e não demonstram qualquer tipo de tendência. Como o T calculado é inferior ao T tabelado (apresentados na tabela 20) concluiu-se que não existe um desvio sistemático dos valores de recuperação. Sendo assim é possível afirmar que o método é seletivo e específico.

### 7.1.8 Repetibilidade

Para determinar a repetibilidade do método (no próprio laboratório, uma vez que é possível determiná-la através de um EIL), efetuaram-se uma série 10 medições sobre um mesmo padrão (padrão de 0,1 mg/L), em condições de repetibilidade (no mesmo dia, pelo mesmo analista). Os resultados obtidos serão apresentados na tabela 21:

Tabela 21: Resultados do estudo de repetibilidade efetuado com o padrão de 0,1 mg/L.

|                                    |          |
|------------------------------------|----------|
| <b>Média</b>                       | 0,0779   |
| <b>Desvio Padrão</b>               | 0,005547 |
| <b>Coeficiente de Variação (%)</b> | 7,120373 |

Como o Coeficiente de Variação é inferior a 10%, conclui-se que o método tem boa repetibilidade.

### 7.1.9 Precisão Intermédia

A Precisão intermédia refere-se, neste caso concreto, à precisão avaliada, sobre os mesmos padrões, utilizando o mesmo método, ao longo do tempo. É conhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório, e como tal, a mais aconselhável de usar. Para determinar a precisão intermédia efetuaram-se, medições (num numero igual ou superior a 16) dos dois padrões extremos da gama de trabalho (menor - 0,10 mg/L, e maior - 2 mg/L) e do padrão intermédio (neste caso o padrão de controlo de 1 mg/L, destilado e não destilado). Após obtidos os resultados dessas medições, efetuaram-se os cálculos necessários. De seguida serão apresentados, por meio de tabelas e figuras com ilustrações gráficas, os resultados deste estudo estatístico.

a) Estudo da precisão intermédia do Padrão de 0,10 mg/L

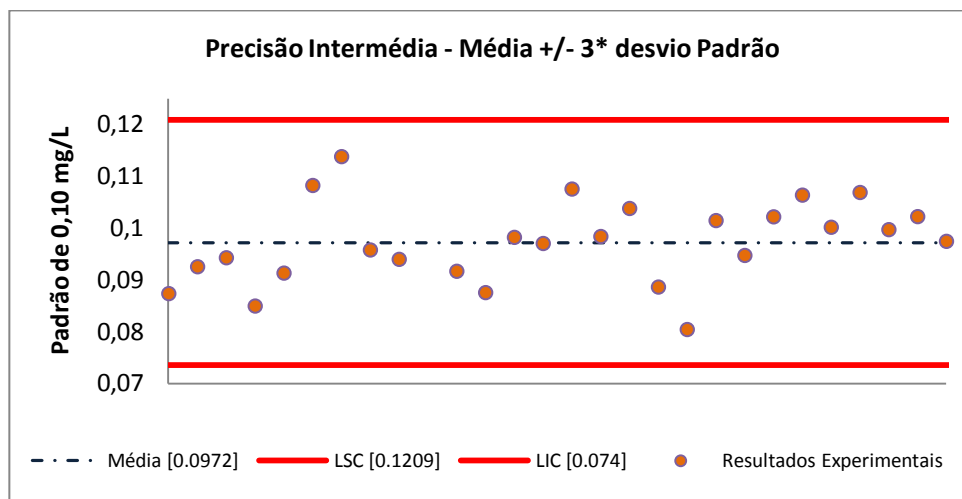


Figura 19: Estudo da precisão intermédia do padrão de 0,10 mg/L.

Tabela 22: Coeficiente de Variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 0,10 mg/L.

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| <b>Coeficiente de variação (%)</b> | 8,111  |
| <b>Erro (%)</b>                    | -2,766 |

A partir da figura 19 é possível observar que todos os valores de resultados experimentais apresentados encontram-se dentro dos limites de controlo de precisão intermédia ( $média \pm 3 * desvio\ padrão$ ), e não são observáveis quaisquer tipos de tendências de resultados. Conclui-se ainda, a partir da tabela 22, que existe boa precisão intermédia, uma vez que os valores do coeficiente de variação e erro relativo são inferiores a 10% (valor estipulado pelo laboratório). Ou seja, as variações entre medições não são significativas e devem-se apenas ao acaso.

b) Estudo da precisão intermédia do Padrão de 2 mg/L

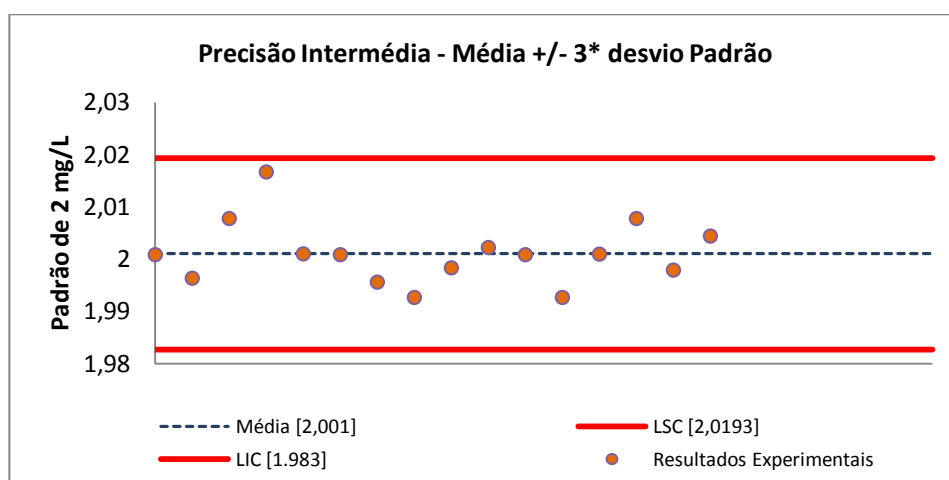


Figura 20: Estudo da precisão intermédia do padrão de 2 mg/L.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

Tabela 23: Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 2 mg/L.

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| <b>Coeficiente de variação (%)</b> | 0,300 |
| <b>Erro (%)</b>                    | 0,050 |

A partir da figura 20 é possível observar que todos os valores de resultados experimentais apresentados encontram-se dentro dos limites de controlo de precisão, e não são observáveis quaisquer tipos de tendências de resultados. Conclui-se ainda, a partir da tabela 23, que existe boa precisão intermédia, uma vez que os valores do coeficiente de variação e erro relativo são inferiores a 10%. Ou seja, as variações entre medições não são significativas e devem-se apenas ao acaso.

### c) Estudo da precisão intermédia do Padrão de 1 mg/L Destilado

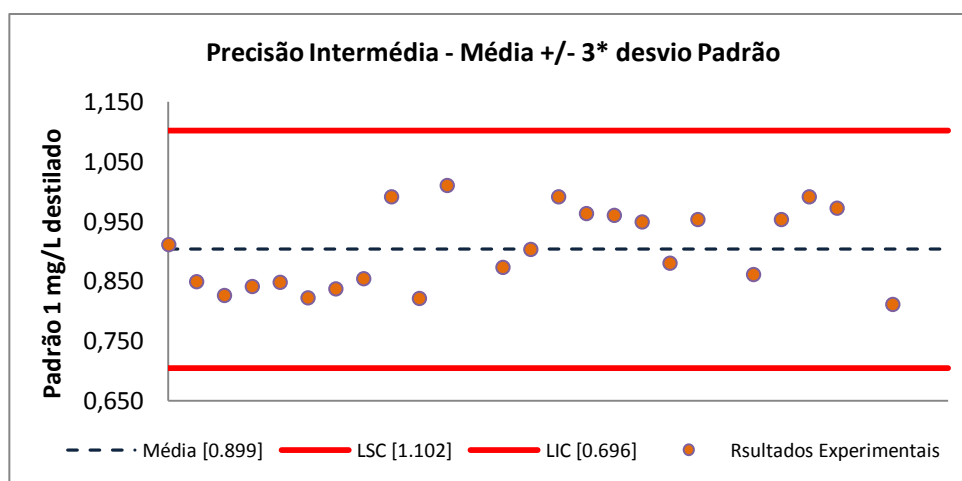


Figura 21: Estudo da precisão intermédia do padrão de 1 mg/L Destilado.

Tabela 24: Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 1 mg/L Destilado.

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| <b>Coeficiente de variação (%)</b> | 7,335  |
| <b>Erro (%)</b>                    | -9,708 |

A partir da figura 21 é possível observar que todos os valores de resultados experimentais apresentados encontram-se dentro dos limites de controlo de precisão, e não são observáveis quaisquer tipos de tendências de resultados. Conclui-se ainda, a partir da tabela 24, que existe boa precisão intermédia, uma vez que os valores do coeficiente de variação e erro relativo são inferiores a 10%. Ou seja, as variações entre medições não são significativas e devem-se apenas ao acaso.

## d) Estudo da precisão intermédia do Padrão de 1 mg/L Não Destilado

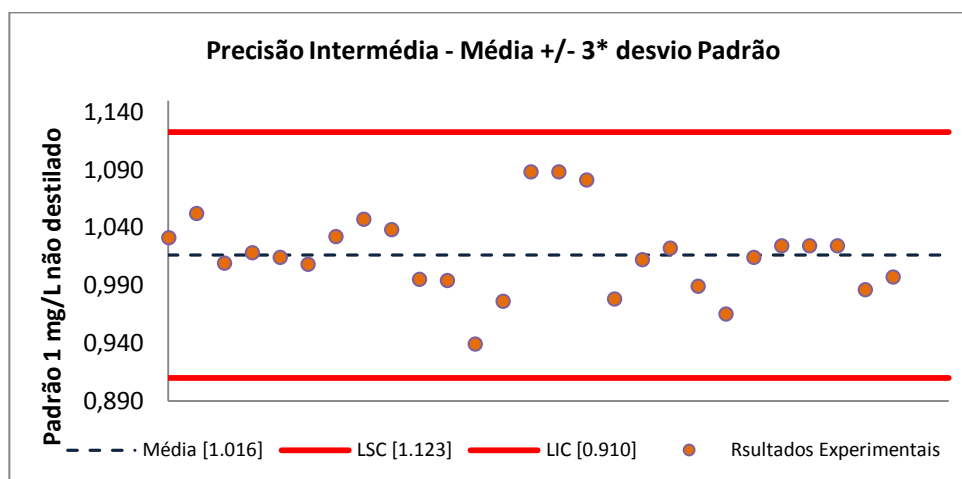


Figura 22: Estudo da precisão intermédia do padrão de 1 mg/L Não Destilado.

Tabela 25: Coeficiente de variação (Desvio padrão/ média) e Erro (média - valor verdadeiro/valor verdadeiro) do padrão 1 mg/L Não Destilado.

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| <b>Coeficiente de variação (%)</b> | 3,487 |
| <b>Erro (%)</b>                    | 1,648 |

A partir da figura 22 é possível observar que todos os valores de resultados experimentais apresentados encontram-se dentro dos limites de controlo de precisão, e não são observáveis quaisquer tipos de tendências de resultados. Conclui-se ainda, a partir da tabela 25, que existe boa precisão intermédia, uma vez que os valores do coeficiente de variação e erro relativo são inferiores a 10%. Ou seja, as variações entre medições não são significativas e devem-se apenas ao acaso.

### 7.1.10 Respostas aos objetivos específicos

#### Qual a quantidade de fenóis encontrados nas amostras BF?

Os valores mais altos de fenóis encontrados nas amostras BF estão entre 0,569 e 0,709 mg/L, no entanto a faixa de concentrações mais encontrada vai desde 0,1 a 0,3 mg/L.

#### Qual a quantidade de fenóis encontrados nas amostras AF?

As concentrações mais altas de fenóis encontradas nas amostras AF variam entre 0,125 e 0,210 mg/L (inferiores ao valor limite de emissão, 0,5mg/L), contudo a faixa mais comum de concentrações encontradas situa-se abaixo do Limite de Detecção do Método (0,088 mg/L).

### Os VLE e VMA estão a ser cumpridos?

A partir da interpretação dos resultados das análises de ambos os grupos de amostras, é possível afirmar que o VMA está a ser cumprido, e é possível verificar que os VLE estão também a ser cumpridos.

### Qual a quantidade de amostras e reagentes, e qual o tempo necessário para a realização deste ensaio?

Em relação ao reagente é necessária uma solução de 1000mg/L, que era preparada dissolvendo 100 mg em 100 mL de água (com uma validade de 28 dias). Para cada ensaio seria necessário uma solução mãe de 50 mg/L que iria servir para a preparação dos 5 padrões (preparados em balões de 100 mL). Essa solução mãe, para uma questão de segurança (e porque a solução de 1000mg/L deixa de ser estável após 28 dias) pode ser preparada num balão de 100mL. Sendo assim para cada ensaio é apenas necessário 5 mL da solução de 1000mg/L, sendo que esta é válida para exatamente 19 ensaios (daria para 20, mas os últimos 5 mL são rejeitados uma vez que o seu volume pode não ser exato).

Em relação à quantidade de amostra irá depender do número de replicados e recuperações efetuadas em cada ensaio. Para um ensaio onde são analisados os dois tipos de amostras estudados em duplicado com uma recuperação para cada uma delas, são necessários 37 mL de cada amostra (uma vez que as recuperações são, por norma, realizadas em balões de 25 mL, com 25mL de amostra mais 1 mL do padrão de 1mg/L, contudo este volume pode ser reduzido).

No total são necessários 135 min para a realização de um ensaio desta natureza, no entanto durante 100 min (90 min em que as amostras estão a destilar e 10 min em que os tubos estão a arrefecer) é permitido ao analista realizar outros trabalhos uma vez que os passos realizados neste tempo não necessitam de acompanhamento.

Algumas das questões efetuadas no subcapítulo 6.1 foram respondidas ao longo do desenvolvimento do corrente subcapítulo (7.1).

## **7.2 Implementação do método de determinação de óleos e gorduras em águas residuais**

Este método ainda se encontra em fase de implementação, uma vez que houve um atraso na chegada de material para a realização deste trabalho e ainda uma dificuldade em adaptar o padrão escolhido ao método do SMEWW. Contudo a validação deste método

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

não é tão exigente, como já referido anteriormente (devido a ser um método gravimétrico e este não consistir numa grande alteração do método normalizado), sendo por isso apresentados de seguida os estudos que foram possíveis realizar com os poucos resultados obtidos.

Como este método é gravimétrico e não fotométrico existem um conjunto de estudos que não são aplicáveis, como é o caso do estudo dos brancos, sensibilidade e Limite de Detecção. Os brancos para este ensaio consistem na pesagem dos balões depois de esterilização na estufa a 250 °C (ou seja antes do ensaio).

O Limite de Quantificação ainda não está totalmente estudado mas deverá ser 10mg/L, uma vez que é a quantidade mínima de padrão mensurável para a realização do ensaio (visto que o padrão utilizado, óleo Fula, é muito concentrado). Este terá que ser efetuado ao longo de vários dias, uma vez que é impossível testá-lo apenas num dia. O padrão de controlo (Pc) ainda não foi estudado, no entanto deverá se encontrar perto de 100mg/L. Uma vez que a gama de concentrações encontradas nas amostras pode ser muito alargada (existem amostras com concentrações de O&G perto de 10mg/L e outras com concentrações perto de 400mg/L), em cada grupo de amostras caberá ao analista decidir que padrão deverá ser testado, o L.Q., o Pc, ou ambos (deve ser escolhido o que se encontra mais perto da concentração das amostras).

As cartas de controlo são viáveis para este método, no entanto não são ainda possíveis devido aos poucos valores existentes para a sua elaboração. Foram apenas elaboradas as cartas de aceitação do padrão de 10mg (apresentada no Anexo J), de duplicados (apresentada no Anexo K) e de recuperações (ainda não apresentada por valores insuficientes e por pouco diferir da carta de aceitação de recuperações do método de determinação de fenóis). Os limites consistem num erro de 15% para o padrão (inicialmente, uma vez que mais tarde será utilizado um erro de 10%), num erro de 10% para as amplitudes relativas dos duplicados e finalmente num erro de 15% para as recuperações. Estes são apresentados na tabela 26.

Tabela 26: Limites de Rejeição para cartas de aceitação.

| Parâmetro   | LSR | Média | LIR |
|---|-----|-------|-----|
| $Pc \left( \frac{\text{resultado obtido}}{\text{resultado esperado}} * 100 \right)$                           | 115 | 100   | 85  |
| Duplicados $\left( R = \frac{ \text{diferença entre duplicados} }{\text{média dos duplicados}} * 100 \right)$ | 10  | -     | -   |
| Recuperações (%)  | 115 | 100   | 85  |



## 7.2.1 Ensaio Interlaboratorial de Aptidão

Para este EIL foi realizado um ensaio segundo as regras de preparação de amostra exigidas pela entidade organizadora.

Na tabela 27 e na figura 24 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 27: Resultados do Ensaio Interlaboratorial

|                                       | Valores | "Z-score" |
|---------------------------------------|---------|-----------|
| Valor obtido 1 (mg/L)                 | 34,8    | 0,39      |
| Valor alvo (mg/L)                     | 33,5    |           |
| Unidade de desvio (10% do valor alvo) | 3,5     |           |

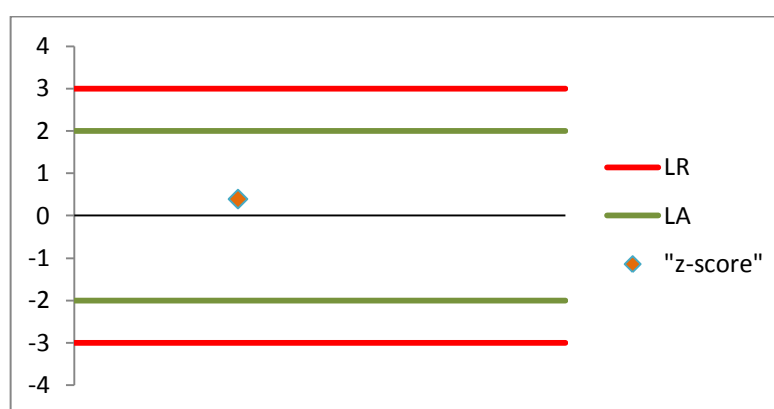


Figura 23: Representação gráfica do resultado do ensaio interlaboratorial. LR (Limite de Rejeição); LA (Limite de Aviso); "z-score" (resultados obtidos).

O resultado deste ensaio interlaboratorial demonstra uma boa exatidão da determinação de óleos e gorduras com o presente método uma vez que o  $|Z| < 2$ , e bastante próximo de 0.

## 7.2.2 Resposta aos objetivos específicos

Qual a quantidade de RO&G encontradas nos nas amostras BO&G?

A quantidade de RO&G encontrada nas amostras BO&G variou entre 31,3 a 458 mg/L.

Qual a quantidade de RO&G encontradas nas amostras AO&G?

Existem poucos resultados referentes às amostras AO&G, no entanto o valor mais baixo encontrado foi de 3,2mg/L e o mais alto de 9,4 mg/L. O cumprimento do VLE foi confirmado.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Qual a média de solvente gasto e qual a percentagem de solvente recuperado?

Qual a quantidade de amostra necessária?

A média de solvente gasto para a realização de um ensaio com este método é de 128,9 mL, onde em média é recuperada uma percentagem de 85,6%. A Quantidade de amostra necessária irá depender dos duplicados e recuperações requeridos. Para cada análise é necessário 1L, sendo assim, para um ensaio onde se realizem uma análise aos dois grupos de amostras estudadas em duplicado com uma recuperação para cada efluente são necessários 3L de cada efluente.

Qual o tempo necessário para a realização de um ensaio desta natureza?

O tempo necessário para um ensaio desta natureza depende do número de amostras a analisar e da qualidade e natureza dessas amostras. Por exemplo o balão pronto a secar após ensaio (ou seja, depois da destilação) de um padrão é conseguido em cerca de 2 horas, enquanto um balão na mesma situação de uma amostra de elevada concentração é conseguido em cerca de 5 a 6 horas (amostra bastante complexa e grande - 1L - que após mistura com o solvente demora bastante tempo a ser filtrada). Os balões são pesados apenas no dia seguinte. Para um ensaio onde se façam uma análise a uma amostra concentrada e a um efluente tratado em duplicado com uma recuperação para cada efluente e dois padrões, pode não ser suficiente um dia de trabalho, tendo-se que dividir o trabalho em etapas distribuídas por dias diferentes. Uma das soluções para este problema é a redução do volume de amostra para 500 mL ou em caso de concentrações extremamente elevadas, redução do volume para 250 mL ou menos.

### 8. Conclusão

A água é um dos compartimentos do ambiente mais sensível a alterações e cuja proteção é fundamental e imperativa uma vez que sem esta qualquer forma de vida é impossível. As várias atividades humanas onde participa fazem com que a sua qualidade se altere, tornando inviável a sua reutilização. Durante vários anos não foi dada a relevância merecida a este problema o que resultou em diversos cursos de água poluída, cuja recuperação é bastante complexa e em alguns casos impossível.

Com a intenção de evitar esta situação, foram desenvolvidas várias técnicas de tratamento de águas residuais de forma que a devolução destas águas ao ambiente seja realizada com o menor impacto possível. Contudo essas técnicas nem sempre são satisfatórias, pelo que o controlo da sua eficiência é essencial tanto para verificar se os requisitos mínimos são cumpridos como para determinar quais as alterações necessárias para que se cumpra esses requisitos.

Como referido na introdução, os fenóis e os óleos e gorduras são poluentes orgânicos de extrema preocupação, devido à sua toxicidade, efeitos adversos no ambiente ou até devido às dificuldades e impedimentos que causam nos tratamentos de águas residuais urbanas. O seu controlo é essencial para verificar o funcionamento dos órgãos de tratamento, a legalidade da descarga e ainda a evidência ou não de descargas ilegais destes poluentes na rede pública.

A implementação do método para determinação de fenóis em águas residuais urbanas, aconteceu quase sem percalços e a sua validação foi possível e concluída. O método demonstrou cumprir com os requisitos para o pedido de acreditação além da sua utilização em procedimentos de rotina se demonstrar viável, avaliando o tempo despendido por ensaio. Este tipo de ensaio espera-se realizar, pelo menos, uma vez por mês. É um método aceitável ambientalmente uma vez que não utiliza grandes volumes de amostra (37 mL ou menos) ou reagentes (5 mL), e ainda um ensaio que se consegue num curto espaço de tempo (135 min, em que em 100 min, durante a destilação e arrefecimento dos tubos, é possível realizar outros trabalhos). É um método sensível (sensibilidade média- 0,218), específico e seletivo (taxa de recuperação média- 92,27%) e é exato ("z-score" de 0,31 e -0,25). Possui limiares analíticos baixos, uma vez calculados a partir da curva de calibração (L.D.- 0,022 e L.Q.- 0,067).

Em relação aos grupos de amostras estudadas, verificou-se que ambos cumprem com os valores de emissão estipulados por lei, para descarga no meio hídrico recetor (VLE) e para descarga no saneamento público (VMA).

Relativamente ao método para determinação de O&G em águas residuais, apesar de a sua validação estar incompleta, é possível concluir já que o método apresenta a exatidão pretendida ( “z-score”- 0,39) sendo a sua acreditação possível. No entanto o tempo despendido em cada ensaio (depende do tipo e quantidade de amostra estudado, mas sempre superior a 4 horas) pode tornar difícil a utilização deste método em procedimentos de rotina, sendo necessária a redução do volume especificado no método do SMEWW para que se consiga obter resultados num tempo aceitável. Por outro lado, se esta análise se efetuar apenas uma vez por mês (o que se espera) é possível a disponibilização de dois ou mais dias para a realização da mesma.

Contudo, apesar da poupança económica originada pela alteração do padrão comercial mais dispendioso por um padrão certificado muito mais acessível (óleo de fritar Fula) é um método um pouco ultrapassado que utiliza grandes quantidades de solvente (cerca de 129 mL, em que apenas se consegue uma recuperação de 85,6%), grandes quantidades de amostra (de 250 mL ou menos, apenas nas amostras muito concentradas, a 1 L) e ainda para a sua realização é necessário muito tempo. Para a realização deste ensaio foi inicialmente sugerido outro método presente no SMEWW (o método 5520 G) que pode ser considerado ambientalmente preferível, uma vez que a extração por SPE (Solid Phase Extraction) requer menores quantidades de solvente e amostras, sendo conseguida numa menor espaço de tempo. Este método não foi escolhido por inviabilidade económica (o LabAdP não possui o sistema de SPE e os cartuchos de extração podem ser dispendiosos devido ao condicionamento da fase estacionária).

Para futuras implementações é recomendável uma análise de custos onde se pondere a viabilidade de compra de novos equipamentos, e assim a aposta em métodos mais inovadores e preferíveis ambientalmente, que pode ser justificável se comparável com o tempo, quantidade de amostra e quantidade de reagentes despendidos em métodos mais ultrapassados cujo equipamento não é necessário adquirir.

## 9. Bibliografia

Aharoni, C.; Sparks, C.L. (1991). *Kinetics of soil chemical processes: a theoretical treatment*, in: D.L. Sparks, D.L. Su´arez (Eds.), *Rates of Soil Chemical Processes*. Soil Sci. Soc. Am. Madison, pp. 1–18.

Ahmed, S.; Rasul, MG.; Martens, WN.; Brown, R.; Hashib, MA. (2010). *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments*. Desalination 261, 3–18.

Al-Juaidi, A.; Rosenberg, DE.; Kaluarachchi, J. (2011). "Water Management with Wastewater Treatment and Reuse, Desalination, and Conveyance to Counteract Future Water Shortages in the Gaza Strip". *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* 3.12, 266-282.

Almeida, C.; Nascimento, J.; Vilas Boas, L.; Cavaco, MA.; Benoliel, MJ. (n.d.) . *Tratamento da água: sub-produtos da cloração*.

Apha, Awwa, Wef (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 22<sup>th</sup> ed., Washington.

Arques, A.; Amat, A.M.; Garcia-Ripoll, A.; Vicente, R. (2007). *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*, *Journal of Hazardous Materials* 146, 447–452.

Atkinson, R. (1987) *A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic Compounds*. *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 799-828.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1998). *Toxicological profile for phenol*. U.S. department of health and human services. Public Health Service

Barrera–Arellano, D.; Block, J.M. (1993). *Acidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales*. *Grasas y Aceites*.

Bayer, AG. (1992) Letter dated February 2, 1992 concerning the release of phenol into the environment.

Beaubien, A.; Lapierre, L.; Bouchard, A.; Jolicoeur, C. (1986) *A multispecies toxicity assessment procedure using flow microcalorimetry: comparison with other toxicity evaluation methods*. *Toxicity Assessm.* 1, 187-200.

Best Management Practice Environmental Fact Sheet (2001). *Phenol: Hazards and Precautions*. University of Connecticut.

Boyd, SA.; Shaobai, S.; Lee, JF.; Mortland, MM. (1988) Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals* 36, 125-130.

Brian, J.V.; Harris, C.A.; Scholze, M.; Kortenkamp, A.; Booy, P.; Lamoree, M.; Pojana, G.; et al (2007). *Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish*. *Environ Sci Technol*; 41, 337–44.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Canton, JH.; van der Heijden, CA.; et al. (1986) *Criteria Document over phenol*, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene (RIVM)/ Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO).

Casajuana, N.; Lacorte, S. (2004). *New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples*. J. Agr. Food Chem. 52 ,3702–3707.

Carter, WPL.; Winer, AM.; Pitts Jr, JN. (1981) *Major atmospheric sink for phenol and the cresols: reaction with the nitrate radical*. Environ. Sci. Technol. 15, 829-831.

Christoskova, S.T.; Stoyanova, M. (2001). *Degradation of phenolic wastewaters over Ni-oxide*, Water Res. 35 (8), 2073–2077.

Cuppens, A.; Smets, I.; Wyseure, G. (2013). *Identifying sustainable rehabilitation strategies for urban wastewater systems: A retrospective and interdisciplinary approach. Case study of Coronel Oviedo, Paraguay*. Journal of Environmental Management 114, 423e432.

Dachs, J.; Van Ry, D.A.; Eisenreich, S.J. (1999). *Occurrence of estrogenic nonylphenols in urban and coastal atmospheres*. Environ. Sci. Technol. 33, 2676–2679.

Damy, P. C.; Jorge, N. A. (2003). *Determinações Físico-Químicas do Óleo de Soja e da Gordura Vegetal Hidrogenada Durante o Processo de Fritura Descontínua*. Brazilian Journal of Food Technology, 138, 251-257.

Department of Environment and Heritage (2002). *Introduction to urban stormwater management in Australia*. Prepared under the stormwater initiative of the Living Cities Program 2002.

ECETOC (1995) Assessment factors in human health risk assessment, TR. No. 88.

ECETOC (1988) Evaluation of anaerobic biodegradation. TR No. 28.

Eriksson, E.; Baun, A.; Mikkelsen, P.S.; Ledin, A.(2007). *Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestup Ao, Denmark*, Desalination 215,187–197.

ERSAR (2013) *Relatório Anual do Sector de Águas e Resíduos em Portugal (2012)*. Lisboa. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.

EURAR, European Commission: Institute for Health and Consumer Protection (2006). *European Union Risk Assessment Report phenol (Revised Edition)*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

Faria, A.A. et al. (2002). *Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA*. Ecl. Quím, São Paulo, 27, 111-119.

Fennema, O.R.(2000). *Química de los alimentos*. (2<sup>a</sup>.ed). Zaragoza: Acribia, p.1258.

Fukazawa,H.; Watanabe, M.; Shiraishi, F.; Shiozawa, H. T.; Matsushita, H.; Terao, Y. (2002). *Formation of chlorinated derivatives of bisphenol A in waste paper recycling plants and their estrogenic activities*. J. Health Sci. 48, 242–249.

Furuichi,T.; Kannan, K.; Giesy, J.P.; Masunaga, S. (2004). *Occurrence of estrogenic compounds in and removal by a swine farm waste treatment plant*. Water Res. 38, 4491–41.50.

Gioielli, L.A. (n.d.). *Óles e gorduras vegetais: Composição e tecnologia (revisão)*. São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

González, G.; Herrera, G.; García, Ma. T.; Peña, M.(2001). *Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed reactor with immobilized cells of Pseudomonas putida*, Bioresour. Technol. 80, 137–142.

González, G.; Herrera, G.; García, Ma. T.; Peña, M. (2001). *Biodegradation of phenol in a continuous process: comparative study of stirred tank and fluidised-bed bioreactors*, Bioresour. Technol. 76, 245–251.

Government of Canada. (1998). *Canadian Environmental Protection Act Supporting Document - Phenol*. Environment Canada, Commercial Chemicals

Guerra, R.B. (2010). *Óleos e gorduras*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho".

Gupta, PK.; Mujumdar, VS.; Rao, PS.; and Durve, VS. (1982) *Toxicity of phenol, pentachlorophenol and sodium pentachlorophenolate to a freshwater Teleost, Lebistes reticulatus (Peters)*. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 10, 177-181.

Hach Lange (2012). *Determination of the Phenol Index: Distillation of water, sludge, and soil samples using Micro Dist and determination of phenol using LCK345 cuvette tests*. (Application APP-PHM-0009).

Haider K, Jagnow G, Kohnen R and Lim S-U (1981) *Decomposition of Toxic and Nontoxic organic compounds in soil*. Overcash MR (ed.) Ann. Arber Science, Mi, 1981.

Horowitz A, Shelton DR, Cornell CP and Tiedje JM (1982) *Anaerobic degradation of aromatic compounds in sediments and digested sludge*. In: Developments in industrial microbiology, 23, 435-444.

Howard, PH.; Boethling, RS.; Jarvis, WF.; Meylan, WM.; and Michalenko, EM. (1991) *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publishers Inc., Michigan 1991.

Hwang, H-M.; Hodson, RE.; Lee, RF. (1986). *Degradation of phenol and clorophenols by sunlight and microbes in estuarine water*. Environ. Sci. Technol. 20, 1002–1007.

IGAOT (2004). *Avaliação do Desempenho Ambiental das Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas em Portugal*. Lisboa. Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território.

INAG (2011) *Relatório do Estado do Abastecimento de Água e do Tratamento de Águas Residuais*. Sistemas Públicos Urbanos. INSAAR 2010 (dados de 2009). Lisboa, Instituto da Água.

Jobling, S.; Casey, D.; Rodgers-Gray, T.; Oehlmann, J.; Schulte-Oehlmann, U.; Pawlowski, S.; et al. (2004). *Comparative responses of mollusks and fish to environmental estrogens and estrogenic effluents*. Aqua Toxicol, 66, 207–22.

Jordan, W.; Van Barneveld, H.; Gerlich, O.; Kleine-Boymann, M.; Ullrich, J. (1991) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Bd. A19, 299 – 312.

Junior, M.A.S. (2011). *Análise das características físico-químicas, organolépticas e recicláveis dos óleos e gorduras residuais e seu gerenciamento no brasil*. Dissertação de Mestrado Profissional em Tecnologias Aplicáveis à Bioenergia. Salvador: Faculdade De Tecnologia E Ciências.

Kuruto-Niwa, R.; Terao, Y.; Nozawa, R. (2002). *Identification of estrogenic activity of chlorinated bisphenol A using a GFP expression System*. Environ. Toxicol. Phar. 12, 27–35.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Lambert, C.; Larroque, M. (1997). *Chromatographic analysis of water and wine samples for phenolic compounds released from food-contact epoxy resins*. J. Chromatogr. Sci. 35, 57–62.

Lemos, L.R. et al (2009). *Determinação espectrofotométrica de compostos fenólicos e estudo da partição do ânion [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> em sab. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Sociedade Brasileira de Química ( SBQ).*

Leuna-Werke, AG. (1995) Letter dated May 4, 1995 concerning the waste-water treatment.

Lide, DR. (1994) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75th ed. Boca Raton, FL.

Madsen, SS.; Skovbølling, S.; Nielsen, C.; Korsgaard, B. ( 2004). *17-β Estradiol and 4-nonylphenol delay smolt development and downstream migration in Atlantic salmon, Salmo salar*. Aqua Toxicol, 68, 109–20.

Mahmoodi, N.M.; Armani, M.; Lymaee, N.Y.; Gharanjig, K. (2007). *Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania*, Journal of Hazardous Materials 145 (1–2), 65–71.

MAOTDR (2000), Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (2000-2006) (PEAASAR). Lisboa. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

MAOTDR (2007), Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (2007-2013) (PEAASAR II). Lisboa. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Martin, C.A. et al (2006). *Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos*. Revista de Nutrição, 19, 761-770.

Martins, A.G. (2008). *Estudo da tratabilidade de águas residuais sintéticas pelo processo de lamas activadas*. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química. Porto: FEUP.

Maugans, C.B.; Akgerman, A. (2003). *Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor over a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst*, Water Res. 37, 319–328.

Mc Leay, DJ. (1976) *A rapid method for measuring the acute toxicity of pulp mill effluents and other toxicants to Salmonid fish at ambient room temperature*. J. Fish. Res. Board Canada 33, 1303–1311.

Mello, V.M.; Suarez, P.A.Z.(2012). *As Formulações de Tintas Expressivas Através da História*. Revista Virtual de Química, 4, 2-12.

Metcalf & Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse* (3<sup>rd</sup> ed).USA: Mc Graw-Hill International Editions.

Moretto, E; Fett, R.(1998). *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos* (1<sup>a</sup> ed). São Paulo: Varela.

Ogunniyi , D.S. (2006). *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource Technology, 97, 1086-1091.

Olujimi, O.O.; Fatoki, O.S.; Odendaal, J.P.; Daso, A.P. (2012). *Chemical monitoring and temporal variation in levels of endocrine disrupting chemicals (priority phenols and phthalate esters) from selected Wastewater treatment plant and freshwater systems in Republic of South Africa*. Microchemical Journal 101, 11–23.



## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Oris, J.T.; Winner, R.W.; Moore, M.V. (1991). *A four-day survival and reproduction toxicity test for ceriodaphnia dubia*. *Envir. Toxicol. Chem.* 10, 217-224.

Peixe, T.S. et al (2006). *Determinação de fenol urinário por cromatografia em fase gasosa em trabalhadores que utilizam resinas fenólicas em fundições*. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 42, 279-287.

Peng, X.; Yu, Y.; Tang, C.; Tan, J.; Huang, Q.; Wang, Z. (2008). *Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China*. *Science of the Total Environment*, 397, 158-166.

Pereira, A. (2008) *Produção de Sabões Líquidos com Aroma e Esfoliante a partir de Óleos Usados da cantina da FEUP*. Mestrado Integrado em Engenharia Química.FEUP, Departamento de Engenharia Química. 59 páginas.

Pereira, A. et al (2011). *Redução de compostos fenólicos de resíduos de lagares de azeite utilizando culturas de Coriolus versicolor*. 5º Congresso Ibérico de Agro-Engenharia. Portugal: Universidade de Évora.

Pothitou, Paraskevi; Voutsas, Dimitra (2008) . *Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial Wastewater treatment plants in Northern Greece*. *Chemosphere* 73, 1716–1723.

Ramanlho, H.F.; Suarez, P.A.Z. (2012). *A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino*. *Revista Virtual de Química*, 5, 2-15.

Reda, S.Y.; Carneiro, P.I.B. (2007). *Óleos e gorduras: Aplicações e implicações*. *Revista Analytica*, 27, 60-67.

Roepke, T.A.; Snyder, M.J.; Cherr, G.N. (2005). *Estradiol and endocrine disrupting compounds adversely affect development of sea urchin embryos at environmentally relevant concentrations*. *Aqua Toxicol*, 71, 155–73.

Sá, C.S.A.; Boaventura, R.A.R. (2001). *Biodegradation of phenol by Pseudomonas putida DSM 548 in a trickling bed reactor*, *Biochem. Eng. J.* 9, 211–219.

Santo, C.M.E. (2010) *A indústria de refinação de petróleo: Características e tratamento das águas residuais*. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Santos, E.R. (2009). *Caracterização química, microbiológica e toxicidade de lodo de esgoto da estação mangueira, Pernambuco, Brasil*. Dissertação De Mestrado Em Desenvolvimento De Processos Ambientais. Recife: Universidade Católica de Pernambuco.

Sawyer, C.N.; Mccarty, P.L.; E Parkin, G.F. (1994). *Chemistry for Environmental Engineers* (4<sup>th</sup> Ed). USA: Mc Graw-Hill International Editions, Civil Engineering Series.

Schmidt, Luísa (2008), *“Ambiente e políticas ambientais: escalas e desajustes”*. Manuel Villaverde Cabral, Karin Wall, Sofia Aboim e Filipe Carreira da Silva (orgs.). Itinerários. A investigação nos 25 anos do ICS. Lisboa, Imprensa de Ciências Sociais.

Schmidt, Luísa (2009): *“Civic Action and Media in Water Issues”*, Charles Buchanan, Paula Vicente, Evan Vlachos (eds), *Making The Passage Through the 21st Century: Water as a Catalyst For Change*, Fundação Luso-Americana, Lisboa.

Scow KM, Simkins S and Alexander M (1986). *Applied and Environmental Microbiology* 51, 1028–1035.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Silva, E.; Rajapakse, N.; Kortenkamp, A. (2002). *Something from "nothing" — eight weak estrogenic chemicals combined at Concentrations below NOECs produce significant mixture effects*. Environ Sci Technol, 36,1751–6.

Silva, S.V. et al (2005). *Monitoramento das características dos esgotos como instrumento de otimização do processo de lodos ativados e suas implicações*, Revista Brasileira de Ciências Ambientais, 2, 46-59.

Silveira, B.I. (2011). *Produção de biodiesel: Análise e projecto de reactores químicos* (1ª ed.). Biblioteca 24 horas.

Solomons, G.T.W. (1996). *Química Orgânica*. (6 ed). Rio de Janeiro.

Thorpe, KL.; Cummings, RI.; Tutchinson, TH.; Scholz, M.; Brighty, G.; Sumpter, JP.; et al. (2003). *Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish*. Environ Sci Technol, 37,1142–9.

Travis, Micheal J.; Weisbrod, Noam; Gross, Amit (2008). *Accumulation of oil and grease in soils irrigated with greywater and their potential role in soil water repellency*. Science of the total Environment, 394, 68-74.

Urano, K.; Kato, Z. (1986). *Evaluation of biodegradation ranks of priority organic compounds*. J. Hazard. Mat. 13, 135–145.

U.S. Department Of Health And Human Services (2008). *Agency For Toxic Substances And Disease Registry . Toxicological profile for phenol*.

Vaishanv DD and Babeu L (1987) *Comparision of occurence and rates of chemical biodegradation in natural waters*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 237-244.

Vázquez, I.; Rodríguez-Iglesias, J.; Marañón, E.; Castrillón, L.; Álvarez, M. (2007). *Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption*. Journal of Hazardous Materials 147, 395–400.

Veloso, Joana (2007). *Análise dos Mecanismos de Gestão do Fluxo de Óleos e Gorduras Alimentares Usados em Portugal*. Mestrado em Engenharia do ambiente. Instituto Superior Tecnico. Universidade Tecnica de Lisboa. 100 páginas.

Verschueren (1996) *Handbook of Environmental data on organic chemicals*, (3. Ed). Van Nostrand Reinhold.

Vethaak, A.D.; Lahr, J.; Schrap, S.M.; Belfroid, A.C.; Rijs, G.B.J.; Gerritsen, A.; Boer, J. de; Bulder, A.S.; Grinwis, G.C.M.; Kuiper, R.V.; Legler, J.; Murk, T.A.J.; Peijnenburg, W.; Verhaar, H.J.M.; Voogt, P. de, (2005). *An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands*, Chemosphere 59, 511–524.

Villas Bôas, D.M.F. (1999). *Estudo Microbiológico de Sistemas de Lodos Ativados com Ênfase nas Bactérias Degradadoras de Fenol*. Tese de Doutorado. Brasil: Escola Politécnica da USP.

Villas Bôas, D.M.F. et al (2006). *Microrganismos degradadores de fenol em sistema piloto de lodos ativados tratando efluente sintético de coqueria*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária E Ambiental.

Voutsas, D.; Hartman, P.; Schaffner, C.; Giger, W. (2006). *Benzotriazoles, Alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland*, Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 13, 333–341.

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

Yamamoto, T.; Yasuhara, A. (2002). *Determination of bisphenol A migrated from polyvinyl chloride hoses by GC/MS*. Chemosphere 46, 1215–1223.

Ying, G.G.; Kookana, R.S.; Ru, Y.-J. (2002). *Occurrence and fate of hormone steroids in the environment*, Environ. Int. 28, 545–551.

Ying, G.G.; Williams, B.; Kookana, R. (2002). *Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review*. Environ. Int. 28, 215–226.

Weissermel, K.; and Arpe, H.J. (1993). *Industrial Organic Chemistry*. (Second Edition), VCH, Weinheim.

Who (1996) *Guidelines for drinking-water quality* (Second Edition). Volume 2, Health Criteria and other supporting information.

Williams, J.B.; Clarkson, C.; Mant, C.; Drinkwater, A.; May, E. (2012). *Fat, oil and grease deposits in sewers: Characterisation of deposits and formation mechanisms*. water research 46, 6319 e 6328.

Wu, Q.; Hu, X.; Yue, P.L. (2003). *Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenols*, Chem. Eng. Sci. 58, 923–928.

Zafra-Gómez, A. et al (2008). *Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban Wastewater samples using liquid chromatography–mass spectrometry*. Microchemical Journal 88, 87–94.

### **Páginas da Internet visitadas:**

[www.aguasdoporto.pt](http://www.aguasdoporto.pt) [Consult. 2013-02-20]

[www.ami.org.pt](http://www.ami.org.pt) [Consult. 2013-09-10]

[www.aoac.org](http://www.aoac.org) [Consult. 2013-09-16]

[www.apa.pt](http://www.apa.pt) [Consult. 2013-05-16]

[www.ersar.pt](http://www.ersar.pt) [Consult. 2013-03-06]

[www.epa.gov](http://www.epa.gov) [Consult. 2013-03-01]

[www.eurachem.org](http://www.eurachem.org) [Consult. 2013-04-02]

[www.euramet.org](http://www.euramet.org) [Consult. 2013-10-06]

[www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org) [Consult. 2013-10-01]

[www.iaea.org](http://www.iaea.org) [Consult. 2013-10-01]

[www.ilac.org](http://www.ilac.org) [Consult. 2013-10-01]

[www.ine.pt](http://www.ine.pt) [Consult. 2013-06-01]

[www.ipac.pt](http://www.ipac.pt) [Consult. 2013-07-12]

[www.irmm.jrc.be](http://www.irmm.jrc.be) [Consult. 2013-10-01]

[www.iso.ch](http://www.iso.ch) [Consult. 2013-01-07]

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

[www.iupac.org](http://www.iupac.org) [Consult. 2013-10-01]

[www.netresiduos.com](http://www.netresiduos.com) [Consult. 2013-07-01]

[www.nist.gov](http://www.nist.gov) [Consult. 2013-10-01]

[www.quercus.pt](http://www.quercus.pt) [Consult. 2013-04-13]

*fenol*. In Infopédia. Porto: Porto Editora, 2003-2013. [Consult. 2013-09-16]. Disponível na [www:](http://www.infopedia.pt/$fenol)  
<URL: [http://www.infopedia.pt/\\$fenol](http://www.infopedia.pt/$fenol)>

### **Documentos legislativos:**

Decreto – Lei nº 73/2011 de 17 de Junho. Diário da República nº 116 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente E do Ordenamento do Território.

Decreto-Lei nº 98/2010 de 11 de Agosto. Diário da República nº 155 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente E do Ordenamento do Território.

Decreto – Lei nº 152/1997 de 19 de Junho. Diário da República nº 139 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente.

Decreto – Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro. Diário da República nº 171 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto – Lei nº 236/1998 de 1 de Agosto. Diário da República nº 176 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente.

Decreto-Lei n.º 266/2009 de de 29 de Setembro. Diário da República nº 189 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto – Lei nº 267/2009 de 29 de Setembro. Diário da República nº 189 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto – Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto. Diário da República nº 164 - 1.<sup>a</sup> série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Department of Environment *Conservation. Managing urban stormwater: harvesting and reuses*, NSW, DEC 2006/137

Directiva 2004/73/CE de 29 de Abril. Jornal Oficial da União Europeia I. 216/3. Comissão Europeia.

Directiva 2006/121/CE de 18 de Dezembro. Jornal Oficial da União Europeia L 396/855. Parlamento e Conselho Europeu.

EC, European Commission, 2003. Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement).

### **Documentos normativos:**

ISO 17381 “Water quality - Selection and application of ready-to-use test kit methods in water analysis”

ISO 5725-1 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions”

ISO 5725-2 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”  
idem

ISO 5725-3 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method”

ISO 7870-1 “Control charts - Part 1: General guidelines”

## Avaliação de Fenóis, Óleos e Gorduras em Águas Residuais Urbanas

---

ISO 7873 “Control charts for arithmetic average with warning limits”

ISO 7966 “Acceptance control charts”

ISO 8258 “Shewhart control charts”

ISO 8466-1 “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”

ISO 8466-2 “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions”

ISO Guide 32 “Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials”

ISO/TS 13530 “Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis”

IUPAC “Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)”, M. Thompson *et al.*, Pure Appl. Chem., Vol. 74, pp. 835–855 (2002)

NP EN ISO/IEC 17025 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”

NP EN ISO 9001:2008 “Sistemas de gestão da qualidade”

OGC002 “Guia para a acreditação de laboratórios químicos”

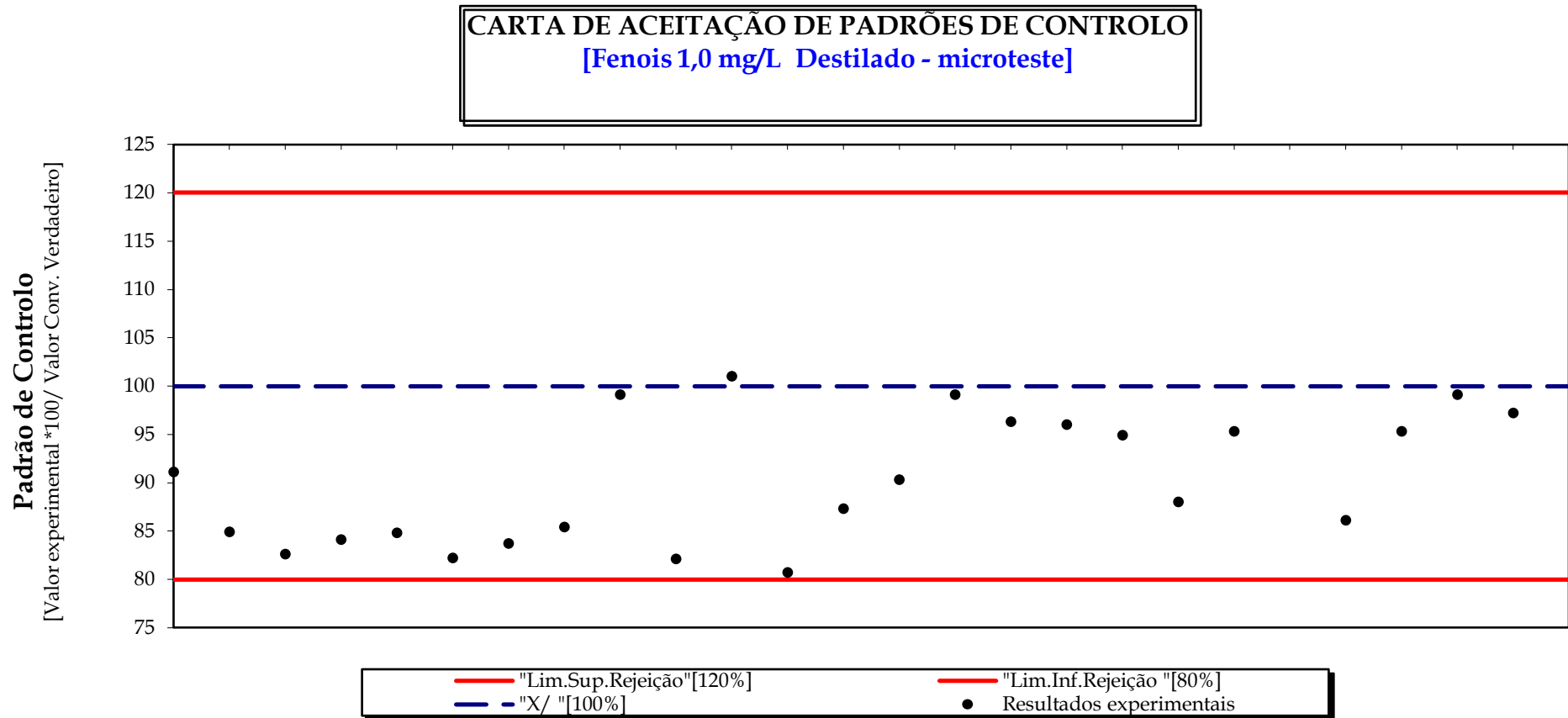
RELACRE “Guia 3 - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos”

RELACRE “Guia 13 – Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química”



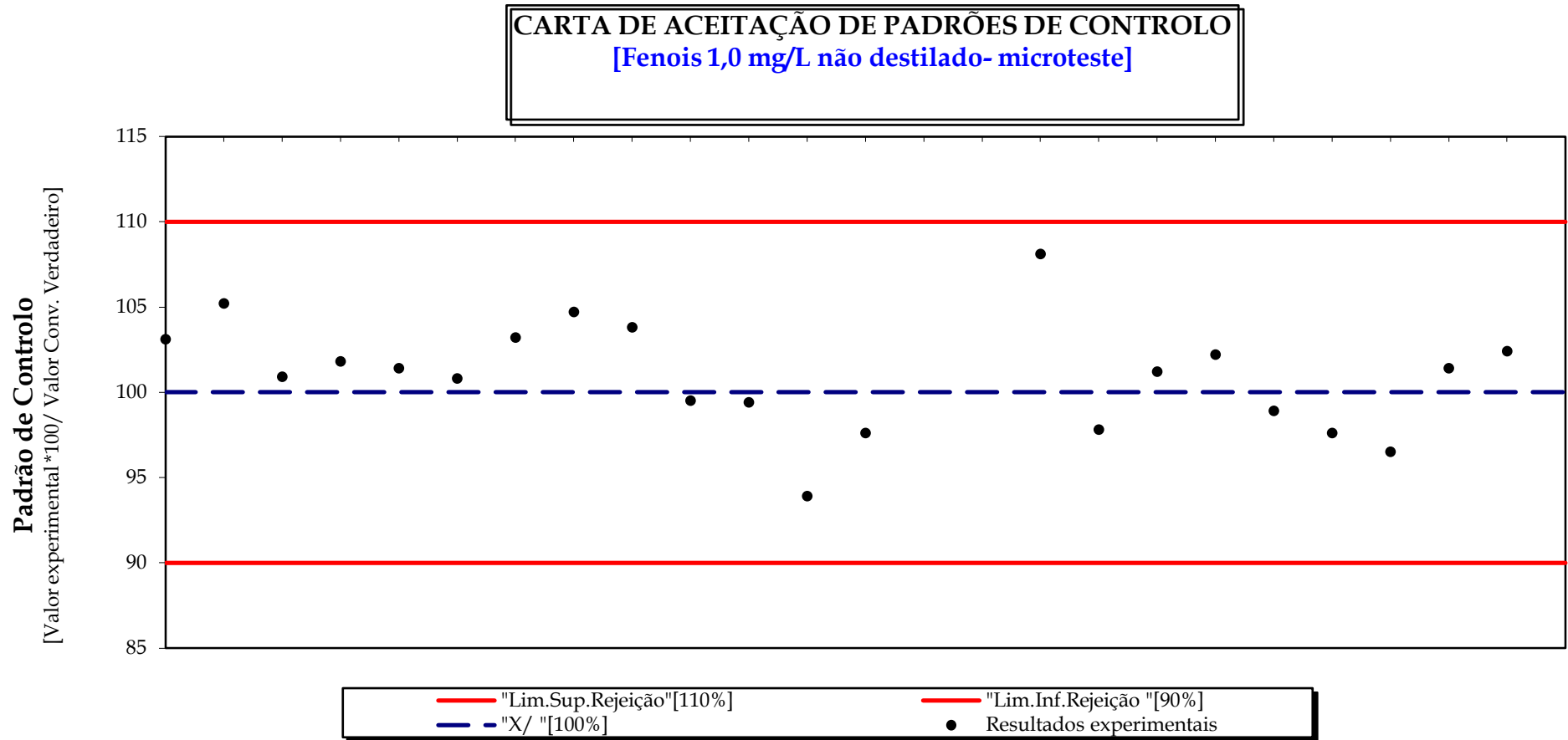
## 10. Anexos

### Anexo A. Cartas de Aceitação do Padrão de 1 mg/L destilado (determinação de fenóis)



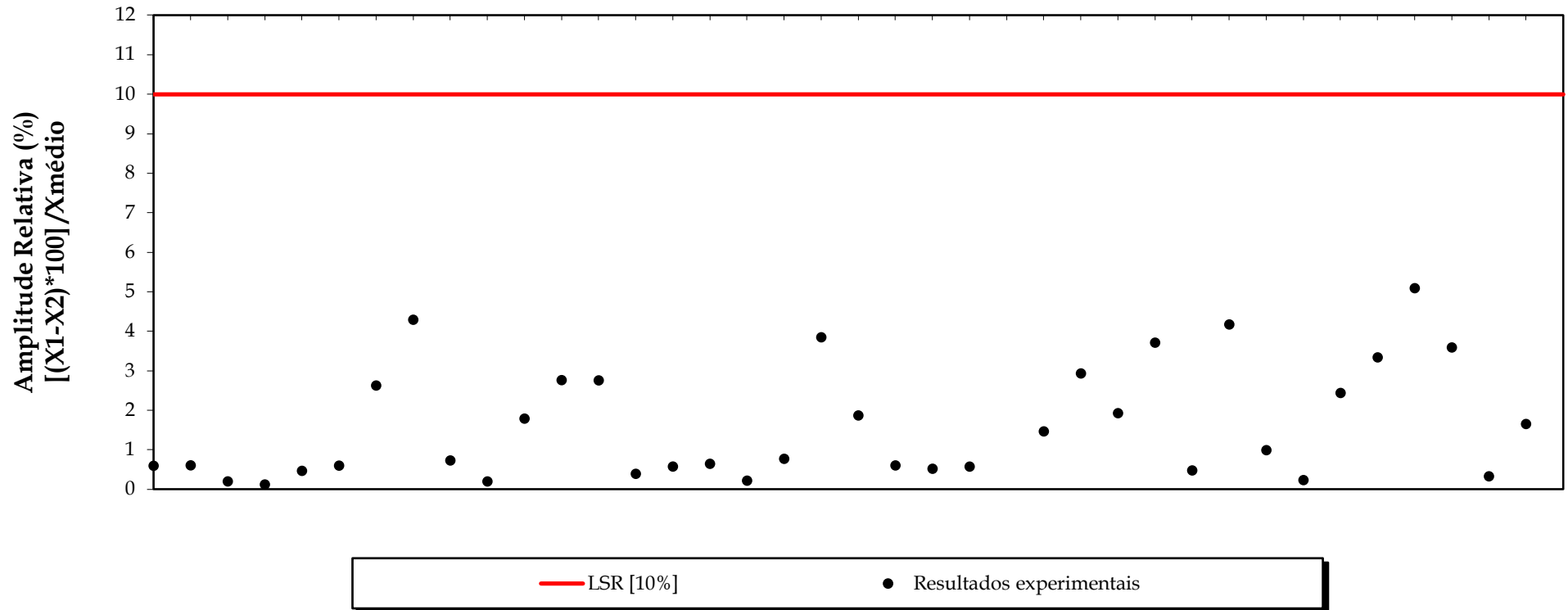


Anexo B. Cartas de Aceitação do Padrão de 1 mg/L não destilado (determinação de fenóis)



Anexo C. Cartas de Aceitação de Duplicados (determinação de fenóis)

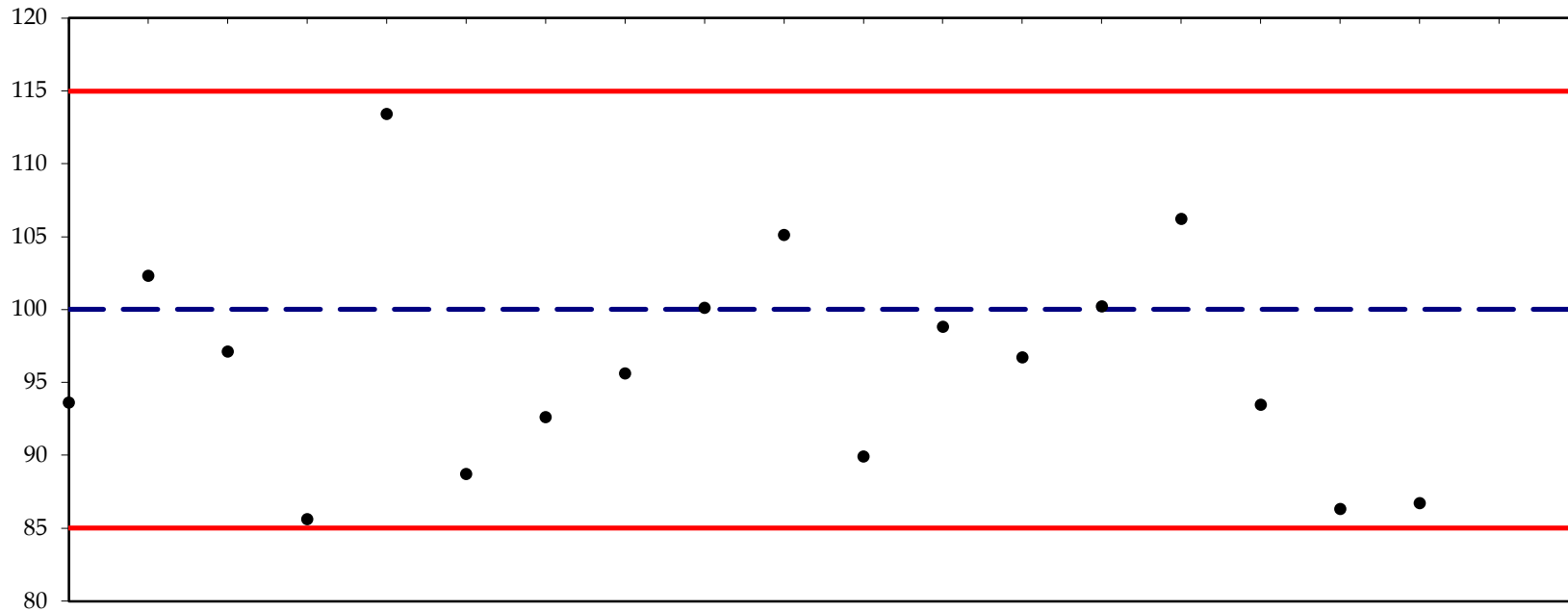
CARTA DE ACEITAÇÃO DE DUPLICADOS DE AMOSTRAS  
[Fenois - microteste]



Anexo D. Cartas de Aceitação de Taxas de Recuperação (determinação de fenóis)

CARTA DE ACEITAÇÃO DE INDIVDUOS  
TAXAS DE RECUPERAÇÃO  
[Fenois - microteste]

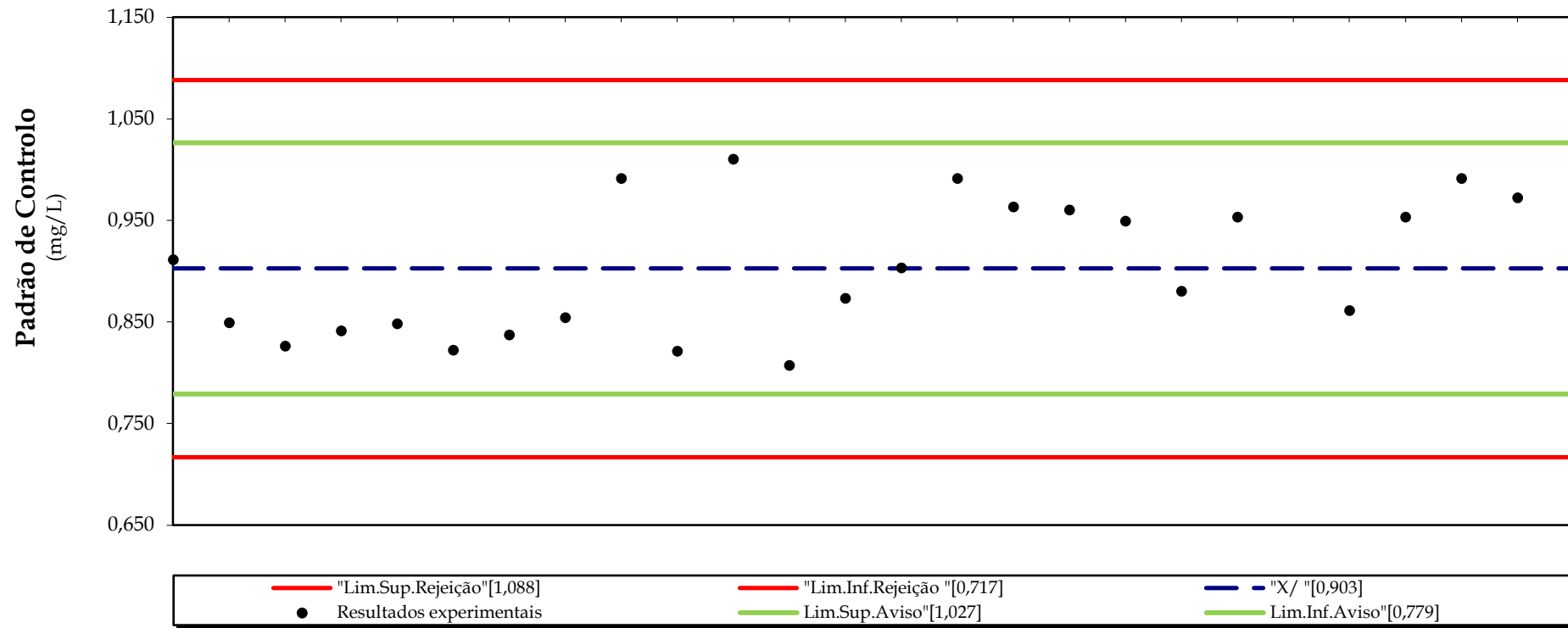
Taxa de Recuperação  
[(conc. amostra fortificada - conc. amostra real)/conc.  
padrão adicionado]\*100



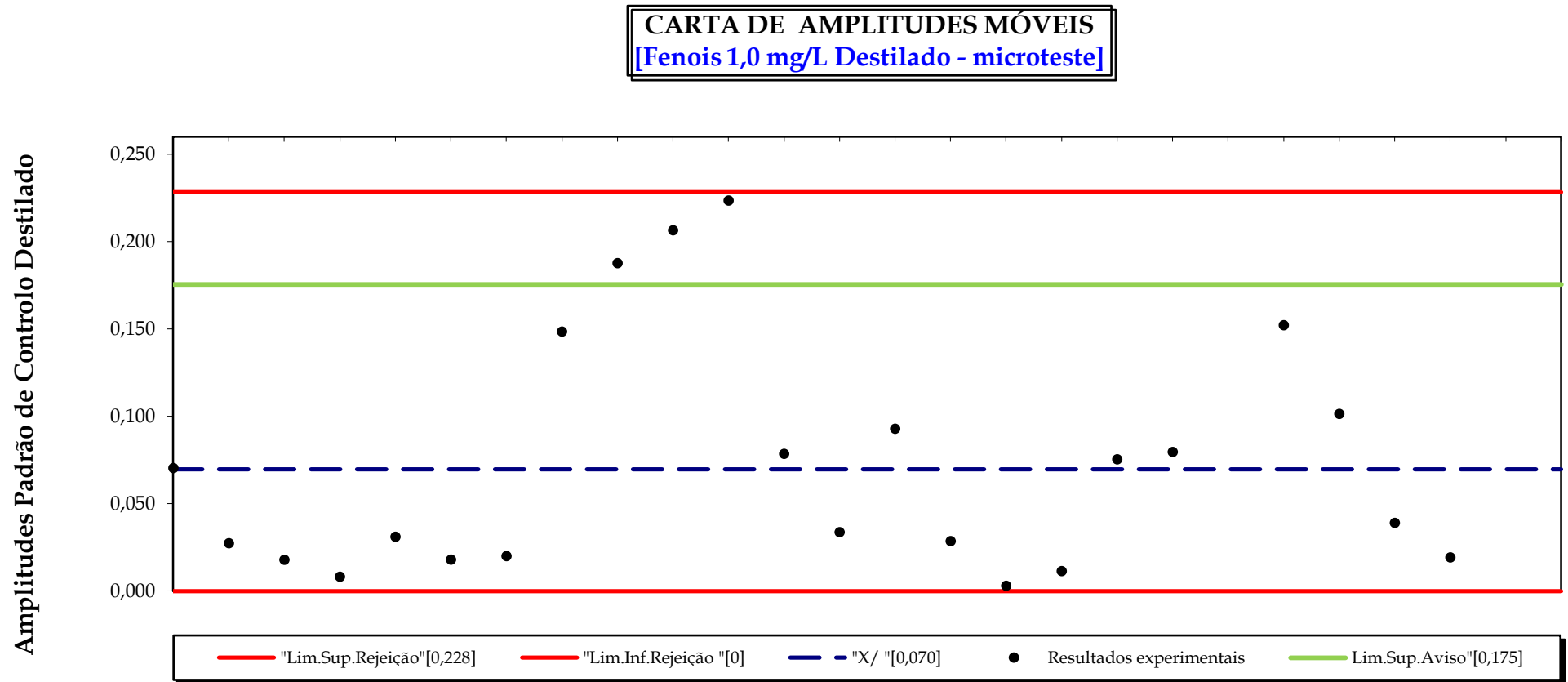
— "Lim.Sup.Rejeição"[115%]      — "Lim.Inf.Rejeição "[85%]  
- - - "X/ "[100%]      ● Resultados experimentais

Anexo E. Carta de Controle do padrão de 1mg/L destilado (determinação de fenóis)

CARTA DE CONTROLO  
[Fenóis 1,0 mg/L Destilado - microteste]

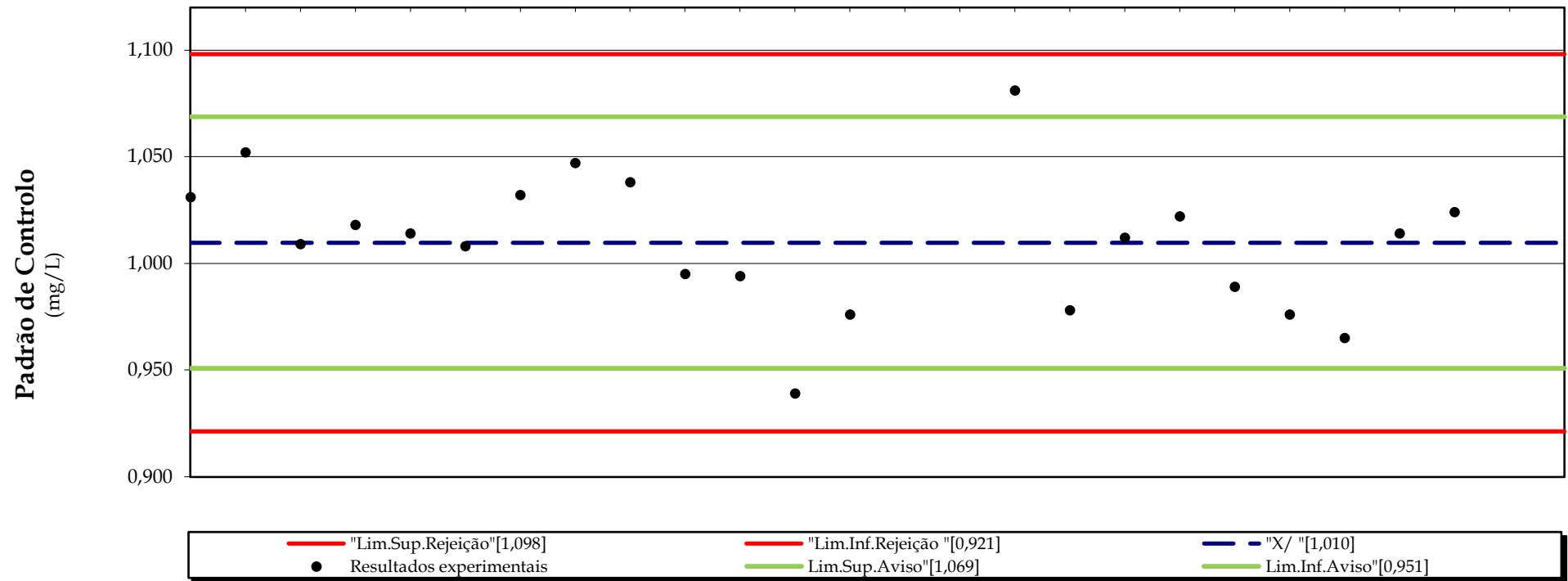


Anexo F. Carta de Controlo das amplitudes móveis do padrão de 1mg/L destilado (determinação de fenóis)



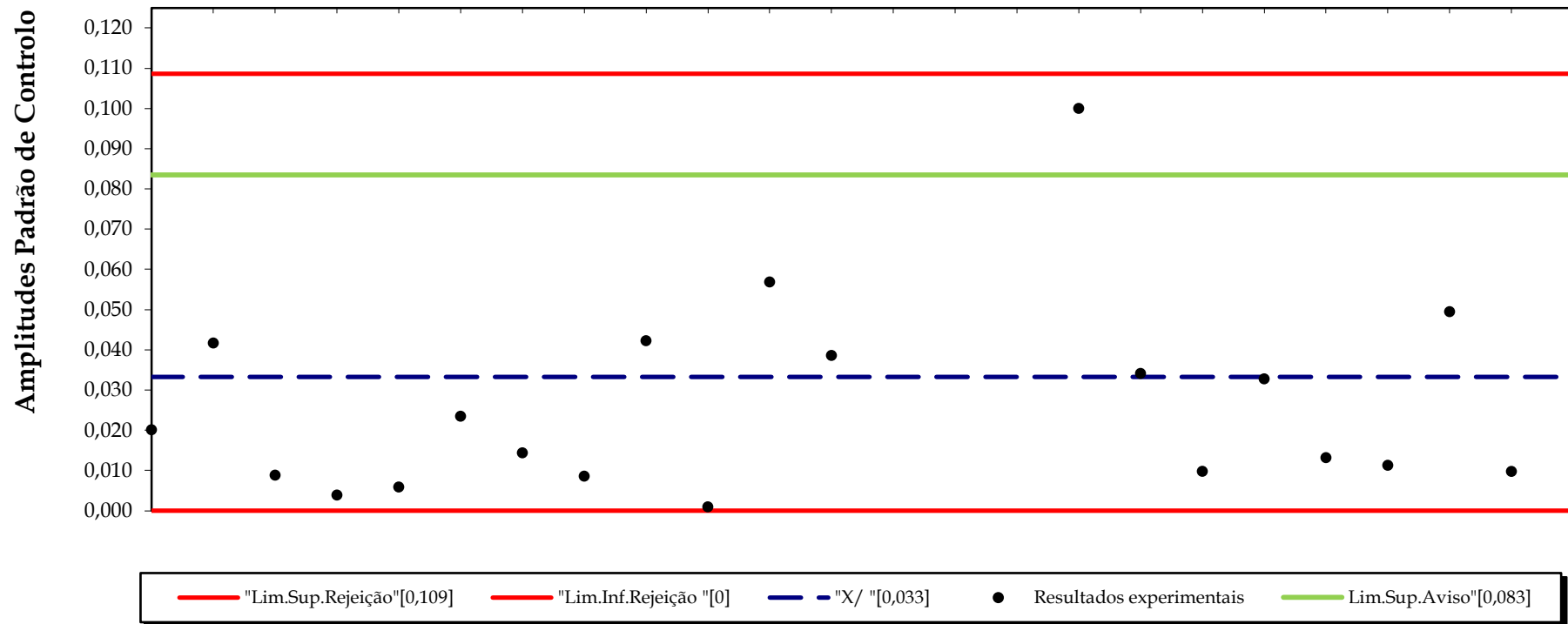
Anexo G. Carta de Controle do padrão de 1mg/L não destilado (determinação de fenóis)

CARTA DE CONTROLO  
[Fenois 1,0 mg/L - microteste]



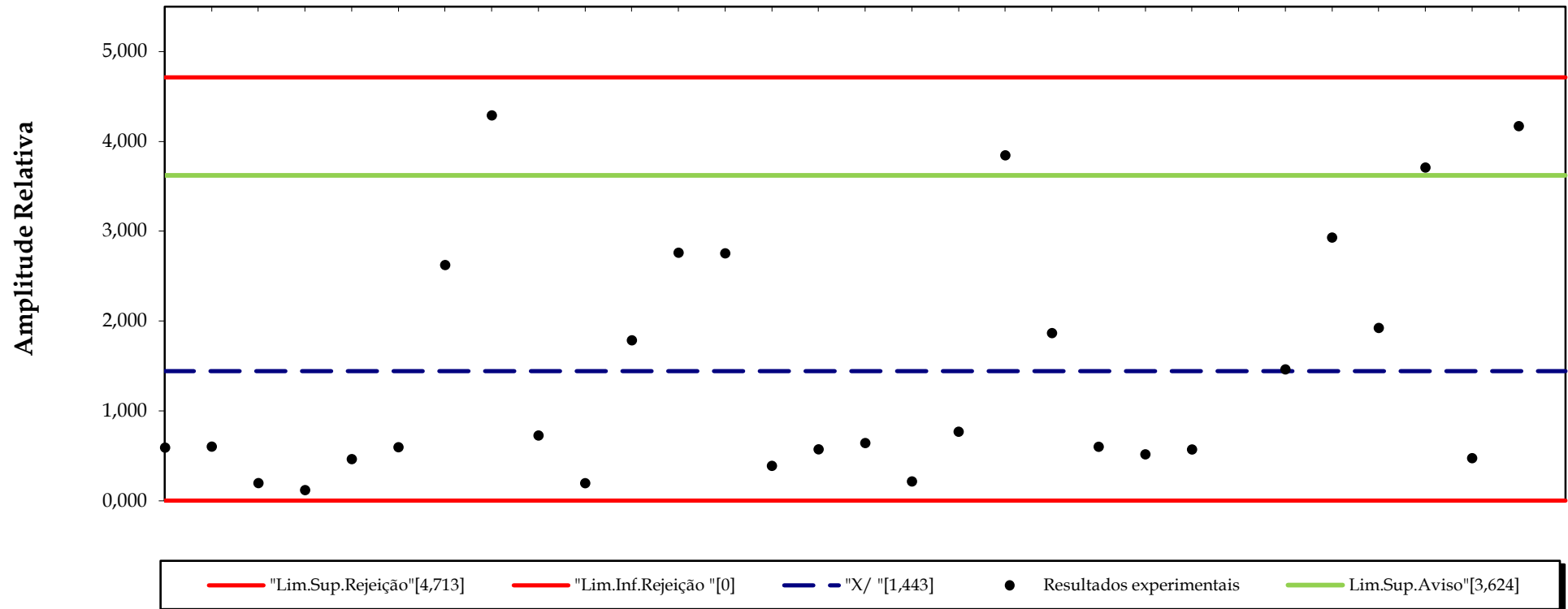
Anexo H. Carta de Controlo das amplitudes móveis do padrão de 1mg/L não destilado (determinação de fenóis)

CARTA DE AMPLITUDES MÓVEIS  
[Fenois 1,0 mg/L - microteste]



Anexo I. Carta de Controlo de duplicados (determinação de fenóis)

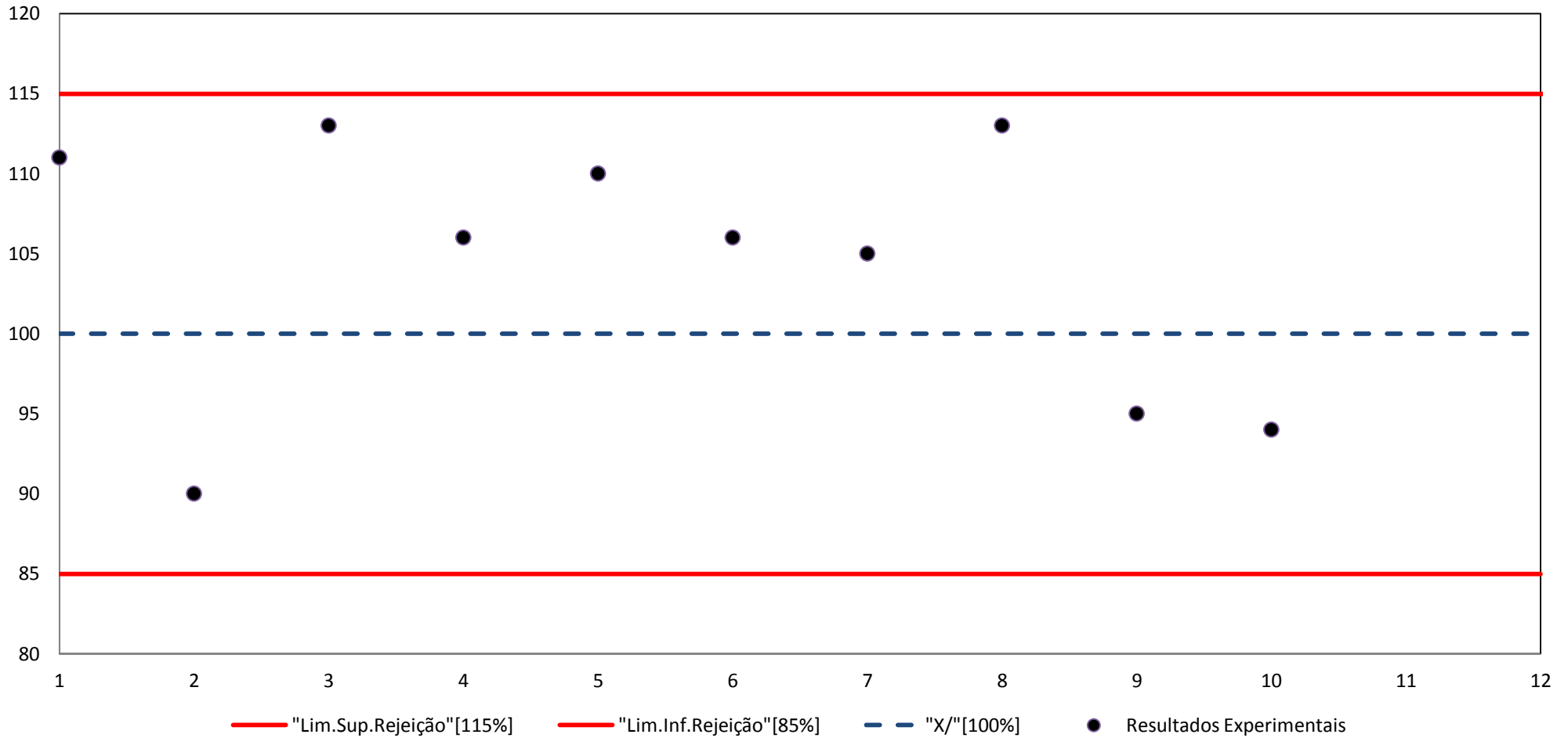
CARTA DE CONTROLO DUPLICADOS  
[Fenois - microteste]





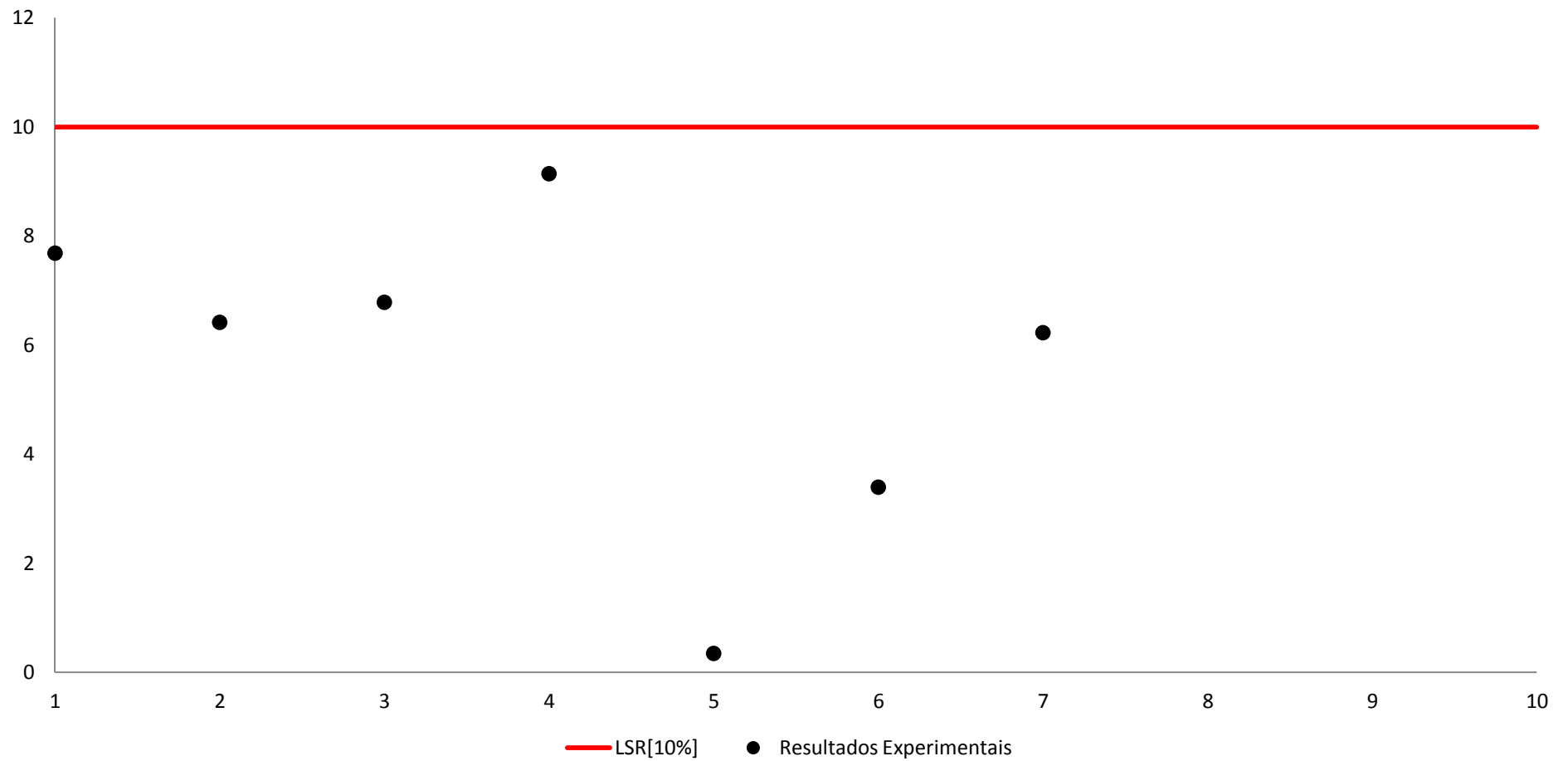
Anexo J. Carta de Aceitação do Padrão de 10 mg/L (determinação de O&G)

CARTA DE ACEITAÇÃO DO PADRÃO 10 mg/L  
O&G



Anexo K. Carta de Aceitação de Duplicados (determinação de O&G)

Carta de Aceitação de Duplicados  
O&G



## **Anexo L. Sugestão de Procedimento para a determinação de Fenóis em águas Residuais**

### **1. Objetivo**

O presente documento destina-se à determinação de fenóis e fenóis orto e meta substituídos, através do método colorimétrico da 4-nitroanilina ( $C_6H_6N_2O_2$ ) em condições ideais de pH.

Baseia-se na capacidade dos destilados fenólicos reagirem com a 4-nitroanilina formando um complexo de cor (desde amarela a laranja avermelhado) que pode ser medido num espectrofotómetro a um comprimento de onda de 478 nm.

### **2. Âmbito**

Este método aplica-se a águas residuais domésticas ou industriais e a efluentes tratados, cuja concentração de fenóis é inferior a 50 mg/L.

### **3. Referências**

*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> Edition, 5530 C (Direct Photometric Method).*

### **4. Siglas, Abreviaturas e Definições**

PTFE – teflon (Politetrafluoretileno)

HCL – ácido clorídrico

KI – iodeto de potássio

FeSO<sub>4</sub> – Sulfato de ferro

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

CHCL<sub>3</sub> – clorofórmio

NaOH – hidróxido de sódio

### **5. Equipamento**

- a. Termostato
- b. Espectrofotómetro (Dr 3900, Hach Lange)
- c. Prensa (apertar tubos de destilação)

### 6. Material

- a. Balões volumétricos de vidro, de 100 mL;
- b. Balão de 50 mL;
- c. Balões de 25 mL;
- d. Pipetas volumétricas;
- e. Pipetador automático;
- f. Micropipeta de 1 mL;
- g. Tubo Micro Dist (tubos de Micro destilação)
- h. Micro Teste LCK 345;

### 7. Reagentes

- a. Ácido clorídrico concentrado (HCL)
- b. Fenol comercial (sólido)
- c. Solução de fenol de 1000 mg/L – pesar 100 mg de fenol comercial num vidro de relógio, passar para uma balão de 100 mL, lavar vidro de relógio, diluir os cristais de fenol em água, encher balão até perfazer a marca de 100 mL (solução com validade de 28 dias).
- d. Reagentes integrantes do Micro teste LCK 345.

### 8. Amostragem, Conservação e Armazenamento da Amostra

- a. O recipiente de recolha deve ser de vidro e lavado com sabão e desinfetante e enxaguado em água. A quantidade de amostra recolhida depende se a amostra se destina apenas à determinação de fenóis (50 mL) ou se tem como objetivo outras determinações.
- b. As tampas das garrafas devem ser de PTFE e devem ser limpas como as garrafas.
- c. As garrafas devem ser cheias até à borda (no caso em que a amostra se destina apenas à determinação de fenóis)
- d. Se a análise se proceder duas horas após a amostragem, as amostras devem ser acidificadas para pH = 4 ou mais baixo, com HCL concentrado e refrigeradas a 4°C ou menos (fenóis sujeitos a oxidação química e biológica).
- e. O tempo máximo entre a colheita e a análise não deve exceder os 28 dias.

### 9. Interferências

As interferências mais comuns são as bactérias decompositoras de fenol e as substâncias redox e alcalinas, que são eliminadas por acidificação.

No entanto, algumas águas residuais muito contaminadas requerem técnicas especializadas para a eliminação de interferentes e obtenção de recuperações quantitativas.

- a. Agentes oxidantes, como cloretos e aqueles detetados por libertação de iodetos na acidificação na presença de iodeto de potássio (KI) – removidos imediatamente após a recolha através da adição de sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) - se não forem removidos irão oxidar parcialmente os fenóis.
- b. Compostos de enxofre – removidos por acidificação para pH 4,0 com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (fosfato de hidrogénio) e breve arejamento (elimina a interferência de sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ )).
- c. Óleos e alcatrão – removidos por extração alcalina através de ajuste do pH para 12 ou 12,5 com “pellets” de NaOH (hidróxido de sódio). A extração é realizada com 50 mL de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). A camada de gordura deve ser descartada e o excesso de  $\text{CHCl}_3$  deve ser removido da fase aquosa por aquecimento em banho-maria antes da destilação.

### 10. Procedimento

- a. Preparação da amostra
  - i. Aquecer o termostato a  $130^\circ\text{C}$ .
  - ii. Acidificar amostra se ainda não acidificada (ver 8 d.)
  - iii. Remoção de outros interferentes se necessário
  - iv. Destilação – montar tubo Micro Dist (colocação de membrana e cápsula), verter 6 mL de amostra para o recipiente de amostra do tubo Micro Dist, prensar imediatamente o recipiente da amostra com o restante tubo na prensa. Levar a destilar no termostato a  $130^\circ\text{C}$  durante 90 min. Efetuar paralelamente uma destilação ao padrão de controlo (1 mg/L) como forma de controlo.
- b. Preparação da reta de calibração
  - i. Preparar solução- intermédia de 50 mg/L de Fenol (pipetar 2,5 mL de solução 1000 mg/L de fenol (ver 7 c.) para uma balão de 50 mL e encher balão até à marca)
  - ii. Preparar uma série de padrões com pipeta volumétrica (pipetar 0,2; 1; 2; 3 e 4 mL de solução intermédia para balões de 100 mL e encher até à marca, o que corresponde respetivamente às concentrações de 0,1; 0,5; 1; 1,5 e 2 mg/L de fenol)
  - iii. Pipetar 2 mL de cada padrão para uma célula de leitura do LCK 345 (7 d.) e adicionar 0,2 mL do reagente A. Fechar a célula e agitar vigorosamente. Ao

fim de dois minutos adicionar 0,2 mL do reagente B, fechar a célula e agitar vigorosamente. Passados dois minutos ler as absorvências a 478 nm e traçar a reta de calibração expressa em mg/L de fenóis em função das absorvências lidas. Efetuar paralelamente um ensaio em Branco como referência de controlo, utilizando 2 mL de água ultrapura.

c. Determinação dos valores das amostras

- i. Imediatamente após os 90 minutos da destilação, retirar o tubo do termostato, remover o recipiente da amostra, virar o tubo ao contrário e esperar que arrefeça durante 10 minutos (operação que obriga o uso de luvas termicamente resistentes)
- ii. De seguida rodar e virar o tubo de forma a recolher, na solução resultante, todas as gotas que ficaram agarradas às paredes deste e partir o tubo no local apropriado.
- iii. Encher o tubo com água ultrapura até perfazer a marca dos 6 mL.
- iv. Pipetar 2 mL de cada amostra destilada para uma célula de leitura do LCK 345 (7 d.) e adicionar 0,2 mL do reagente A. Fechar a célula e agitar vigorosamente. Ao fim de dois minutos adicionar 0,2 mL do reagente B, fechar a célula e agitar vigorosamente. Passados dois minutos ler as absorvências a 478 nm. Efetuar paralelamente uma leitura ao padrão de controlo destilado e ao padrão de controlo não destilado.

### 11. Cálculos e expressão dos resultados

- a. Determinação da percentagem extração usando o padrão destilado e não destilado (esta deve ser superior a 80%):

$$\% \text{ de extração} = \frac{\text{padrão destilado}}{\text{padrão não destilado}} * 100$$

- b. Determinação do valor real da amostra:

$$\text{Amostra real} = \text{valor lido} * \frac{\text{valor do padrão não destilado}}{\text{valor do padrão destilado}}$$

### 12. Documentos a utilizar

Cadernos laboratoriais, onde serão registados:

- a. Data da colheita
- b. Data da análise

- c. Identificação da amostra
- d. Valor do Branco
- e. Valor do padrão não destilado
- f. Valor do padrão destilado
- g. Resultado da concentração de fenóis

### **13. Modo de controlo e Registo de Atividade**

- a. Controlo Interno
  - i. Retas de Calibração
  - ii. Ensaios de Recuperação
  - iii. Duplicados de Ensaios de Recuperação
  - iv. Brancos
  - v. Duplicados da amostra
  - vi. Padrão de Controlo Não Destilado (1 mg/L)
  - vii. Padrão de Controlo Destilado (L.Q.: 1 mg/L)
- b. Controlo externo
  - i. Ensaios Interlaboratoriais de Aptidão.

## Anexo M. Procedimento da Micro Destilação

# Determination of the Phenol Index

Distillation of water, sludge, and soil samples  
using Micro Dist and determination of phenol  
using LCK345 cuvette tests

**Application APP-PHM-0009**

EN

### General

The application below describes the distillation of samples (water, waste water, soil) containing phenol using the MicroDist system and subsequent measurement of the phenol content using the cuvette test LCK345.

Distillation is suitable for samples containing up to 50 mg of phenol.

The application is an alternative to the method outlined in DIN 38409 H16.

### Material

- MDI001 Micro Dist Thermoblock, complete starter set plus
- LCK345 Cuvette test for Phenol

or

- LTV082.99.51002 Thermostat LT200, 2 black blocks
- LZT144 8 adapters for 20-mm bores
- A17117 Micro Dist tubes (to be filled by the user)
- A17070 MicroDist Accessory Kit incl. Cap press
- LCK345 Phenol cuvette test

### Chemicals:

pH adjustment: 1 M NaOH  
10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Disposal information

Waste disposal must be carried out in compliance with regional and national regulations.



DOC042.52.00820\_ Edition 02/2012.2A



## Determination process

### General

- 6-ml liquid sample or a solid sample of between 0,5 g and 1,0 g (sludge, soil) is added to the sample tubes. For solid samples, the tubes should contain 5 mL of distilled water. The sample may contain up to 50 mg of phenol.

- In order to complete the determination process using cuvette test LCK345, samples with a high content must be diluted after distillation to bring them into the measurement range for the cuvette test (max 5 mg/l).

### Sample preparation

Adjust the sample pH to approximately pH 4 with 1 M NaOH or 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Micro Dist work process

#### Prior to distillation

1. Switch on the thermostat and preheat to 130°C.

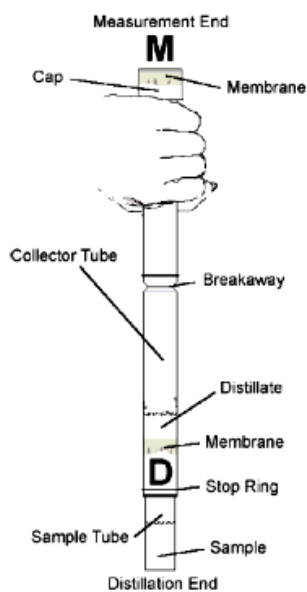


Figure 1

2. Place a **Micro Dist (MD)** collector tube (Figure 1) in a suitable holder with the **D** end facing downward.
3. Seal the **measurement end (M)** end of the MD tube using a Teflon membrane and a cap.



Figure 2



Figure 3

4. Add a **6,0-ml** sample/**0,5 – 1,0-g** soil sample plus **5 ml** of distilled water to the sample tube (Figure 2). Add a suitable standard to a tube as a sample and process it simultaneously.
5. Immediately afterward, insert the sample container into the collector container and seal with the press (Figure 3).
6. Insert the MD tube in the pre-heated thermostat (130°C) (warning: wear heat-resistant protective gloves) and distill for **90 minutes**.

## After distillation (90 minutes)

1. Remove the MD tube from the thermostat after 90 minutes (wear protective gloves) and **immediately** separate the sample tube from the collector tube.
2. Discard the sample tube and dispose of the content correctly (the content is acid).
3. Place the collector tube in a suitable holder with the **M** end facing downward and allow to cool (10 minutes).



Figure 4

4. Collect the distillate by tilting and rotating the tube.

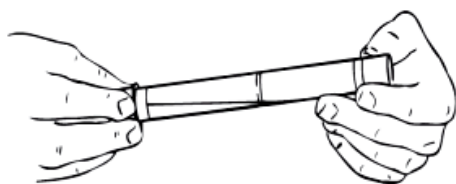


Figure 5

5. Position the collector tube with the **M** end facing downward and break off the **D** end.

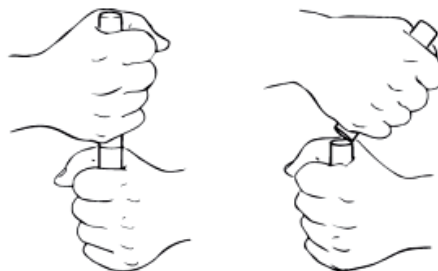


Figure 6

6. Top up the distillate to **6 ml** with distilled water (if necessary).
7. Insert the distillate for measurement using LCK345 (refer to the work instructions for the LCK345 for the work process).
8. Determine extraction using the measured standard (should be > 80%). Factor in the extraction rate for subsequent measurements.

### Calculation:

$$\text{Sample result} = \text{result read off} \times \frac{\text{standard concentration (target)}}{\text{measured standard concentration}}$$

The measurement results must be subjected to plausibility checks (dilute and/or spike the sample).

The Micro Dist manual provides further details.

## Trouble shooting – Membrane caking

When solid samples or sludges are distilled, foam comes up through the membrane, or scum cakes over the underside of the membrane causing it to be pushed up. This occurs when the sample has a lot of organics in it such as grease or oils. The scum or foam is organic surfactants which wet the hydrophobic membrane. This causes it to lose its hydrophobicity and thus not function properly. The placement of the membranes on all collector

tubes is elevated such that the matrix foam normally will not come into contact with the membrane. Be careful of scummy organic material caking the membrane or actually oozing through the membrane as this causes pressure to build up in the sample tube. The pressure is not large but it is sufficient to cause spattering of the hot sample when the sample tube is removed. In some cases the distillation membrane may pop out of the ring.

## Running Solid Samples with Micro Dist

The Micro Dist is capable of handling many different kinds of solid samples from sands to sludges. As a general guideline, if the sample is high in organic content use only 0,5 g or less sample. If the sample is low in organic content, one can use up to 1 g of sample. Experiment with samples to determine the best weight of sample to add for each matrix type. The sample will be diluted with DI water (5 to 6 ml) per the MicroDist manual.

Calculating the amount of sample in mg/kg after analysis:  
 Multiply the determined concentration in mg/l by the volume in the tube (in ml, normally 6 ml) and divide then with 1000 (conversion l/ml) to get the amount of analyte in mg.  
 Divide the content of analyte in mg by the weight of original sample (in g) and multiply then with 1000 (conversion g/kg) to get the result as mg analyte / kg sample.

If foaming or caking of the membrane continues to be a problem even with reduced sample weights of 0,5 g, try the following:

- Add activated charcoal so it covers the surface of the solid and then fill the remaining void space with glass wool. When trying this procedure it would be recommended that 4-5 ml of water be used versus 6 ml.
- For soil or organic samples containing cyanide, Biobeads™, manufactured by BIO-RAD, part number SM-2, have proven effective in laboratories.
- Test a known standard with one of these procedures and a spiked sample of the foaming or caking matrix to conclude whether these solutions will work.

## **Anexo N. Sugestão de Procedimento para a determinação de O&G**

### **1. Objetivo**

O presente documento destina-se à determinação de óleos e gorduras por extração de todas as substâncias solúveis em n-hexano, após acidificação da amostra, à qual se segue uma pesagem. Baseia-se na capacidade do n-hexano extrair substâncias com características semelhantes. A partir do volume inicial da amostra e do peso de resíduo obtido é determinada a concentração de óleos e gorduras. Este método inclui uma técnica de recuperação e reciclagem do solvente.

### **2. Âmbito**

Este método aplica-se a águas residuais domésticas ou industriais e a efluentes tratados, cuja concentração de óleos e gorduras é superior a 10 mg/L e cujos compostos possuem um ponto de ebulição superior a 85°C.

### **3. Referências**

*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> Edition, 5520 B (Liquid-Liquid, Partition - Gravimetric Method)*

### **4. Siglas, Abreviaturas e Definições**

O&G - Óleos e Gorduras

PTFE – teflon (Politetrafluoretileno)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ácido sulfúrico

O&G – Óleos e Gorduras

### **5. Equipamento**

- a. Sistema de Destilação
- b. Balança Analítica

### **6. Material**

- a. Ampolas de separação de 2L com torneira em TFE;
- b. Balão de destilação de 1L com rolha esmerilada;
- c. Balões de vidro, de fundo redondo, de 250 mL;
- d. Pipetas volumétricas de 30 mL;
- e. Pipetador automático;
- f. Micropipeta de 20 µL;
- g. Funil de vidro;

- h. Papel de filtro de 11 cm de diâmetro (ou maior) separador de fases (Macherey – Nagel 676 wa);
- i. Exsicador;
- j. Recipiente para resíduos (recolha do solvente recuperado)
- k. Recipiente (garrafa) para armazenar solvente recuperado;
- l. Vidro de relógio.

### 7. Reagentes

- a. Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ )
- b. N-hexano, 85% de pureza no mínimo, 99% de isómeros  $C_6$  saturados, com menos de 1 mg/L de resíduos, destilado se necessário (não utilizar nenhum tubo ou utensílio de plástico para transferir o solvente entre recipientes)
- c. Óleo Fula comercial
  - i. Padrão de 10 mg/L = pesar 10 mg de óleo Fula num vidro de relógio, verter para um balão de 1 L, lavar o vidro de relógio com solvente (juntar as soluções) e preencher o balão até à marca com água ultrapura.
  - ii. Padrão de 100 mg/L = pesar 100 mg de óleo Fula num vidro de relógio, verter para um balão de 1 L, lavar o vidro de relógio com solvente (juntar as soluções) e completar o balão até à marca com água ultrapura.

### 8. Amostragem, Conservação e Armazenamento da Amostra

- a. O recipiente de recolha deve ser de vidro âmbar (escuro), de 1L e deve ser lavado com sabão, enxaguado em água e passado pelo solvente ou esterilizado entre 200 a 250 °C durante uma hora.
- b. Os balões de vidro devem ser esterilizados a 250 °C e armazenados num exsicador até à análise.
- c. As tampas das garrafas devem ser de PTFE e devem ser limpas como as garrafas, no entanto a temperaturas mais baixas (entre 110 a 200°C).
- d. As garrafas não devem ser enchidas até à borda e não se deve dividir a amostra em laboratório.
- e. Se a concentração de O&G for superior a 1000 mg/L, devem ser recolhidas amostras de menor volume (250 mL). Amostras com concentrações perto de 100 mg/L, também devem ser recolhidas em menores volumes (500 mL).
- f. Se a análise se proceder duas horas após a amostragem, as amostras devem ser acidificadas para pH = 2 ou mais baixo, com  $H_2SO_4$  concentrado (por norma 5 mL num litro) e refrigeradas a 4°C.
- g. O tempo máximo entre a colheita e a análise não deve exceder os 7 dias.

### 9. Interferências

O n-hexano não é específico para O&G, ou seja, além destes extrai outras substâncias orgânicas. Tudo o que é extraído pelo solvente é considerado O&G.

São exemplos de interferentes, o enxofre, compostos aromáticos complexos, hidrocarbonetos derivados de cloro, azoto e certos corantes orgânicos.

Resíduos mais pesados de petróleo podem conter uma quantidade de materiais não extraíveis pelo solvente. A extração com n-hexano resulta numa perda de cadeias curtas de hidrocarbonetos e compostos aromáticos simples por volatilização. Uma parte significativa de destilados de petróleo da gasolina é perdida neste processo.

### 10. Procedimento

- a. Pesar o balão de fundo redondo e registar peso.
- b. Acidificar amostra se ainda não acidificada (ver 8 e.).
- c. Transferir um litro (ou menos, ver 8 d.) da amostra para a ampola de separação e lavar a garrafa de recolha duas vezes com solvente (juntar soluções).
- d. Adicionar 30 mL de solvente à solução.
- e. Agitar por dois minutos e deixar as camadas separarem-se.
- f. Verter a camada aquosa e uma pequena parte orgânica para a garrafa da amostra inicial (garrafa de recolha).
- g. Verter a camada orgânica para um funil, com o papel de filtro, para um balão de fundo redondo.
- h. Repetir passos de 10 b) a 10 f) três vezes e lavar ampola e funil com solvente na última extração.
- i. Destilar o solvente do balão em manta quente (85°C) e recolher o solvente num recipiente de resíduos, quando a condensação do solvente terminar, desligar o sistema de destilação (retirar vácuo e desligar manta) e deixar o balão arrefecer ainda ligado à coluna de destilação.
- j. De seguida armazenar o solvente recuperado em garrafa devidamente identificada, remover o balão, limpar a superfície (para remover a humidade) e arrefecer num exsiccador até obter um peso constante.
- k. Pesar balão mais resíduo.

### 11. Cálculos e expressão dos resultados

A concentração de O&G na amostra =  $\frac{W_r}{V_s}$  Em que;

- ✓  $W_r$  - é a diferença entre o peso total do balão mais o resíduo, e o peso do balão esterilizado, e
- ✓  $V_s$  - é o volume inicial da amostra.

### 12. Documentos a utilizar

Cadernos laboratoriais, onde serão registados:

- a. Data da colheita
- b. Data da análise
- c. Identificação da amostra
- d. Volume inicial da amostra
- e. Peso do balão esterilizado
- f. Peso final do balão mais resíduo
- g. Resultado da concentração de O&G

### 13. Modo de controlo e Registo de Atividade

- a. Controlo Interno
  - i. Ensaios de Recuperação
  - ii. Duplicados de Ensaios de Recuperação
  - iii. Brancos (pesagem dos balões esterilizados ao longo do tempo)
  - iv. Duplicados da amostra
  - v. Padrão de Controlo (100 mg/L)
  - vi. Padrão mais baixo (L.Q.: 10 mg/L)
- b. Controlo externo
  - i. Ensaios Interlaboratoriais de Aptidão