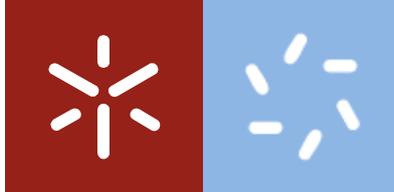


Universidade do Minho
Escola de Ciências

José Nuno da Cunha Gonçalves

**Desenvolvimento de um método
espectrofotométrico para a monitorização
do parâmetro cor de águas residuais**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

José Nuno da Cunha Gonçalves

**Desenvolvimento de um método
espectrofotométrico para a monitorização
do parâmetro cor de águas residuais**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização
e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do

Engenheiro Cláudio Costa

e da

Professora Doutora Ana Paula Bettencourt

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Declaração de integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Com o objetivo de minimizar o impacto ambiental da descarga de águas residuais no meio aquático, a União Europeia estabeleceu, como valor limite de emissão (VLE), para o parâmetro da cor, a cor da amostra ser “não visível na diluição de 1:20”^{1,2}

De modo a diminuir o impacto ambiental da indústria têxtil do Vale do Ave e para melhor cumprir com as exigências impostas pela legislação, a TRATAVE pensou em desenvolver um método alternativo de análise da cor de águas residuais que tivesse resultados em concordância com a legislação¹, já que implica análises visuais, as quais têm um cariz subjetivo.

Como a comparação visual tem um elevado caráter subjetivo, no estudo realizado por Andreia Torres³ foi desenvolvido uma metodologia baseada na construção de um espectro modelo, como método alternativo para a monitorização da cor de águas residuais. Este espectro foi construído e validado em matriz de água destilada.

Neste trabalho construiu-se um espectro modelo numa matriz de água residual, efluente final, tendo-se verificado que os resultados obtidos com esta metodologia e a metodologia de análise visual que tem por base a legislação são concordantes¹.

Assim conclui-se que uma metodologia onde se compara um espectro na zona do visível de uma amostra de água residual de saída da ETAR, com o espectro modelo construído numa matriz de água residual com visibilidade no limite da diluição de 1:20, pode ser utilizada como auxiliar para monitorização do parâmetro cor de uma amostra de saída destas ETAR. Esta determinação pode ser feita online, e os valores podem ser utilizados para determinar o impacto poluente no meio recetor, e para ajustes e otimizações dos recursos do processo de tratamento de eliminação de cor.

Palavras-chave: espectro modelo, VLE, efluente final, determinação da cor

Abstract

To minimize the environmental impact of wastewater discharge into the aquatic environment, the European Union has established, as an emission limit value (VLE), for the colour parameter, the colour of the sample to be "not visible at a dilution of 1:20"¹.

To reduce the environmental impact of the textile industry in Vale do Ave and to better comply with the requirements imposed by the legislation, TRATAVE thought of developing an alternative method of analysing the colour of wastewater that would have results in accordance with the legislation¹, which implies visual analyses, which have a subjective nature.

As the visual comparison is highly subjective, in the study carried out by Andreia Torres³ a methodology based on the construction of a model spectrum was developed as an alternative method for wastewater colour monitoring. This spectrum was constructed and validated in distilled water matrix.

In this work, a model spectrum was built in a matrix of wastewater, final effluent, having verified a result of 100% concordance between this methodology and the methodology of visual analysis based on legislation.

Thus, it can be concluded that a methodology which compares a spectrum in the visible zone of a sample of wastewater from the ETAR output with the model spectrum constructed in a matrix of wastewater with visibility at the limit of dilution of 1:20, can be used as an aid for monitoring the colour parameter of a sample of the wastewater treatment plant output. This determination can be made online, and the values can be used to determine the pollutant impact on the receiving environment, and for adjustments and optimisations of the colour elimination treatment process resources.

Keywords: model spectrum, VLE, final effluent, colour determination

Índice

Declaração de integridade.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice.....	vi
Índice de figuras.....	viii
Índice de tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas e siglas.....	xii
1. Introdução.....	1
1.1 Tratamento de águas residuais.....	1
1.2 A indústria têxtil.....	1
1.3. O Rio Ave, a empresa TRATAVE e o SIDVA.....	2
1.4 Funcionamento das ETAR.....	3
2. Estado de arte.....	5
2.1 Parâmetros usados na análise e monitorização da qualidade das águas residuais.....	5
2.2 Análise Visual da cor.....	7
2.3 Método baseado no espectro modelo.....	8
3. Materiais e Métodos.....	13
3.1 Materiais e equipamento.....	13
3.2 Reagentes.....	13
3.3 Procedimento experimental.....	14
3.3.1 Preparação das soluções <i>stock</i> dos corantes.....	14
3.3.2 Soluções de corante no limite do não visível.....	14
3.3.3 Soluções de corante 20 vezes concentradas.....	15
3.4 Determinação de cor pelo método de análise visual.....	15
3.5 Traçado dos espectros de absorção no visível das soluções de corantes.....	16
3.6 Remoção dos interferentes.....	16
3.6.1 Análise da cor das amostras de efluentes de ETAR.....	16
3.6.2 Ozonização.....	16
3.6.3 Determinação de CQO e Nitratos.....	17
4. Resultados e discussão.....	19
4.1. Definição do espectro modelo – Validação do conceito.....	19
4.2 Estudo dos Interferentes.....	22
4.2.1 Carência Química de Oxigénio e nitratos.....	28
4.3 Determinação do espectro de interferentes sem recurso à ozonização.....	31
4.3.1 Definição do espectro modelo tendo em conta as interferentes.....	33

4.4. Comparação entre os métodos: espectro modelo e análise visual.....	36
5. Conclusão	39
6. Bibliografia	41
7. Anexos	43
7.1. Espectros de efluente final das ETAR de Agra e Serzedelo, traçados na zona do UV e visível antes e depois de submetidos a tratamento com ozono.....	43
7.2. Espectros de interferentes e espectro da cor de efluentes finais da ETAR de Rabada de setembro de 2020 a janeiro de 2021.....	50
7.3. Espectros de efluentes finais da ETAR de Rabada recolhidos entre setembro de 2020 a janeiro de 2021.....	53

Índice de figuras

Figura 1: Mapa do SIDVA ¹³	3
Figura 2: Fotografia da ETAR de Rabada ¹³	4
Figura 3: Espectro modelo elaborado por Andreia Torres (a preto) e o respetivo intervalo de confiança delimitado pelas curvas a vermelho ³	8
Figura 4: Espectro “modelo” (a preto), limite superior do intervalo de confiança do espectro modelo (a vermelho) e espectros de absorção de águas tratadas na ETAR de Rabada, cuja cor é classificada como não visível, pelo método visual quando diluída 20 vezes (coloridos) ³	9
Figura 5: Espectro de absorção de substâncias dissolvidas e não dissolvidas numa água residual, a azul e espectro de absorção apenas de substâncias dissolvidas numa água residual, a vermelho ¹⁸	10
Figura 6 Análise visual da cor das diluições dos corantes, utilizando tubos de Nessler. À direita, tubo de Nessler com a solução de corante e à esquerda um tubo de Nessler contém água destilada.....	15
Figura 7: Sistema usado na ozonização das amostras de efluente final das diferentes ETARs, durante 1 min; Na esquerda uma amostra de água antes da ozonização e à direita uma amostra de água após a ozonização.....	17
Figura 8: Espectros de absorção no visível das soluções de cada um dos corantes no limite do não visível, na diluição 1:20.....	20
Figura 9: Espectros de absorção no visível das soluções de cada um dos corantes no limite do não visível, na diluição 1:20, que formam o espectro modelo.....	21
Figura 10: Espectro modelo construído neste trabalho e respetivos limites de confiança e espectro modelo construído no trabalho elaborado por Andreia Torres ³ e respetivos intervalos de confiança.	22
Figura 11: Espectro modelo obtido utilizando soluções de corante preparadas em água destilada, e espectros de absorção de dois efluentes finais da ETAR de Lordelo e um efluente final da ETAR de Rabada, de cor não visível na diluição 1:20.....	23
Figura 12: Espectros traçados na zona do visível de efluente final da ETAR de Rabada do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.....	25
Figura 13: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Rabada do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.....	26
Figura 14: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.....	27
Figura 15: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.....	28
Figura 16: Diferença de absorvância (obtida a 250 nm) antes e após a ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs à exceção de Lordelo em função dos respetivos valores de CQO.....	29
Figura 17: Absorvância antes da ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs a 250 nm em função dos respetivos valores de CQO.....	30
Figura 18: Absorvância antes da ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs a 200 nm em função dos respetivos valores de CQO.....	31
Figura 19: Espectro modelo preparado em efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de novembro.....	32
Figura 20: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 17 de novembro.....	33

Figura 21: Média de 8 dos espectros modelo 1:20 e o correspondente intervalo de confiança construídos utilizando soluções de corante e efluente final da ETAR de Rabada obtidos em dias diferentes.	34
Figura 22: Espectro modelo 1:20 preparado em efluente final de Rabada e o respetivo intervalo de confiança, e espectro de interferentes obtido pelo método da ozonização adicionado ao espectro modelo 1:20 preparado em água destilada.....	35
Figura 23: Espectro de interferências obtido com recurso a ozonização e espectro obtido com recurso a espetrometria de efluentes de Rabada do mês de dezembro de 2020.....	35
Figura 24: Espectros de efluentes finais não visíveis das diferentes ETAR recolhidas ao longo de 2020.	36
Figura 25: Espectro de efluente final da ETAR de Lordelo visível por análise visual.	37
Figura A1: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Rabada do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	43
Figura A2: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Rabada do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	43
Figura A3: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	44
Figura A4: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	44
Figura A5: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	45
Figura A6: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	45
Figura A7: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	46
Figura A8: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	46
Figura A9: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	47
Figura A10: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	47
Figura A11: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	47
Figura A12: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	48
Figura A13: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	48
Figura A14: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	48
Figura A15: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	49
Figura A16: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	49

Figura A17: Espetros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 10/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	49
Figura A18: Espetros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 10/12/19 antes e após o tratamento com ozono.	50
Figura A19: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de setembro de 2020	50
Figura A20: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de novembro de 2020	51
Figura A21: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 2 de dezembro de 2020	51
Figura A22: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 4 de dezembro de 2020	51
Figura A23: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 19 de dezembro de 2020	52
Figura A24: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 20 de dezembro de 2020	52
Figura A25: Espetro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 18 de janeiro de 2021	52
Figura A26: Espetros modelo preparados em efluente final da ETAR de Rabada obtidos nos dias entre ..	53

Índice de tabelas

Tabela 1: Material utilizado na realização do trabalho	13
Tabela 2: Equipamento utilizado na realização do trabalho e respetiva resolução digital	13
Tabela 3: Reagentes usados na realização do trabalho e outras informações	13
Tabela 4: Concentrações e incertezas associadas das soluções <i>stock</i> de corantes da marca Dystar	14
Tabela 5: Concentrações das soluções utilizadas para a construção do espectro modelo 20 vezes concentradas	15
Tabela 6: Concentrações das soluções utilizadas para construção do espectro modelo	21
Tabela 7: Valores de CQO e de nitratos das águas de saída das diferentes ETARs em dias diferentes	29
Tabela 8: Concentrações das soluções utilizadas para construção do espectro modelo preparado em efluente final e respetivas incertezas.	32
Tabela 9: Comparação de resultados por análise visual e resultados pelo método do espectro modelo	38

Lista de abreviaturas e siglas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
TOC	Carbono orgânico total (do inglês <i>Total Organic Carbon</i>)
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CQO	Carência química de oxigénio
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (do francês <i>Commission International de l'Eclairage</i>)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EN	Norma Europeia (do inglês <i>European Norm</i>)
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional (do inglês <i>International Electrotechnical Commission</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês <i>International Organization for Standardization</i>)
NP	Norma portuguesa
SIDVA	Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave
TRATAVE	Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A.
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
VLE	Valor Limite de Emissão

1. Introdução

1.1 Tratamento de águas residuais

O tratamento de água residual é fulcral para uma boa saúde pública. É por isso que, em 2007, a invenção do saneamento foi considerada a maior e mais importante invenção médica dos últimos 166 anos pelo *British Medical Journal* ⁴. No entanto, conciliar a necessidade crescente da população mundial por água com a degradação de ecossistemas é um problema complexo, dependente de aspetos sociais, económicos e ambientais⁵.

Quando referimos água residual, considera-se qualquer sólido ou líquido transportado pela água, geralmente contaminada pelo uso humano. Podem ser provenientes de uma combinação de atividades como domésticas, industriais, agrícolas, escoamento superficial ou águas pluviais e qualquer influxo ou infiltração de esgoto⁶⁻⁸.

Podem ser divididas em vários grupos sendo que, atualmente, as águas residuais são classificadas como, domésticas, industriais e água pluvial^{7,9}.

Dentro do grupo das águas industriais, destaca-se da indústria têxtil. Estima-se que, globalmente esta indústria utiliza mais recursos hídricos que qualquer outra indústria, e produz efluentes altamente poluentes¹⁰.

1.2 A indústria têxtil

A indústria têxtil usa vários materiais como o algodão e outras fibras sintéticas que necessitam de uma grande disponibilidade de água, sendo assim, produtora de grande volume de efluentes de água residual. Esta água residual contém substâncias ácidas, alcalinas, corantes e pigmentos, peróxido de hidrogénio, surfactantes e agentes dispersantes¹⁰. Por outro lado, numa perspetiva mais positiva, o tratamento de águas residuais encontra-se em constante evolução, recentemente focado em micropoluentes que possam ter efeitos nocivos no sistema de águas ou em ecossistemas. No entanto, não é apenas em regiões mais carenciadas que a reutilização de água residual é importante, em áreas ricas em água como a Europa, é lucrativo utilizar efluentes de águas residuais, para fins industriais¹⁰, em vez de água natural.

Com a exigência crescente nos sistemas de tratamento de águas, o tratamento de águas residuais é cada vez mais monitorizado, cabendo às autoridades certificadas supervisionar e melhorar o tratamento de águas residuais, e estabelecer os critérios que devem ser cumpridos^{4,11}.

Estes critérios são mantidos pelas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) que têm um importante papel na reutilização de água residual e na diminuição da poluição de águas e sistemas hídricos¹².

1.3. O Rio Ave, a empresa TRATAVE e o SIDVA

O Rio Ave é extremamente importante para as regiões que o rodeiam, nasce a 1200 metros de altura, na serra da Cabreira, e recebe águas de vários rios e ribeiros, desde o Cabreiro, Caniçado e Falperra, aos rios Vizela, Selho, Pele, Pelhe e Este¹³.

A sua bacia hidrográfica, com cerca de 1400 quilómetros quadrados, abrange cerca de 14 concelhos, correspondendo a 700 mil pessoas. Em meados do século XIX, esta região sofreu um enorme crescimento populacional e industrial, sendo do setor têxtil um terço das 700 empresas atualmente situadas na região¹³. Devido a este crescimento, e à conseqüente sobrecarga do rio por descargas industriais e domésticas, as suas águas chegaram a ser classificadas pelas entidades responsáveis de impróprias para consumo e várias partes do rio como sem qualidade para a vida aquática¹³.

Para melhorar a qualidade da água foi criado o Sistema de despoluição do Vale do Ave (SIDVA). Composto por uma extensa rede de coletores, colocados ao longo do rio Ave, o SIDVA engloba as Estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Serzedelo I, de Serzedelo II, de Lordelo, de Rabada e de Agra, e os seus efluentes são maioritariamente industriais, sobretudo do setor têxtil, sendo os meios recetores dos efluentes o rio Selho, o Rio Ave e o Rio Vizela.

A TRATAVE - Tratamento de Águas Residuais do Ave, S.A é a entidade responsável por gerir e explorar, exclusivamente, por um período de 25 anos, o serviço público de drenagem, depuração e destino final das águas residuais industriais e domésticas, provenientes dos municípios de Guimarães, Vizela, Vila Nova de Famalicão, Santo Tirso e Trofa, centrando-se em manter o equilíbrio entre o desenvolvimento industrial e a qualidade ambiental do Vale do Ave. Atualmente, o rio Ave encontra-se num estado muito mais agradável, devido aos esforços do SIDVA e da TRATAVE, no combate à poluição¹³.

areia e ozonização; e por fim, o tratamento de lamas que consiste no espessamento, desidratação por centrifugação e estabilização química das lamas com cal¹³.

A TRATAVE possui um laboratório de controlo processual, controlo da qualidade das águas residuais industriais descarregadas no SIDVA, e controlo dos efluentes de saída das ETAR. Este laboratório situa-se na ETAR de Rabada, em Santo Tirso.

Este laboratório é responsável pelo controlo de qualidade e verificação de todos os processos do tratamento das águas residuais, desde a entrada dos efluentes à devolução das águas tratadas no meio hídrico. Este encontra-se totalmente equipado para a monitorização de todos os parâmetros previstos no “Contrato de Adesão e Ligação ao SIDVA” que as empresas desta região assinaram no ato de ligação ao sistema. O laboratório é também acreditado pela norma NP EN ISSO/IEC 17025 desde dezembro de 2004¹³.

Na **Figura 2**, pode ver-se uma fotografia de toda a instalação da ETAR de Rabada.



Figura 2: Fotografia da ETAR de Rabada¹³.

2. Estado de arte

2.1 Parâmetros usados na análise e monitorização da qualidade das águas residuais

As ETAR têm o dever de manter os critérios ambientais estabelecidos pelas autoridades certificadas e são responsáveis por monitorizar e melhorar o tratamento de águas residuais. Uma ferramenta importante para atingir este objetivo são os métodos instrumentais analíticos. Estes métodos são atualmente usados no dia-a-dia das ETARs, de modo a monitorizar a qualidade das águas e a eficácia do tratamento da instalação. Permitem medições rápidas, armazenamento de dados à distância, e a análise e quantificação dos vários parâmetros importantes no controlo da qualidade da água. A comissão europeia define os valores limite de emissão (VLE) para estes parâmetros^{16,17}.

São descritos abaixo os parâmetros monitorizados pela ETAR de Rabada.

Oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido é fundamental para a qualidade da água na medida em que, sem oxigénio dissolvido livre, cursos de água como lagos e rios tornam-se inabitáveis por organismos aeróbios, como peixes^{16,17}.

Carência bioquímica em oxigénio

A carência bioquímica em oxigénio (CBO) corresponde à determinação do oxigénio usado por microrganismos para consumir uma quantidade específica de matéria orgânica num determinado espaço de tempo. Este parâmetro é utilizado maioritariamente para quantificar o nível de potencial poluição de águas que contém uma carga orgânica biodegradável elevada. Se a carga orgânica for elevada os cursos de água podem sofrer uma diminuição nos níveis de oxigénio dissolvido disponível, devido à elevada atividade microbiana, podendo até tornar o meio anaeróbio^{16,17}.

Carência química de oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO), semelhantemente à CBO, pode ser usada para traduzir a carga orgânica de efluentes domésticos ou industriais. No entanto, este parâmetro corresponde à

quantidade do oxigénio usado para oxidar quimicamente uma quantidade específica de compostos orgânicos num determinado espaço de tempo. Como quase todos os compostos orgânicos são oxidáveis quimicamente e apenas alguns são decompostos biologicamente, os valores de CQO são sempre mais elevados que os de CBO^{16,17}.

Carbono orgânico total

O teste do Carbono orgânico total (TOC), como os parâmetros anteriores, pode ser utilizado para obter informações sobre o teor de oxigénio, mas é mais comum o seu uso para monitorizar a criação de subprodutos da desinfecção de águas residuais^{16,17}.

Turbidez

Turbidez, corresponde à quantidade de matéria suspensa que interfere com a passagem de luz através da água, o que dificulta a remoção de organismos nocivos, devido aos desinfetantes necessitarem de contacto total com os organismos a eliminar. As partículas coloidais podem ser de vários tipos e tamanhos, de origem orgânica ou inorgânica.^{16,17}

A turbidez é determinada com recurso a um fotómetro, considerando que a luz que passa pela amostra a determinados ângulos é proporcional à turbidez da água^{16,17}.

Sólidos

Sólidos são usualmente classificados como a matéria que sobra depois da eliminação de água por evaporação à temperatura de 103 a 105°C. Os sólidos podem ser classificados como suspensos ou dissolvidos e voláteis ou fixos dependendo se evaporam a uma temperatura de 550°C ou não. A determinação dos sólidos suspensos, por outro lado, é útil para testar a eficácia das estações de tratamento, revelando a gravidade da poluição das águas residuais^{16,17}.

pH

pH é um termo usado para exprimir a alcalinidade ou acidez de uma solução, já que a água pura se dissocia em igual quantidade de iões H⁺ e OH⁻, e é um fator importante nas várias etapas do tratamento de águas residuais e para consumo humano como coagulação química, desinfecção, amaciamento da água e controlo de corrosão^{16,17}.

Nitratos e Nitritos

O nitrogénio é um bom indicador da poluição de um curso de água, a primeira mudança em decomposição aeróbia e anaeróbia, é a formação de amónia e o decréscimo de nitrogénio orgânico, depois ocorre a formação de nitritos e, mais tarde, de nitratos. A quantificação de nitratos pode ser realizada através de cromatografia iónica ou eletroforese capilar, ou com recurso a um eléctrodo seletivo de iões e a quantificação de nitritos pode ser realizada por colorimetria ou cromatografia iónica^{16,17}.

Cor

A libertação no ambiente de águas residuais com cor é uma fonte de poluição e um problema que afeta especialmente as indústrias têxtil e da alimentação^{16,17}.

A legislação nacional indica o método Pt-Co como método analítico de referência na avaliação da cor de águas residuais. Este método consiste na comparação visual da cor da amostra de efluente final com padrões da escala Pt-Co, após filtração simples, e o valor limite de emissão (VLE) para este parâmetro é a amostra ser "não visível na diluição de 1:20"¹.

A cor pode ser avaliada por vários métodos sendo os mais comuns a espectrofotometria ou o método de comparação com padrões, sendo que antes de qualquer avaliação as amostras necessitam de ser filtradas, pois a turbidez interfere com a medição da cor^{16,17}.

2.2 Análise Visual da cor

O procedimento da análise visual consiste na comparação da solução (amostra) a analisar, na diluição 1:20, com água destilada a partir do topo de tubos de Nessler de 50 mL, sobre um fundo branco, olhando na vertical para baixo sempre no mesmo ângulo, correspondendo a um percurso ótico de 25 cm. Em todas estas análises visuais, a cor de uma amostra é classificada como visível ou não visível.

Este método é utilizado nesta dissertação e é o mesmo que é efetuado, no dia-a-dia, no laboratório de Rabada para classificar a cor das amostras como visível ou não visível. No caso desta dissertação foi realizado por pelo menos 3 analistas.

2.3 Método baseado no espectro modelo

O método anterior pressupõe um elevado cariz subjetivo já que a perceção da cor muda de operador para operador, por isso a TRATAVE decidiu desenvolver um método alternativo, e menos subjetivo, que conduzisse a resultados equivalentes ao método da análise visual.

Foi desenvolvido um método espectrofotométrico, com recurso à espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) para a monitorização, em tempo real, do parâmetro cor das águas residuais, baseado no traçado do espectro modelo³.

O espectro modelo define as absorvâncias máximas que um efluente final deve apresentar, a cada comprimento de onda, para que a sua cor seja considerada não visível na diluição 1:20. Sendo que se o espectro de um efluente final estiver acima do espectro modelo, a cor da amostra é considerada visível, por este método e, se o espectro de um efluente final estiver abaixo do espectro modelo, esta é considerada não visível.

O espectro modelo foi obtido por espectroscopia na zona do visível, entre 400 e 700 nm, recorrendo a soluções de corantes têxteis da marca Dystar de 4 cores diferentes, sendo estas amarelo, vermelho, azul e verde³.

Foram selecionadas as concentrações das soluções de cada corante em água destilada que, por análise visual, eram não visíveis na diluição 1:20. Traçaram-se os espectros de absorção de cada solução de corante (cada solução contém apenas 1 cor), e por adição dos espectros obtidos construiu-se o espectro modelo.

Na **Figura 3** está exposto o espectro modelo obtido no trabalho anterior e o respetivo intervalo de confiança.

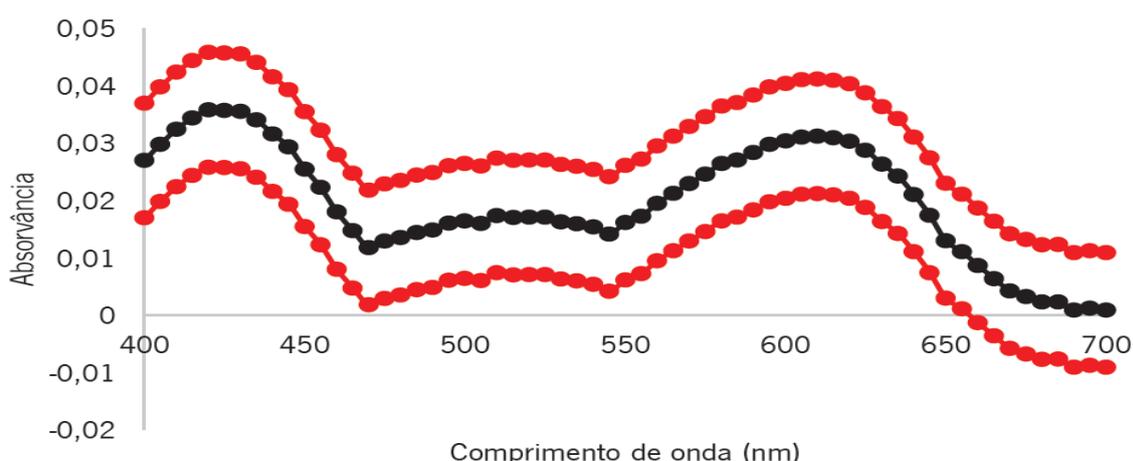


Figura 3: Espectro modelo elaborado por Andreia Torres (a preto) e o respetivo intervalo de confiança delimitado pelas curvas a vermelho³.

De modo a verificar a eficácia do método baseado no espectro modelo foram traçados os espectros de absorção, entre 400 e 700, de efluentes finais da ETAR de Rabada e comparados com o espectro modelo. Na **Figura 4** estão apresentados os espectros de efluentes finais da ETAR de Rabada com cor “não visível”, na diluição 1:20 e o espectro modelo³.

Se o espectro de absorção obtido for inferior ao espectro modelo significa que a água analisada não tem cor quando diluída 20 vezes e cumpre com o valor limite de emissão (VLE) da legislação.

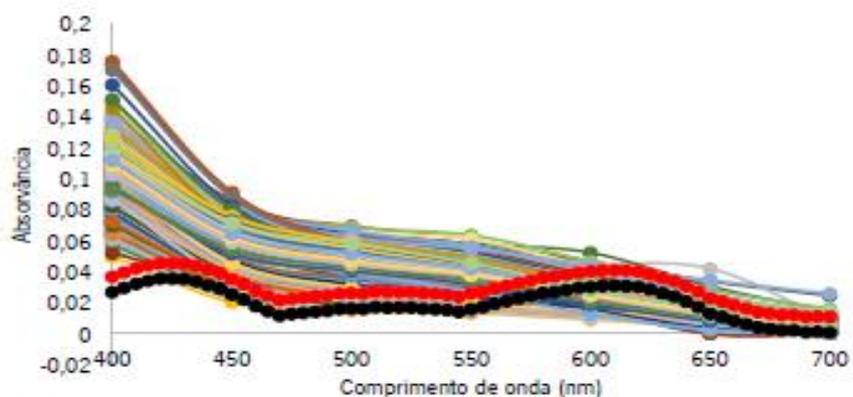


Figura 4: Espectro “modelo” (a preto), limite superior do intervalo de confiança do espectro modelo (a vermelho) e espectros de absorção de águas tratadas na ETAR de Rabada, cuja cor é classificada como não visível, pelo método visual quando diluída 20 vezes (coloridos)³.

Podemos observar na **Figura 4**, que os efluentes finais, não visíveis por análise visual, estão acima do espectro modelo definido, sendo assim classificados como visíveis pelo método espectrofotométrico desenvolvido.

Estes resultados indicaram que estavam presentes interferentes nestas águas, que tal como a cor, absorviam radiação. Na **Figura 5** podemos observar os espectros de UV-vis dos interferentes mais comuns em águas residuais.

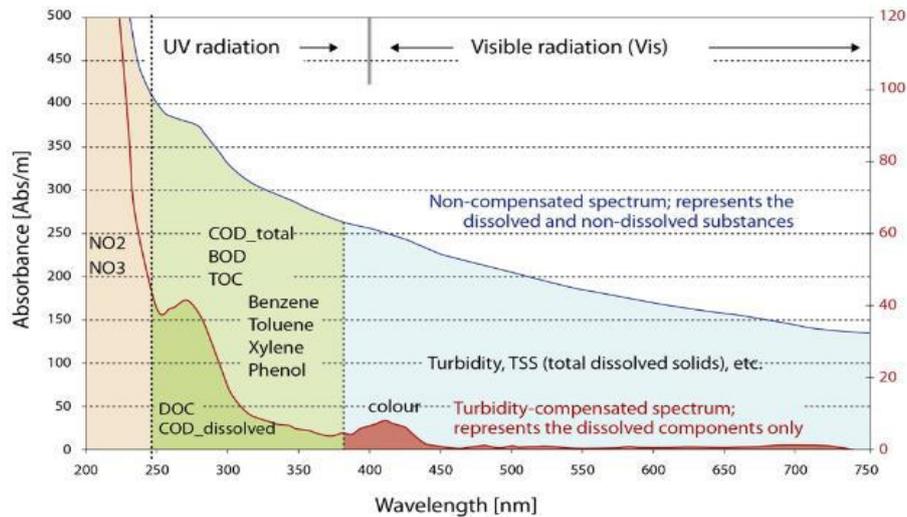


Figura 5: Espectro de absorção de substâncias dissolvidas e não dissolvidas numa água residual, a azul e espectro de absorção apenas de substâncias dissolvidas numa água residual, a vermelho¹⁸.

Com o objetivo de determinar os interferentes presentes nos efluentes finais da ETAR de Rabada, foram realizados ensaios de ozonização com o intuito de remover toda cor da água.

O tratamento por ozonização, devido ao seu forte poder de oxidação é eficaz na remoção de matéria orgânica, nomeadamente dos compostos aromáticos presentes nos efluentes finais como os corantes têxteis^{19,20}.

Este estudo foi realizado na ETAR de Lordelo, já que esta é a única ETAR com acesso a ozonização. Foi administrada uma quantidade de ozono no efluente final da ETAR, de modo a obter um efluente final de cor não visível sem diluição, e foram traçados os espectros de absorção dos interferentes. Estes espectros correspondem aos espectros dos interferentes das águas. O espectro dos interferentes foi subtraído ao espectro de uma amostra da ETAR de Lordelo que não tinha sido submetida à ozonização, de modo a obter apenas o espectro de cor do efluente. A ozonização assim permitiu obter o espectro de absorção da cor do efluente final (espectro modelo) sem a contribuição da absorção proveniente dos interferentes.

No entanto, é importante notar que o ozono é um poderoso agente oxidante e, ao submeter uma amostra a este tratamento, além de se remover a cor, também se pode estar a oxidar outros compostos orgânicos, como os interferentes na medição da cor. Sendo assim, o método do espectro modelo' pode estar a quantificar menos interferentes que os existentes. Isto pode levar a que um efluente final, com cor classificada como não visível por análise visual, seja classificada como visível pelo método do espectro modelo, não se obtendo resultados equivalentes entre os dois métodos.

Neste trabalho, foi estudada a variabilidade do espectro modelo ao longo do tempo e com um operador diferente, tendo em conta que os interferentes dos efluentes finais podem mudar e que a perceção da cor depende do operador. Pretendeu-se estabelecer um espectro modelo que obtivesse resultados equivalente aos do método de análise visual que pudesse ser utilizado na monitorização da cor dos efluentes finais de todas as ETAR do SIDVA, já que no trabalho anterior o estudo foi realizado apenas com amostras da ETAR de Rabada.

3. Materiais e Métodos

Esta secção será utilizada para detalhar os métodos, equipamento e reagentes utilizados, assim como a preparação de todas as soluções.

3.1 Materiais e equipamento

O material e equipamento utilizados na realização desta dissertação estão indicados nas **tabelas 1 e 2** respetivamente.

Tabela 1: Material utilizado na realização do trabalho.

Material
Material volumétrico variado
Material de vidro diverso
Cuvetes de quartzo
Tubos de Nessler de 50 mL
Filtros de microfibras de vidro de 0,5 µm
Micropipeta

Tabela 2: Equipamento utilizado na realização do trabalho e respetiva resolução digital.

Equipamento	Marca	Resolução digital
Balança analítica	Mettler Toledo	± 0,0001 g
Espectrofotómetro	Varian Cary	± 0,001

3.2 Reagentes

Na **Tabela 3** estão registadas as referências dos corantes têxteis utilizados nesta dissertação.

Tabela 3: Reagentes usados na realização do trabalho e outras informações.

Corante	Marca
Amarelo 5GL 200 % micro	Dystar
Vermelho 5BL 200 %	Dystar
Azul FGGL 300 % 03	Dystar
Verde M 01	Dystar

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Preparação das soluções *stock* dos corantes

Prepararam-se 4 soluções *stock* com concentração 0,0320 g/L de cada um dos 4 corantes (amarelo, vermelho, azul e verde). Pesou-se 0,0320 g de cada um dos corantes e dissolveram-se, separadamente, em água destilada em balões volumétricos de 1 L.

Prepararam-se também mais quatro soluções dos corantes com concentração 0,0170 g/L de corante amarelo, 0,0183 g/L de corante azul, 0,0161 g/L de corante vermelho e 0,0103 g/L de corante verde.

As concentrações das soluções *stock* preparadas e as respetivas incertezas, estão apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4: Concentrações e incertezas associadas das soluções *stock* de corantes da marca Dystar.

Corantes	[Soluções <i>stock</i>] (g/L)
Amarelo	$(3,200 \pm 0,016) \times 10^{-2}$ $(1,700 \pm 0,016) \times 10^{-2}$
Vermelho	$(3,200 \pm 0,016) \times 10^{-2}$ $(1,600 \pm 0,016) \times 10^{-2}$
Azul	$(3,200 \pm 0,016) \times 10^{-2}$ $(1,830 \pm 0,016) \times 10^{-2}$
Verde	$(3,200 \pm 0,016) \times 10^{-2}$ $(1,030 \pm 0,016) \times 10^{-2}$

3.3.2 Soluções de corante no limite do não visível

Prepararam-se soluções de cada corante, com diferentes concentrações (progressivamente menos concentradas), por diluição das soluções *stock* com água destilada em balões volumétricos de 500 mL. Estas soluções foram progressivamente diluídas e, e avaliadas pelo método da análise visual, até serem obtidas soluções no limite do não visível.

Este procedimento foi repetido substituindo a água destilada por efluente final das ETAR de Rabada.

3.3.3 Soluções de corante 20 vezes concentradas

A partir das soluções *stock* de cada corante prepararam-se soluções cujas concentrações são 20 vezes superiores às das soluções anteriores (3.3.2).

Na **Tabela 5**, estão apresentadas as concentrações das soluções preparadas.

Tabela 5: Concentrações das soluções utilizadas para a construção do espectro modelo 20 vezes concentradas.

	Amarelo	Vermelho	Azul
Solvente	[solução de corante] (mg/L)	[solução de corante] (mg/L)	[solução de corante] (mg/L)
Água destilada	(3,000 ± 0,050)	(0,570 ± 0,037)	(1,200 ± 0,039)
Efluente final de Rabada	(2,650 ± 0,044)	(0,550 ± 0,036)	(1,000 ± 0,033)

3.4 Determinação de cor pelo método de análise visual

Todas as amostras de efluentes finais das ETAR foram filtradas com filtros de microfibras de vidro antes de serem avaliadas. Na utilização do método de análise visual, 3 analistas, comparam a solução a avaliar na diluição 1:20 com água destilada a partir do topo de tubos de Nessler de 50 mL, sobre um fundo branco, olhando na vertical para baixo sempre no mesmo ângulo, correspondendo a um percurso óptico de 25 cm.

Na **Figura 6**, está representada uma solução diluída de corante e água destilada, onde se pode ver a diferença nas duas soluções foram comparadas por análise visual.



Figura 6 Análise visual da cor das diluições dos corantes, utilizando tubos de Nessler. À direita, tubo de Nessler com a solução de corante e à esquerda um tubo de Nessler contém água destilada.

3.5 Traçado dos espectros de absorção no visível das soluções de corantes

Com recurso a um espectrofotómetro UV-vis, traçaram-se os espectros de absorção de 400 a 700 nm, das soluções de corantes preparadas em água destilada apresentadas na **tabela 5**).

Traçaram-se também os espectros de absorção nos comprimentos de onda (200, 220, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700) das soluções de corante preparadas em efluente final de Rabada.

3.6 Remoção dos interferentes

3.6.1 Análise da cor das amostras de efluentes de ETAR

As amostras de efluentes finais de cada uma das ETAR foram recolhidas em 3 dias diferentes e foram filtradas com filtros de microfibras de vidro. Posteriormente, registaram-se as suas absorvâncias, nos seguintes comprimentos de onda (200, 220, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700) e traçou-se o espectro correspondente.

Estas amostras de ETAR foram também analisadas visualmente (seguindo o procedimento indicado no ponto 3.4) e registou-se a cor como visível ou não visível.

3.6.2 Ozonização

Inicialmente, testou-se a ozonização em amostras de efluente final da ETAR de Lordelo, já que esta é a única ETAR que utiliza ozono. As amostras foram tratadas com ozono utilizando o sistema representado na **Figura 7**, que se encontra na ETAR de Lordelo. Administrou-se ozono à solução, até esta perder toda a cor a olho nu, e estabeleceu-se o tempo ideal de ozonização como cerca de 1 minuto.

Depois, submeteram-se as soluções dos efluentes finais das várias ETAR a ozonização, utilizando o método descrito no parágrafo anterior.



Figura 7: Sistema usado na ozonização das amostras de efluente final das diferentes ETARs, durante 1 min; Na esquerda uma amostra de água antes da ozonização e à direita uma amostra de água após a ozonização.

De seguida, traçou-se novamente o espectro de absorção das amostras, submetidas à ozonização, nas condições descritas anteriormente.

3.6.3 Determinação de CQO e Nitratos

Determinaram-se valores de CQO e nitratos para todas estas amostras, antes e depois do tratamento com ozono. A medição de CQO e a quantificação de nitratos foi efetuada de acordo com o protocolo usado pela TRATAVE no laboratório da ETAR de Rabada^{21,22}.

4. Resultados e discussão

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao desenvolvimento de um método alternativo para a avaliação do parâmetro cor, com objetivo de obter resultados equivalentes ao método de análise visual usado atualmente.

4.1. Definição do espectro modelo – Validação do conceito

Para minimizar o impacto ambiental da descarga de águas residuais no meio aquático, a União Europeia estabeleceu, como valor limite de emissão (VLE), para o parâmetro da cor, a cor da amostra ser “não visível na diluição de 1:20”(decreto-lei).

De modo a diminuir o impacto ambiental da indústria têxtil do Vale do Ave e para melhor cumprir com as exigências impostas pela legislação, a TRATAVE pensou em desenvolver um método alternativo de análise da cor de águas residuais que tivesse resultados em concordância com a legislação¹, já que esta implica análises visuais, as quais têm um cariz subjetivo.

Durante o trabalho realizado no estágio anterior por T, Andreia intitulado “Desenvolvimento e implementação de um método espectrofotométrico para a monitorização, em tempo real, do parâmetro cor de águas residuais” desenvolveu-se então o método do espectro modelo, com recurso à espectroscopia ultravioleta visível e a corantes têxteis de 4 cores (amarelo, vermelho, azul e verde).

O espectro modelo define as absorvâncias máximas, a cada comprimento de onda que um efluente final pode apresentar para que a sua cor seja não visível na diluição 1:20. Sendo que se o espectro de um efluente final estiver acima do espectro modelo, é considerada que a cor da amostra é visível, por este método, e se o espectro de um efluente final estiver abaixo do espectro modelo esta é considerada não visível.

Para construir este espectro, começou-se por determinar a que comprimento de onda se deixava de conseguir distinguir se o efluente tinha cor ou não, estabelecendo assim o limite do não visível para cada cor.

Preparou-se uma solução *stock* de corante de cada cor (amarelo, vermelho, azul e verde), de concentração $3,2 \times 10^2$ e, a partir destas, prepararam-se por diluição 13 soluções de cada corante com diferentes concentrações. Selecionaram-se as soluções de corante mais concentradas de cor não visível, por análise visual, e traçaram-se os seus espectros na zona do visível (de 400 a 700 nm). No entanto, as absorvâncias destes espectros eram da ordem de grandeza da resolução digital do espectrofotómetro e não podiam ser consideradas fiáveis, por isso, prepararam-se soluções 20

vezes mais concentradas que as anteriores e traçaram-se os seus espectros. Por adição dos espectros das soluções de cada cor obteve-se o espectro modelo.

Na **Figura 8** são apresentados os espectros de absorção das soluções de corante de cada cor (amarelo, azul, verde e vermelho) usadas para construir um espectro modelo.

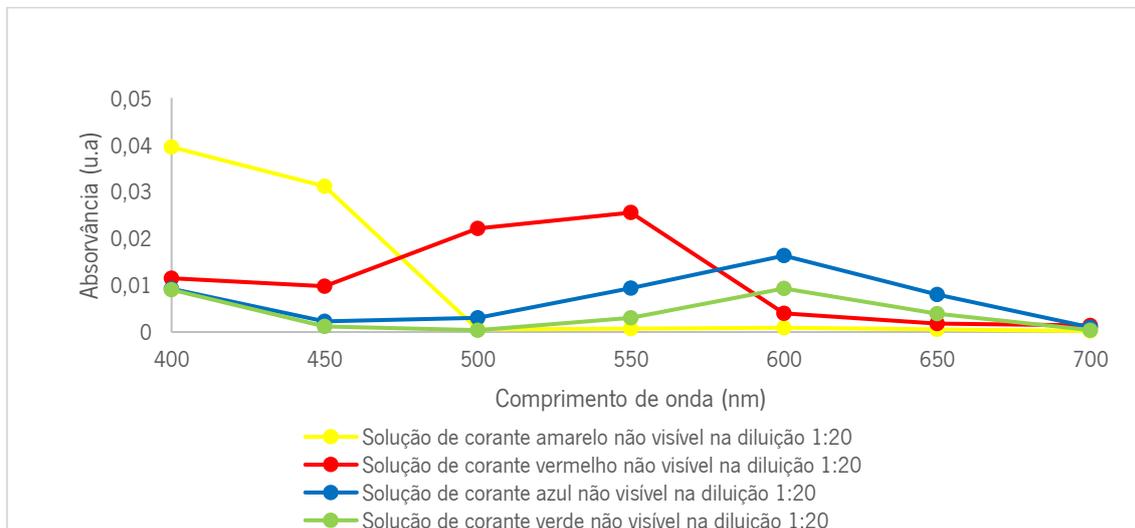


Figura 8: Espectros de absorção no visível das soluções de cada um dos corantes no limite do não visível, na diluição 1:20.

Nesta figura, podemos observar que os valores de absorvância da cor verde são sempre menores que os das outras cores, não contribuindo assim para a absorvância do espectro modelo. Decidiu-se por isso, no restante trabalho experimental utilizar apenas 3 cores (amarelo, azul e vermelho).

De modo a estudar a variabilidade/repetibilidade do método do espectro modelo os ensaios foram efetuados com 3 operadores diferentes utilizando um método de análise visual muito semelhante. O método utilizado neste trabalho difere apenas, em relação ao método descrito acima³, na utilização de tubos de Nessler na análise visual, ao invés de provetas de 1L. Foram obtidos 5 espectros modelo.

Dos vários espectros modelo rejeitaram-se os mais distantes da média, e foi utilizada a média de dois ensaios para a construção do espectro modelo da **Figura 9**, já que estes foram os mais concordantes entre os três analistas.

Na **Figura 9** são apresentados os espectros de absorção das soluções de corante de cada cor usadas para construir um novo espectro modelo contruído com a média dos espectros modelos mais concordantes entre os 3 analistas. A **Tabela 6** apresenta concentrações das soluções utilizadas na construção dos espectros modelo utilizados como limite mínimo e limite máximo.

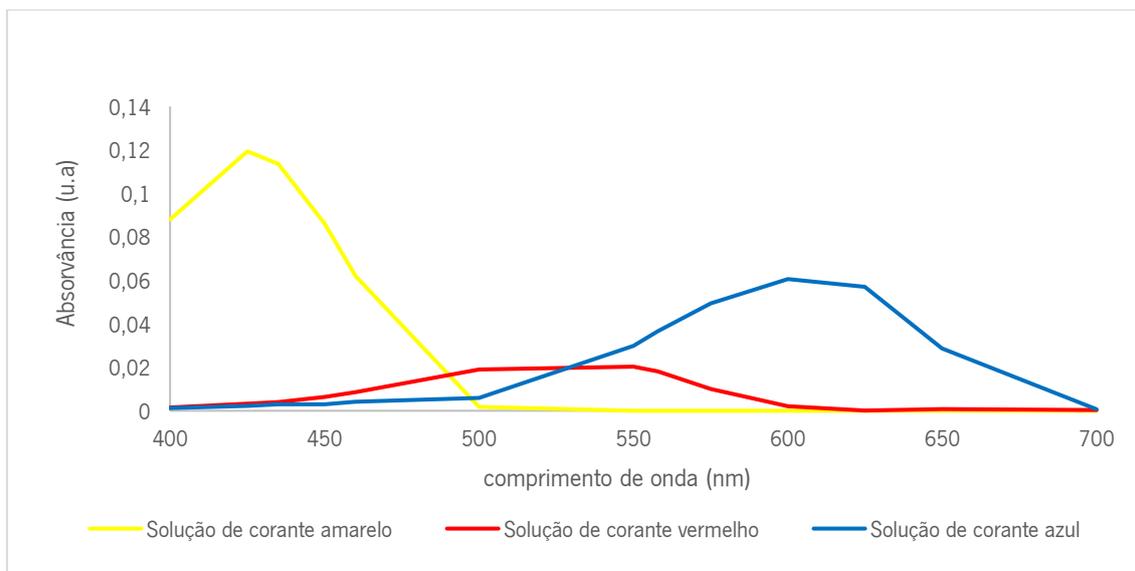


Figura 9: Espectros de absorção no visível das soluções de cada um dos corantes no limite do não visível, na diluição 1:20, que formam o espectro modelo.

Por adição dos espectros apresentados na **figura 9** obtém-se o espectro modelo (a preto) da **Figura 10**.

Considerou-se também o espectro com menores absorvâncias como limite mínimo e o espectro com maiores absorvâncias como o limite máximo.

Tabela 6: Concentrações das soluções utilizadas para construção do espectro modelo.

	Amarelo	Vermelho	Azul
	[concentração de corante] (mg/L)	[concentração de corante] (mg/L)	[concentração de corante] (mg/L)
Espectro modelo máximo	(3,000 ± 0,050)	(0,570 ± 0,037)	(1,200 ± 0,039)
Espectro modelo mínimo	(2,750 ± 0,046)	(0,480 ± 0,031)	(1,880 ± 0,062)

Comparou-se o espectro modelo obtido nesta dissertação e o espectro modelo obtido no trabalho elaborado por Andreia Torres³, já que os dois foram obtidos em condições semelhantes.

A **Figura 10** apresenta o espectro modelo obtido nesta dissertação, assim como o espectro modelo apresentado no trabalho referido anteriormente³.

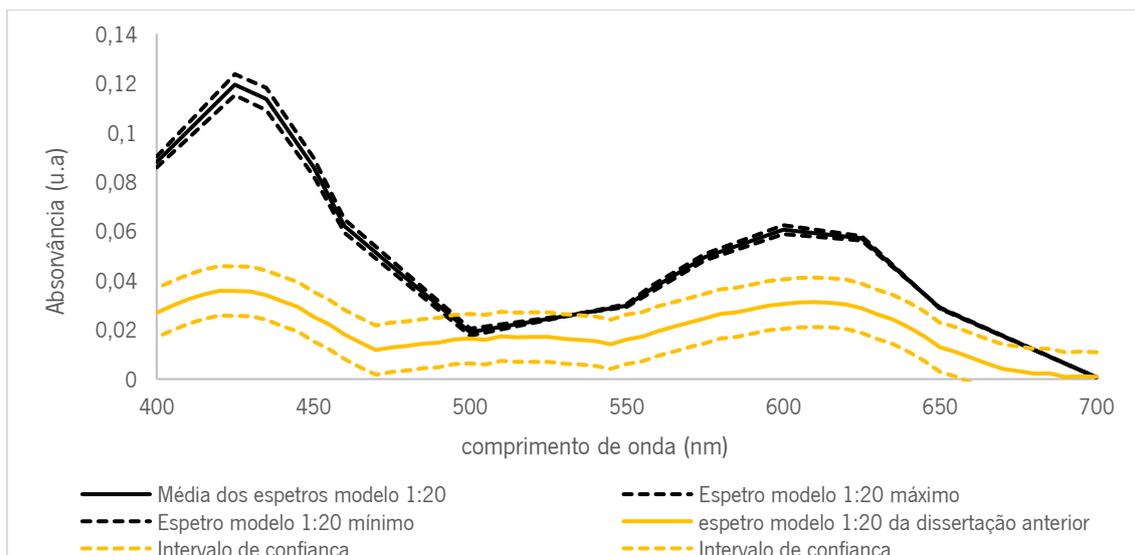


Figura 10: Espectro modelo construído neste trabalho e respetivos limites de confiança e espectro modelo construído no trabalho elaborado por Andreia Torres³ e respetivos intervalos de confiança.

Observando a **Figura 10**, podemos ver que as absorvâncias do espectro modelo desta dissertação são mais elevadas a todos os comprimentos de onda, exceto de 500 a 550, zona do vermelho, que o espectro modelo apresentado no trabalho anteriormente referido³.

O modo de preparação das soluções de corante foi o mesmo nos dois trabalhos, assim como o procedimento de análise visual, à exceção da utilização de tubos de Nessler ao invés de provetas de 1L, neste trabalho, como foi dito anteriormente. Os tubos de Nessler são constituídos por vidro de melhor qualidade que as provetas e possuem percurso ótico inferior, cerca de 25 cm. É importante notar também que ambas as metodologias são realizadas por operadores diferentes, havendo sempre alguma subjetividade na análise visual.

4.2 Estudo dos Interferentes

Analisaram-se os espectros de absorção no visível de 2 amostras de efluente final da ETAR de Lordelo, não visíveis na diluição 1:20 por análise visual, de modo a verificar se estes espectros apresentam valores de absorvância abaixo dos definidos para o espectro modelo, ou seja, se podiam ser classificadas como não visíveis também pelo método do espectro modelo, e obteve-se a **Figura 11**. A **Figura 11** apresenta ainda o espectro modelo definido neste trabalho.

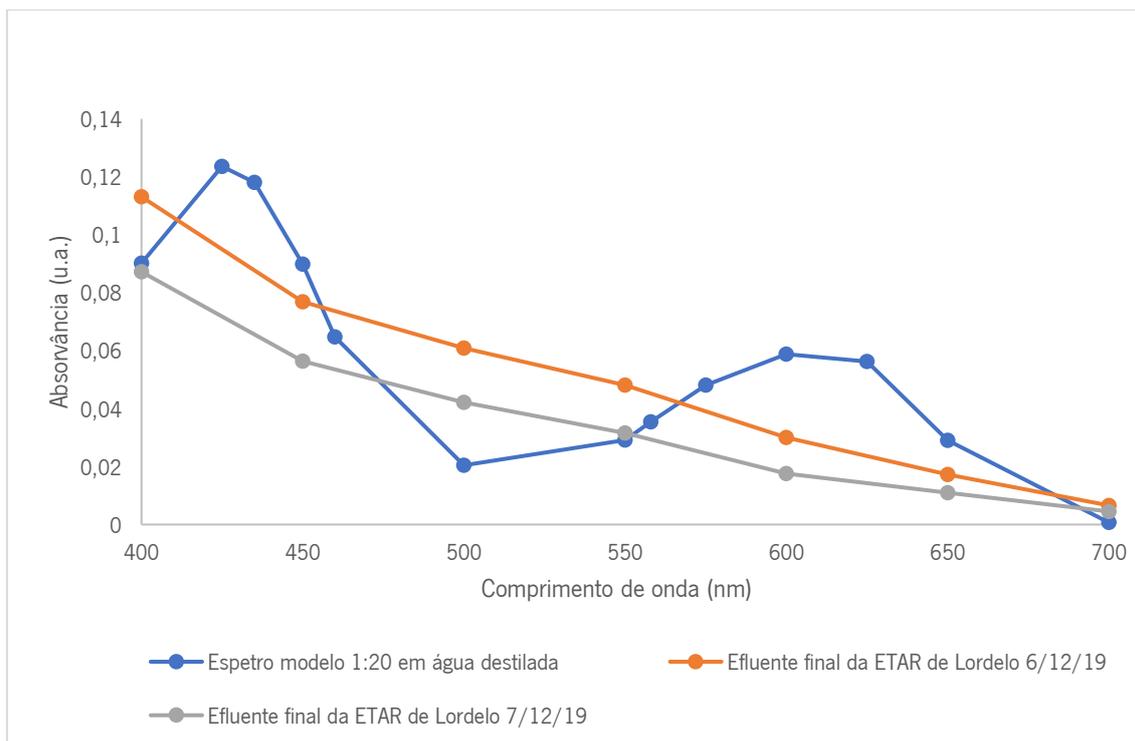


Figura 11: Espetro modelo obtido utilizando soluções de corante preparadas em água destilada, e espectros de absorção de dois efluentes finais da ETAR de Lordelo e um efluente final da ETAR de Rabada, de cor não visível na diluição 1:20.

Como podemos observar pela **Figura 11**, parte dos dois espectros dos efluentes finais encontram-se acima do espectro modelo, sendo assim a sua cor avaliada como visível pelo método do espectro modelo. Assim, com base na análise destes resultados (**figura 11**), concluiu-se que existem interferentes presentes nas águas que também absorvem radiação para além dos compostos com cor.

Alguns constituintes das águas residuais, como sólidos e a turbidez podem interferir na análise da cor (como se pode ver na **Figura 5** – introdução) e por esse motivo estes interferentes podem fazer com que águas não visíveis por análise visual sejam classificadas como visíveis pelo método do espectro modelo, tornando os dois métodos não equivalentes.

Sendo assim, é necessário determinar e remover a contribuição dos interferentes para o espectro modelo. De maneira a remover toda a cor das amostras submeteu-se os efluentes finais da ETAR ao tratamento por ozonização. Devido ao forte poder de oxidação do ozono este tratamento é eficaz na remoção de matéria orgânica, nomeadamente dos compostos aromáticos presentes nos

corantes têxteis^{19,20}. Realizou-se o ensaio na ETAR de Lordelo, já que esta é a única ETAR com acesso a ozonização.

No estudo realizado por Andreia Torres³, realizou-se um ensaio em que se variou a quantidade de ozono introduzida no efluente final da ETAR, de modo a remover toda a sua cor. Em cada teste, submeteu-se a um caudal de água fixo, uma percentagem diferente de ozono, de modo a obter um efluente final de cor não visível. No final de cada teste, recolheu-se uma amostra de água e analisou-se visualmente e traçou-se o seu espectro. Estes espectros de absorção das amostras recolhidas e ozonizadas correspondem aos espectros de interferentes destas águas. Posto isto, foi subtraído o espectro de interferentes (traçada após remoção da cor por ozonização) ao espectro de uma amostra da ETAR de Lordelo que não foi submetida à ozonização, obtendo-se assim apenas o espectro da cor da amostra.

No entanto, é importante notar que o ozono é um poderoso agente oxidante, e ao submeter uma amostra a este tratamento, além de se remover a cor, também se pode estar a remover outros compostos orgânicos, como os responsáveis pela interferência na medição da cor. Sendo assim, este método pode estar a quantificar menos interferentes que os existentes na amostra.

Para avaliar se os interferentes são semelhantes nas ETAR de Rabada, Agra, Serzedelo e Lordelo, submeteu-se efluentes das diferentes ETAR ao tratamento com ozono.

Para este efeito, submeteram-se os efluentes finais das ETAR de Rabada, Agra, Serzedelo e Lordelo ao sistema de ozonização até a sua cor ser não visível. Foi traçado o espectro do efluente final de cada ETAR antes e depois da ozonização, de modo a obter o espectro de absorção correspondente aos interferentes (que é o espectro obtido depois da ozonização) em cada uma das ETAR.

Foram traçados os espectros de absorção de 200 a 700 nm, de modo a observar tanto a zona do visível como a zona do UV. Determinaram-se também os valores de nitratos e carência química de oxigénio (CQO) das amostras, antes da ozonização, pois estes são os principais interferentes na zona do UV, e com estes valores tentou-se encontrar uma relação de proporção com os interferentes do visível.

Este procedimento foi efetuado a efluentes finais de todas as 4 ETAR, recolhidos em 3 dias diferentes (sexta, sábado e domingo). Foram recolhidas amostras à sexta e ao sábado, pois nestes dias as águas apresentam maior cor e interferentes, e ao domingo pois apresentam menor cor e interferentes distintos. As águas foram escolhidas de modo a serem representativas das águas de

saída das diferentes ETAR. Estes ensaios foram realizados na ETAR de Lordelo pois esta é a única ETAR com acesso a ozono.

A **Figura 12**, apresenta os espectros traçados na zona do visível de efluente final da ETAR de Rabada antes e depois de submetido a ozonização assim como o espectro modelo 1:20 definido anteriormente (**figura 10**).

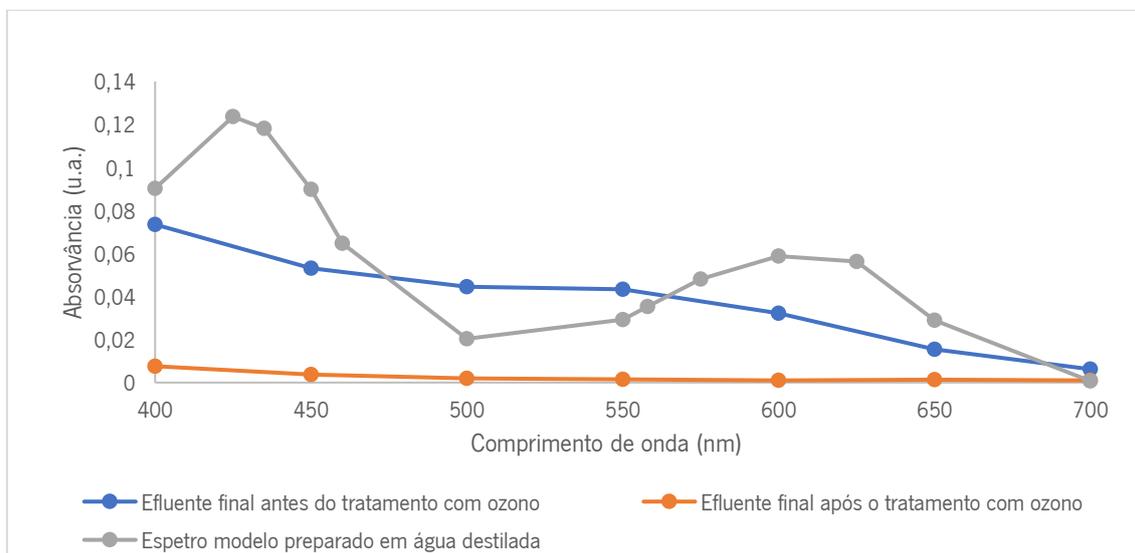


Figura 12: Espectros traçados na zona do visível de efluente final da ETAR de Rabada do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

Como se observa na **Figura 12**, depois do tratamento com ozono foram obtidas absorvâncias muito reduzidas, o que sugere que foi eliminada toda a cor da amostra. A amostra considerada visível antes da ozonização, é classificada como não visível após a ozonização pelo método de análise visual e espectrofotométrico.

A **Figura 13**, apresenta os espectros traçados na zona do UV de efluente final da ETAR de Rabada antes e depois de submetido a ozonização.

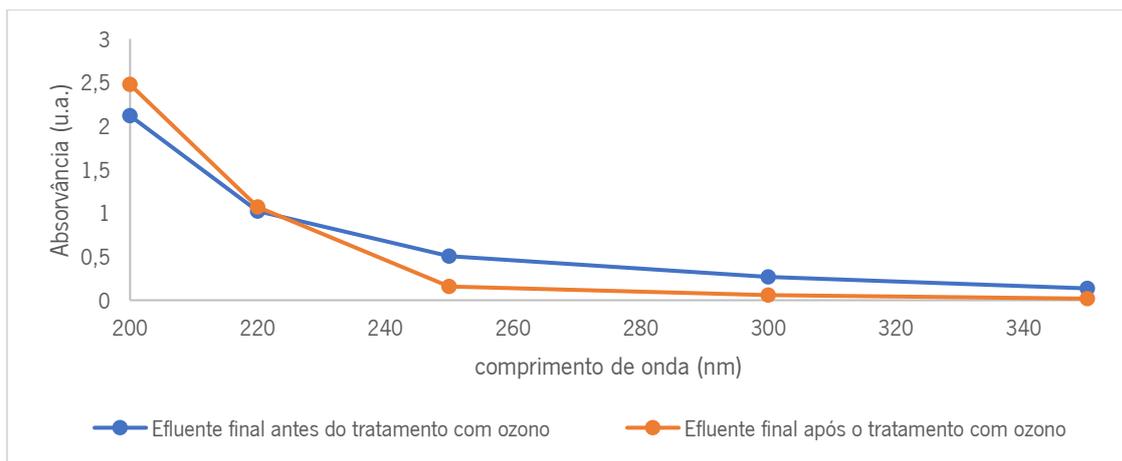


Figura 13: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Rabada do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

Na **Figura 13** podemos observar que o espectro UV dos efluentes finais da ETAR de Rabada após o tratamento com ozono, sofre uma diminuição de absorvância em todos os comprimentos de onda, exceto nos comprimentos de onda de 200 a 220, onde há um aumento da absorvância, o mesmo pode ser observado nos espectros das águas das ETAR de Agra e Serzedelo, (apresentados no ponto 7.1 dos anexos). Como a zona do UV é uma zona do espectro onde compostos responsáveis pela cor dos efluentes não absorvem, conclui-se que o ozono elimina matéria orgânica além de remover a cor.

A zona de comprimentos de onda entre 200 e 220 nm é a zona onde se observa o efeito dos interferentes, nitratos e nitritos, mas é possível que outros interferentes absorvam na mesma zona e que a reação do ozono com os interferentes na zona do visível seja responsável pela formação de compostos orgânicos que absorvem radiação nessa zona, levando ao aumento das absorvâncias no espectro UV, após a ozonização.

A **Figura 14**, apresenta os espectros traçados na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo, antes e depois de submetido a ozonização assim como apresenta o espectro modelo 1:20.

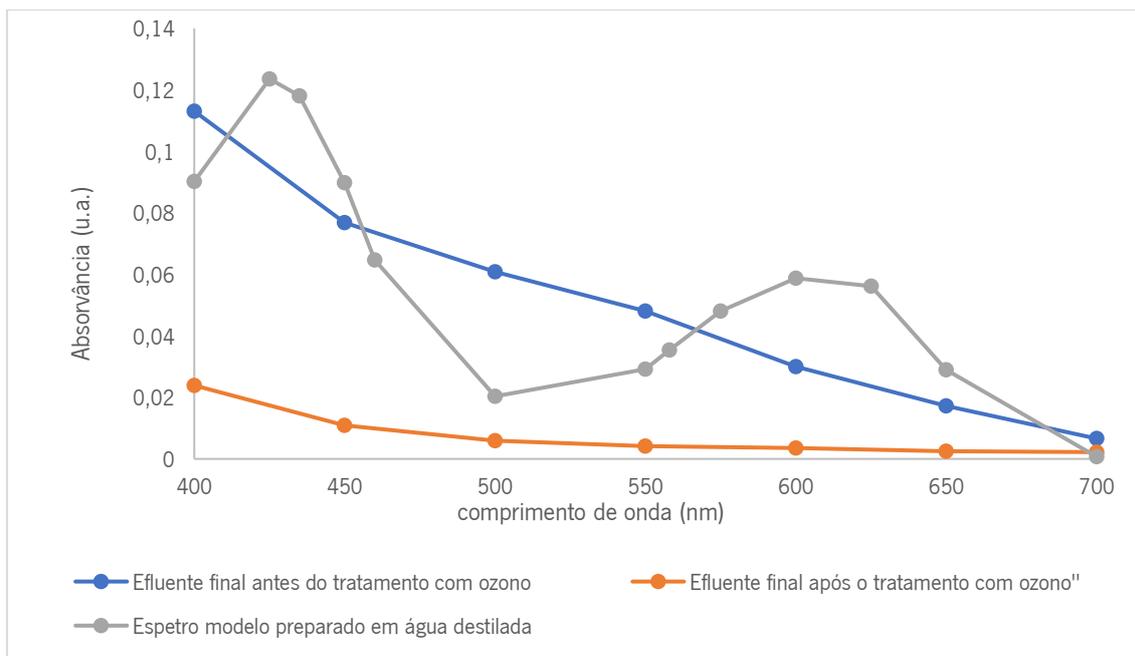


Figura 14: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

Na **Figura 14** podemos ver que, de modo semelhante ao que se observou com o efluente de Rabada depois do tratamento com ozono foram obtidas absorvâncias muito reduzidas, devido à eliminação de toda a cor da amostra. A amostra considerada visível antes da ozonização, é classificada como não visível após a ozonização pelo método de análise visual e espectrofotométrico.

A **Figura 15**, apresenta os espectros traçados na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo, antes e depois de submetido a ozonização.

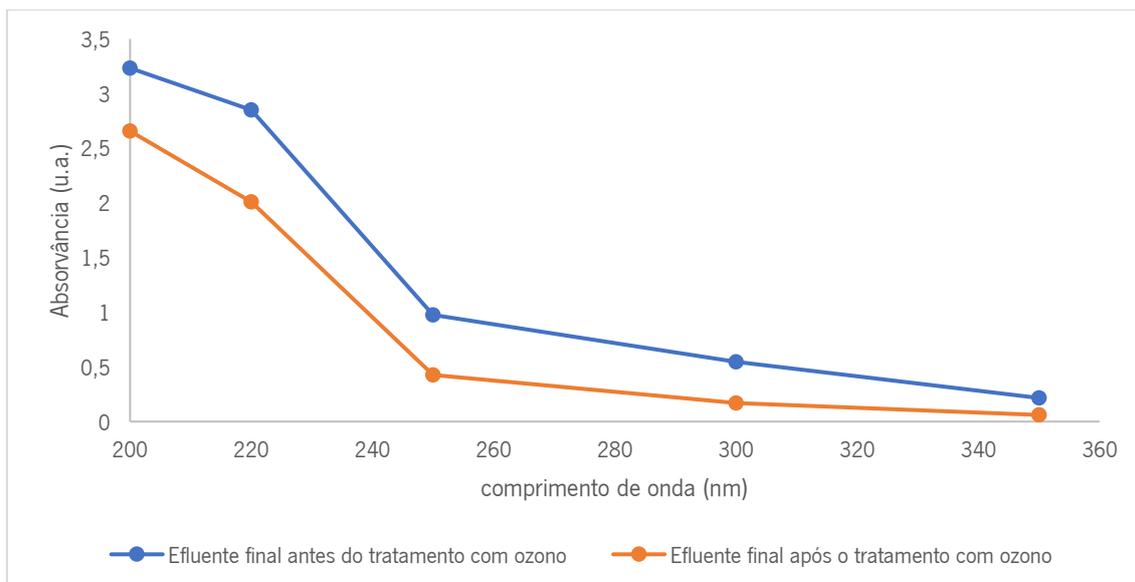


Figura 15: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

Ao contrário do que se observa na **Figura 13**, com o efluente da ETAR de Rabada, na **Figura 15** podemos observar que a absorvâncias no UV dos espectros depois da ozonização, são menores que as dos espectros antes da ozonização, em todos os comprimentos de onda, mostrando que o ozono elimina também interferentes.

4.2.1 Carência Química de Oxigênio e nitratos

Na tentativa de determinar os interferentes da cor na zona do visível, foram determinados os interferentes na zona do UV, matéria orgânica e nitratos, e desta maneira tentou-se obter uma proporção entre os interferentes na zona do UV e os interferentes na zona do visível.

Determinaram-se a carência química de oxigênio (CQO) e nitratos de efluentes finais das ETAR de Rabada, Agra, Serzedelo e Lordelo, de dias diferentes. Os valores obtidos estão expostos na **Tabela 7**.

Tabela 7: Valores de CQO e de nitratos das águas de saída das diferentes ETARs em dias diferentes.

Efluente final da ETAR de:	CQO (mgO ₂ /L)	Nitratos (mg NO ₃ /L)
Rabada		
6/12	575,8	0,5098
7/12	67,9	0,5078
Agra		
6/12	74,8	0,1202
7/12	310,8	0,1200
8/12	50,3	0,1205
Serzedelo		
6/12	65,7	0,2146,
7/12	42,2	0,2140,
8/12	62,3	0,2142
Lordelo		
6/12	803	0,7670
7/12	129,8	0,7596

Construiu-se também a representações gráfica da diferença de absorvância das soluções das diferentes ETAR, antes e depois da ozonização, obtida a 250nm, em função dos valores de CQO, **Figura 16**. Foi escolhido o comprimento de onda de 250 nm, pois este é onde se observa a interferência da matéria orgânica.

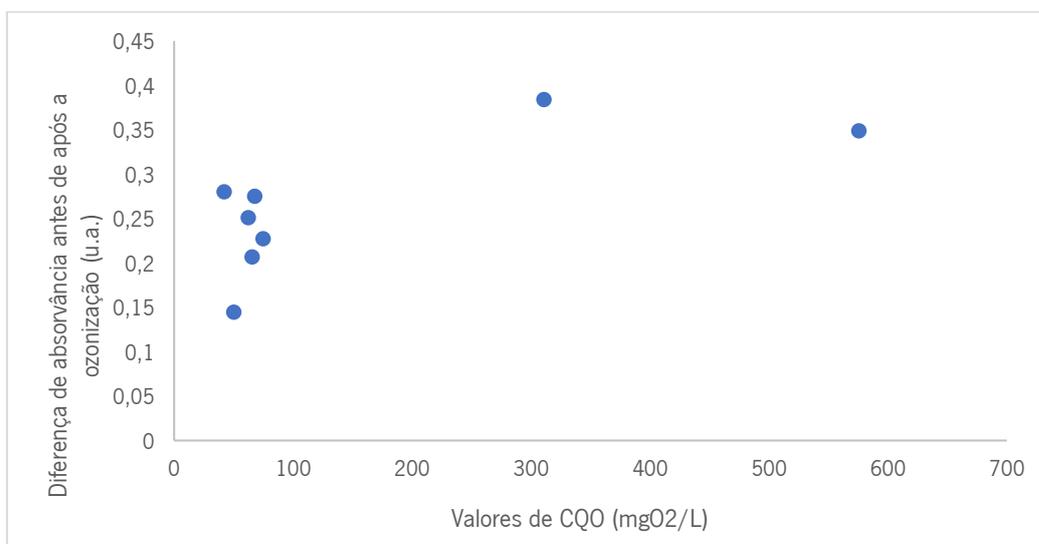


Figura 16: Diferença de absorvância (obtida a 250 nm) antes e após a ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs à exceção de Lordelo em função dos respetivos valores de CQO.

Como se pode observar pela representação gráfica representada na **Figura 16**, não foi encontrada uma relação entre os valores de CQO e a diferença de absorvâncias no comprimento de onda de 250 nm.

Na **Figura 17**, encontra-se a representação gráfica da absorvância das soluções das diferentes ETAR, antes da ozonização, obtida a 250 nm, em função dos respectivos valores de CQO.

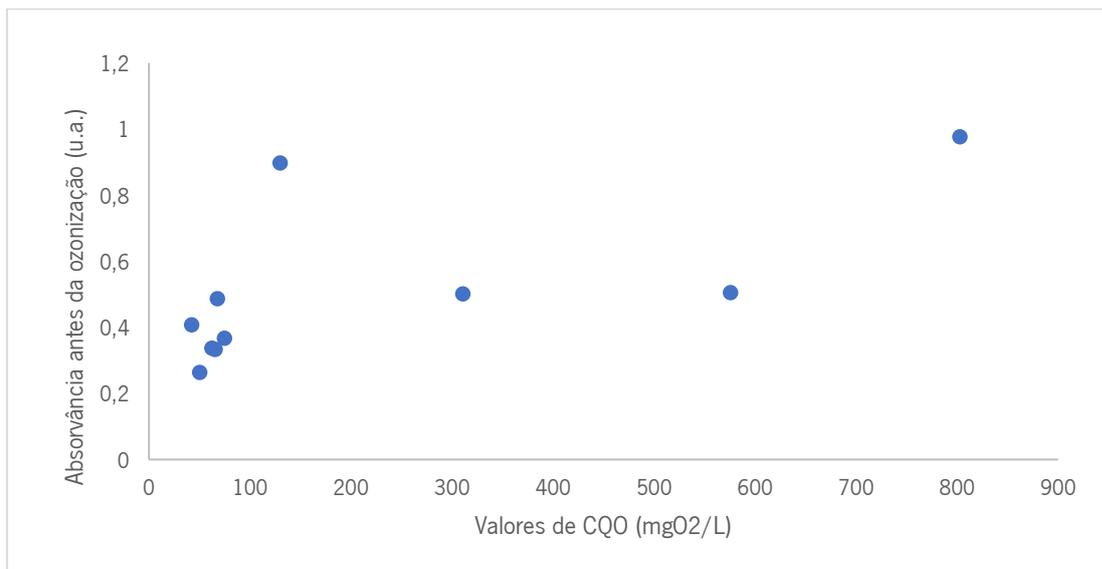


Figura 17: Absorvância antes da ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs a 250 nm em função dos respectivos valores de CQO.

Semelhante ao que se observa na **Figura 16**, não foi encontrada uma relação entre os valores de CQO e a diferença de absorvâncias, antes e depois do ozono, no comprimento de onda de 250 nm, **Figura 17**.

Na **Figura 18**, está representada a representação gráfica das absorvâncias das soluções das diferentes ETAR, no comprimento de onda 200 nm, em função dos respectivos valores de CQO. Foi escolhido o comprimento de onda de 200, pois é onde tipicamente a matéria orgânica não absorve.

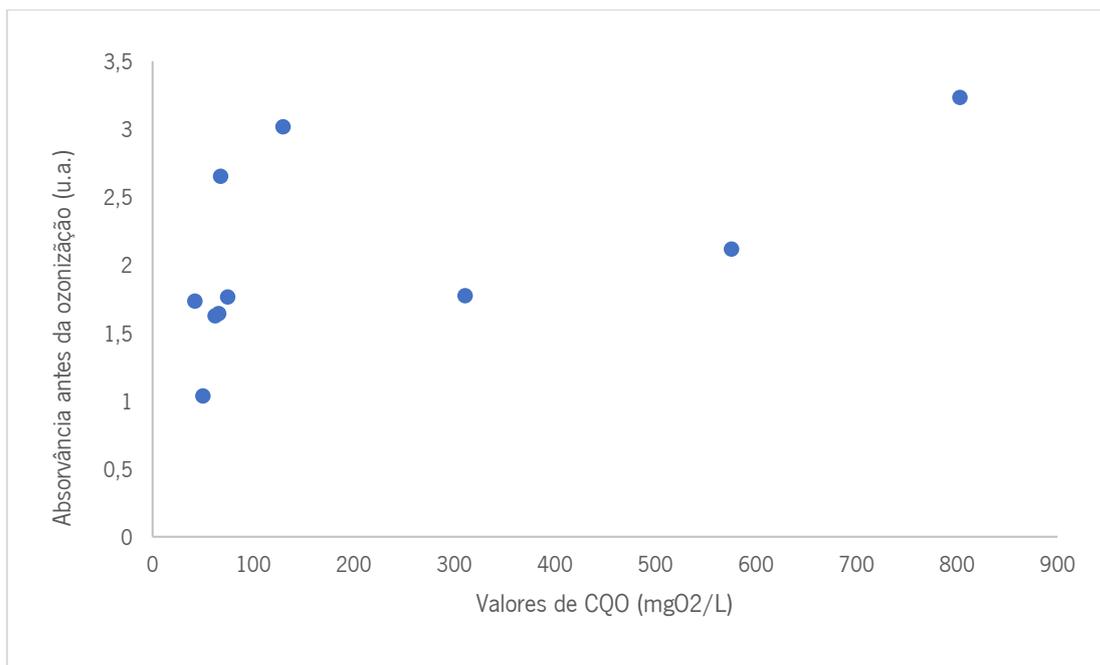


Figura 18: Absorvância antes da ozonização dos efluentes finais das diferentes ETARs a 200 nm em função dos respectivos valores de CQO.

Como podemos observar pelas figuras anteriores, o modo como os valores de CQO das águas das diferentes ETAR estão agrupados nos gráficos é semelhante, tanto no comprimento de onda de 250 nm, onde é observada a absorvância correspondente à matéria orgânica, como a 200 nm onde a absorvância não corresponde a uma contribuição da matéria orgânica.

Os valores de nitratos encontram-se abaixo do limite de detecção do método, 0,91 mgNO₃-/L, e por isso não é possível estabelecer conclusões com base na interferência desta substância na medição da cor.

4.3 Determinação do espectro de interferentes sem recurso à ozonização

Apesar de ter sido possível obter o espectro de interferentes com o método da ozonização, devido à difícil regulação da quantidade de ozono administrada durante este processo, não se pode ter a certeza de que não são eliminados outros interferentes juntamente com a cor. Por isso, além do método com recurso à ozonização, utilizou-se outro método para a construção de um novo espectro modelo que tivesse em conta a contribuição dos interferentes.

Prepararam-se soluções de corante, de cada cor, no limite do não visível, substituindo a água destilada por efluente final da ETAR de Rabada. Traçaram-se os espectros destas soluções e com a adição dos espectros de cada cor obteve-se o novo espectro modelo.

Tabela 8: Concentrações das soluções utilizadas para construção do espectro modelo preparado em efluente final e respetivas incertezas.

	Amarelo	Vermelho	Azul
	[concentração de corante]	[concentração de corante]	[concentração de corante]
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Espectro modelo preparado em efluente final	(2,650 ± 0,044)	(0,550 ± 0,036)	(1,000 ± 0,033)

Na **Figura 19**, pode observar-se um espectro modelo 1:20 preparado em efluente final da ETAR de Rabada

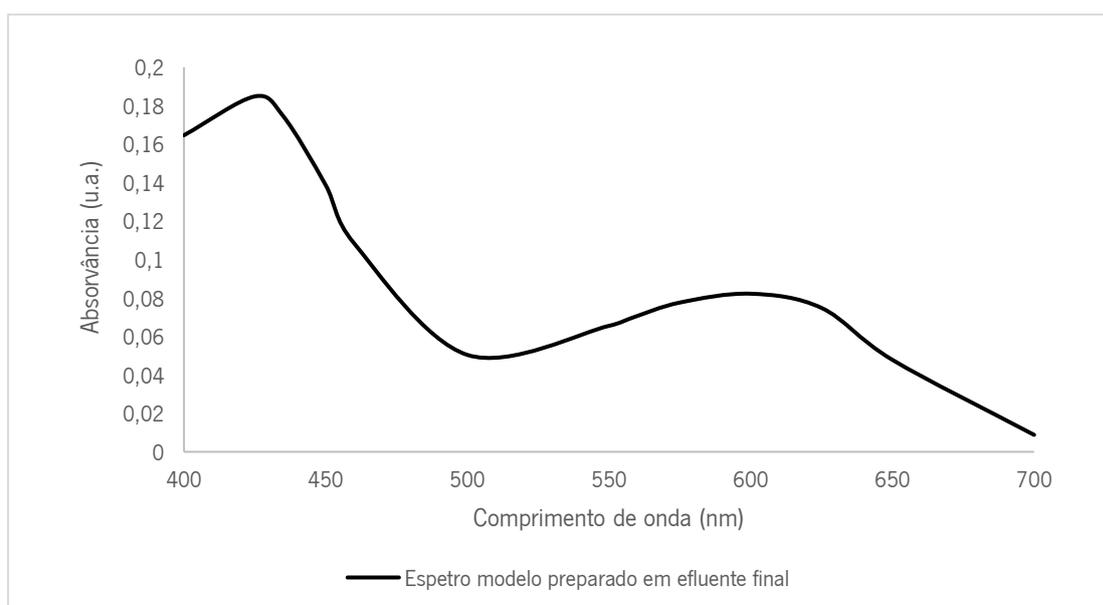


Figura 19: Espectro modelo preparado em efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de novembro.

Para obter o espectro dos interferentes dos efluentes finais da ETAR de Rabada foi feita a diferença entre os espectros modelo 1:20, obtidos em soluções preparadas em água destilada e em soluções preparadas em água residual. Para obter o espectro que contém apenas a contribuição da cor, subtrai-se o espectro de interferentes ao espectro total do efluente final de Rabada.

Na **Figura 20**, pode observar-se o espectro de interferentes e o espectro de cor de um efluente final da ETAR de Rabada.

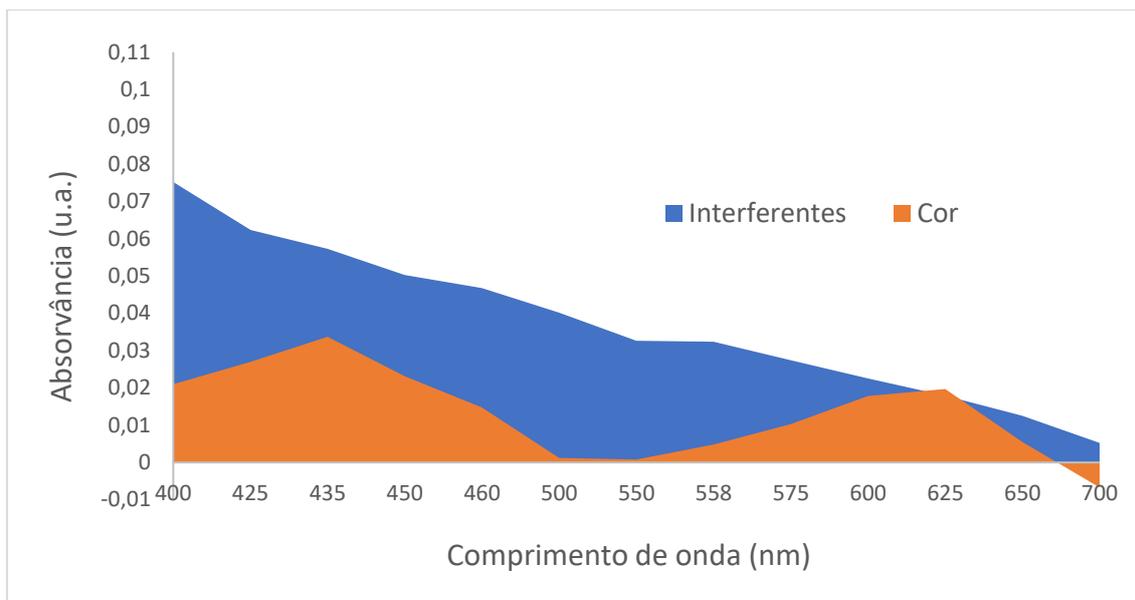


Figura 20: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 17 de novembro.

Construíram-se espectros semelhantes ao da **Figura 20**, utilizando um efluente final de Rabada de dias diferentes, que se encontram apresentados no ponto 8.2 dos anexos.

Os espectros de interferentes obtidos nos diferentes dias são semelhantes entre si, sendo que para todas os efluentes finais de Rabada as absorvâncias do espectro de interferentes são mais elevadas nos comprimentos de onda correspondentes à cor vermelha, 500 a 550, e menos elevadas nos comprimentos de onda de 400 a 450 e 575 a 650 correspondentes às cores amarela e azul. Isto poderá dever-se ao facto de que, quando se realiza a análise visual e se compara as amostras com água destilada, a cor vermelha é a mais fácil de distinguir a olho nu (ref).

4.3.1 Definição do espectro modelo tendo em conta as interferentes

De modo a definir melhor o espectro modelo preparado em efluente final, construíram-se 8 espectros modelo preparados em efluente final da ETAR de Rabada, de dias diferentes. Estes espectros encontram-se no ponto 8.3 dos anexos. Utilizaram-se 8 efluentes finais da ETAR de Rabada recolhidos entre novembro de 2020 a janeiro de 2021, englobando as épocas de chuva e de estio. Traçaram-se os espectros destas soluções e para cada valor de comprimento de onda calculou-se a média das absorvâncias medidas nos diferentes dias e o correspondente desvio padrão. Utilizando os valores médios das absorvâncias definiu-se o espectro modelo.

Os limites de confiança foram calculados a partir dos desvios padrão da média, para um nível de confiança de 95%.

A **Figura 21**, está representado o espectro modelo e o respetivo intervalo de confiança.

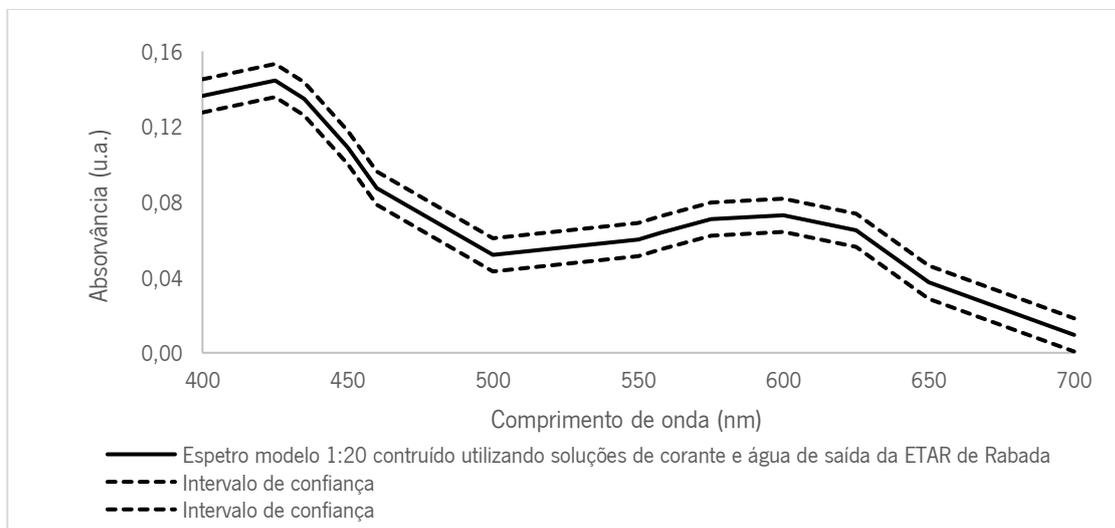


Figura 21: Média de 8 dos espectros modelo 1:20 e o correspondente intervalo de confiança construídos utilizando soluções de corante e efluente final da ETAR de Rabada obtidos em dias diferentes.

Determinou-se a precisão intermédia e o coeficiente de variação utilizando o desvio padrão máximo de modo a representar a maior variação possível, obtendo-se um valor de 15,6%.

Para comparar o espectro modelo obtido por este método com o obtido quando a amostra foi sujeita ao método da ozonização, construiu-se um espectro, somando o espectro dos interferentes obtidos quando foi utilizado o método da ozonização de um efluente final da ETAR de Rabada ao espectro modelo obtido em água destilada e comparou-se o mesmo com o espectro modelo preparado em efluente final da ETAR de Rabada. Na **Figura 22** estão apresentados os dois espectros, assim como o intervalo de confiança definido para o espectro modelo traçado com água da ETAR de Rabada.

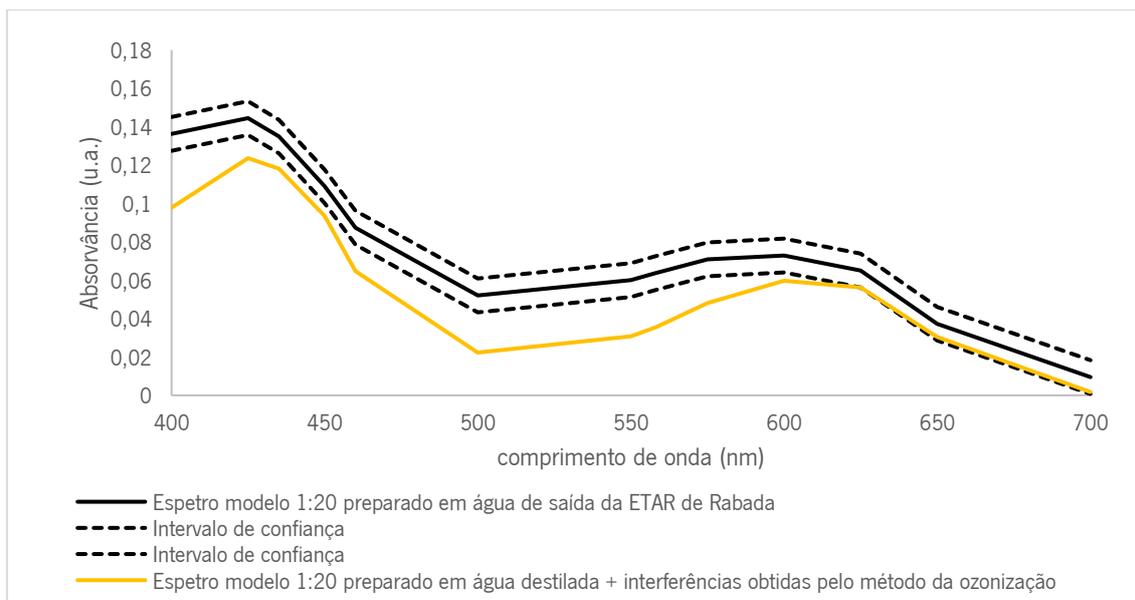


Figura 22: Espectro modelo 1:20 preparado em efluente final de Rabada e o respetivo intervalo de confiança, e espectro de interferentes obtido pelo método da ozonização adicionado ao espectro modelo 1:20 preparado em água destilada.

Analisando a **Figura 22** verifica-se que os espetos modelo 1:20 obtidos pelo método da ozonização e pelo método do espectro modelo preparado em água residual são diferentes entre si, o espectro modelo após ozonização encontra-se mais baixo, e não se encontra dentro do intervalo de confiança do espectro modelo em água residual. Isto é devido ao facto de a metodologia por ozonização remover cor e interferentes.

A **Figura 23** apresenta os espectros de interferência obtidos com recurso às duas metodologias ozonização e sem recurso à ozonização.

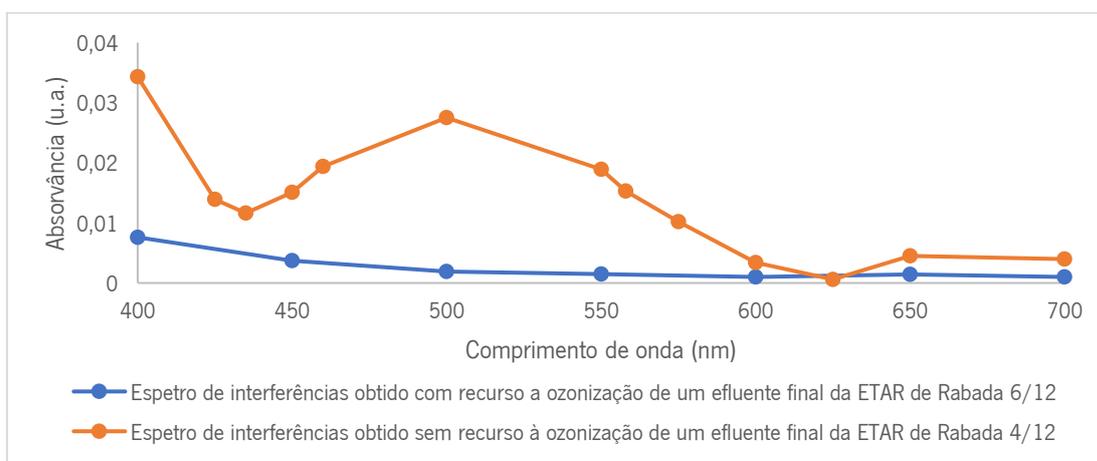


Figura 23: Espectro de interferências obtido com recurso a ozonização e espectro obtido com recurso a espectrometria de efluentes de Rabada do mês de dezembro de 2020.

Nesta figura podemos observar que o espectro de interferências obtido utilizando a metodologia da ozonização é inferior à resolução digital do espectrofotômetro e muito diferente do espectro de interferências obtido utilizando a outra metodologia, mais uma vez, devido à metodologia do ozono eliminar cor e interferentes durante o processo.

4.4. Comparação entre os métodos: espectro modelo e análise visual

Para avaliar o método espectrofotométrico desenvolvido (espectro modelo), e após a construção do novo espectro modelo, comparou-se os resultados obtidos por este método espectrofotométrico com o método da análise visual, qualitativamente, na classificação da cor de águas residuais das ETAR de Rabada, Lordelo, Agra e Serzedelo.

Na **Figura 23** apresenta-se o espectro modelo 1:20 preparado em água residual e os efluentes finais de 4 ETAR diferentes classificados como não visíveis por análise visual.

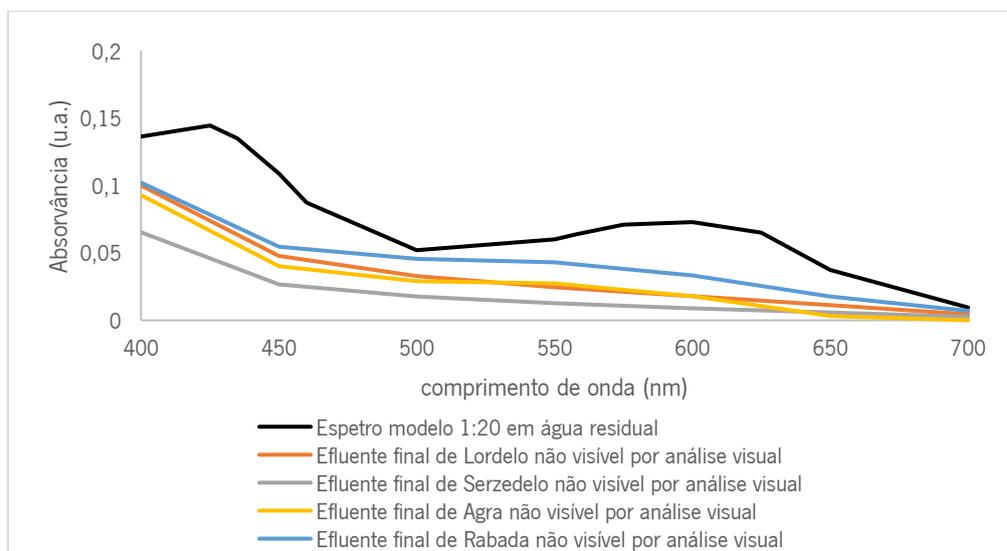


Figura 24: Espectros de efluentes finais não visíveis das diferentes ETAR recolhidas ao longo de 2020.

Como se pode observar pelos espectros traçados para os efluentes finais das várias ETARs, **Figuras 24**, os efluentes finais classificados como cor não visível por análise visual, apresentam espectros com absorvâncias inferiores às do espectro modelo. Assim, podemos concluir que estas amostras também são classificadas como tendo cor não visível pelo método espectrofotométrico do espectro modelo.

Foi efetuado o mesmo procedimento utilizando efluentes finais preparados previamente que tinham sido consideradas como visíveis por análise visual e os espectros obtidos estão apresentados

na **Figura 25**. Como se pode ver pela **Figura 25** as absorvâncias destas amostras são superiores às do espectro modelo, para os comprimentos de onda 400 e de 450 a 550. Assim, estas amostras foram também consideradas visíveis pelo método espectrofotométrico do espectro modelo.

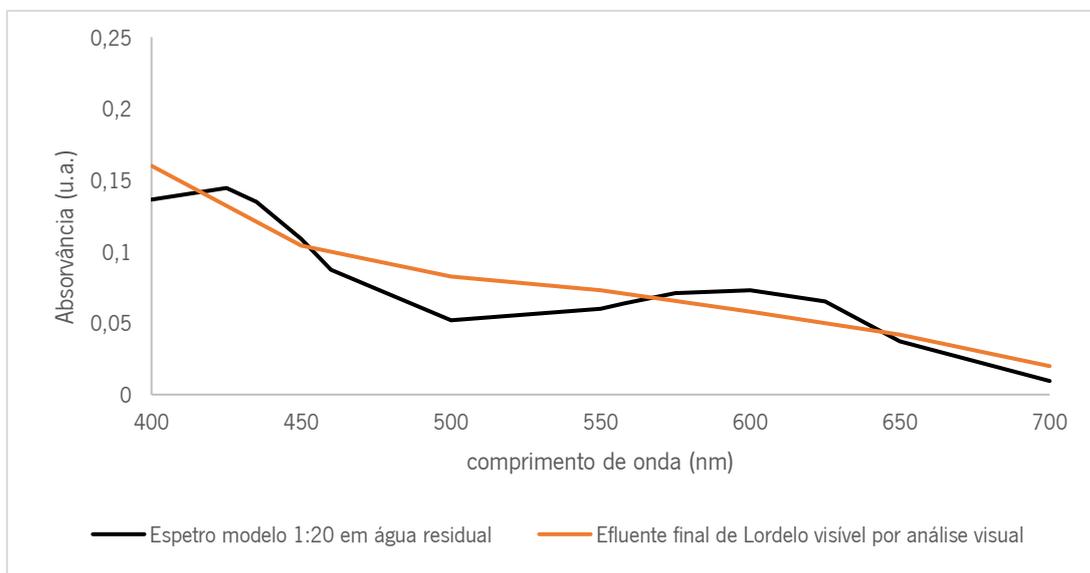


Figura 25: Espectro de efluente final da ETAR de Lordelo visível por análise visual.

Para validar o método e o espectro modelo estabelecidos neste trabalho, cerca de 100 efluentes finais de cada ETAR (total de 400 amostras), recolhidas entre janeiro e dezembro de 2020 em diferentes dias da semana, foram analisadas pelos dois métodos (análise visual e método do espectro modelo). Selecionaram-se estas águas de maneira a ter amostras de diferentes ETAR e a cobrir a época de estio e de chuva e os vários dias da semana.

Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 9**. Analisando os resultados apresentados nesta tabela conclui-se assim, que os dois métodos são equivalentes, para 100% das amostras observadas, das várias ETARs, as quais são de cor não visível. Assim, o método desenvolvido pode ser utilizado no auxílio da monitorização de águas residuais das ETAR.

Tabela 9: Comparação de resultados por análise visual e resultados pelo método do espectro modelo de efluentes finais de cor não visível.

Águas da ETAR de	Percentagem abaixo do espectro modelo
Saída de Rabada	100% das 100 amostras analisadas
Saída de Agra	100% das 100 amostras analisadas
Saída de Serzedelo	100% das 100 amostras analisadas
Saída de Lordelo	100% das 100 amostras analisadas

5. Conclusão

Para minimizar o impacto ambiental de descargas de águas residuais no meio aquático, a União Europeia estabeleceu, como valor limite de emissão (VLE), para o parâmetro da cor, uma não visibilidade na diluição de 1:20¹.

Como a comparação visual tem um elevado caráter subjetivo, no estudo realizado por Andreia Torres³ foi desenvolvido uma metodologia baseada na construção de um espectro modelo, como método alternativo para a monitorização da cor de águas residuais. Este espectro foi construído e validado em matriz de água destilada, posteriormente comparou-se este espectro com espectros de amostras de efluente final da ETAR de Rabada, em que se subtraiu interferências. Estas interferências foram determinadas através da eliminação da cor utilizando ozono e análise espectrofotometricamente da mesma na área do visível.

Neste trabalho, começou-se por validar a metodologia anterior, utilizando um procedimento semelhante ao utilizado no laboratório da APA, em que a análise da visibilidade foi realizada em tubos de Nessler, alternativamente a utilização de provetas de 1 L utilizadas anteriormente. Os espectros modelo obtidos foram distintos, uma vez que os tubos de Nessler possuem uma qualidade do vidro superior e um percurso ótico inferior ao utilizado anteriormente.

Neste estudo contruiu-se um espectro modelo numa matriz de água residual, efluente final. A subtração deste espectro modelo ao espectro traçado em água destilada, permitiu obter o espectro das interferências para este tipo de matriz. Estas interferências apresentaram-se superiores às obtidas por ozonização, já que esta metodologia promovia a remoção de cor e também de alguns compostos orgânicos que contribuíam para as interferências.

Para validar o espectro modelo contruído com matriz água residual, como base de comparação para afirmar uma não visibilidade na diluição de 1:20, comparou-se o histórico de amostras de todas as ETAR, com resultados não visível a diluição de 1:20, tendo-se verificado um resultado de 100 % concordante entre as duas metodologias.

Assim conclui-se que uma metodologia onde se compara um espectro na zona do visível de uma amostra de água residual de saída da ETAR, com o espectro modelo contruído numa matriz de água residual com visibilidade no limite da diluição de 1:20, pode ser utilizada como auxiliar para monitorização do parâmetro cor de uma amostra de saída destas ETAR. Esta determinação pode ser feita online, e os valores podem ser utilizados para determinar o impacto poluente no meio

recetor, e para ajustes e otimizações dos recursos do processo de tratamento de eliminação de cor.

6. Bibliografia

1. Ministério do Ambiente. Decreto-Lei n.º 236/98. *Diário da República n.º 176/1998, Série I-A 1998-08-01 N.º 176*, 3676–3722 (1998).
2. Dom, R., Castro, P. De, Real, V. & Real, V. *Licença de Utilização dos Recursos Hídricos - Rejeição de Águas Residuais*. vol. 0 (2019).
3. Torres, A. Desenvolvimento e implementação de um método espectrofotométrico para a monitorização, em tempo real, do parâmetro cor de águas residuais. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, (2018).
4. Henze, M., van Loosdrecht, M. C. M., Ekama, G. A. & Brdjanovic, D. *Biological Wastewater Treatment*. (IWA Publishing, 2008).
5. Molinos-Senante, M., Garrido-Baserba, M., Reif, R., Hernández-Sancho, F. & Poch, M. Assessment of wastewater treatment plant design for small communities: Environmental and economic aspects. *Sci. Total Environ.* **427–428**, 11–18 (2012).
6. Eckenfelder, J. *Wastewater treatment. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* vol. 29 (2006).
7. Sonune, A. & Ghate, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* **167**, 55–63 (2004).
8. Tilley, E., Lüthi, C., Morel, A., Zurbrügg, C. & Schertenleib, R. Compendium of Sanitation Systems and Technologies. *Development* 158 (2014).
9. Lofrano, G. & Brown, J. Wastewater management through the ages: A history of mankind. *Sci. Total Environ.* **408**, 5254–5264 (2010).
10. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. & Pandit, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manage.* **182**, 351–366 (2016).
11. Hernández-Chover, V., Bellver-Domingo, Á. & Hernández-Sancho, F. Efficiency of wastewater treatment facilities: The influence of scale economies. *J. Environ. Manage.* **228**, 77–84 (2018).
12. Quadros, S., Rosa, M. J., Alegre, H., Silva, C. & Ramalho, P. Avaliação de desempenho operacional de ETAR urbanas. *Simpósio Luso-Brasileiro Eng. Sanit. e Ambient.* (2015).
13. SIDVA - Tratave. <https://tratave.pt/> acedido em 22/3/20.
14. Instituto Português da Qualidade. NP EN ISO 9001:2015 - Sistemas de Gestão da Qualidade Requisitos. *Inst. Port. da Qual.* 1–40 (2015).
15. IPQ. NP EN ISO 14001:2015 - Sistemas de Gestão Ambiental, Requisitos e linhas de orientação para a sua utilização. *Inst. Port. da Qual.* 399–410 (2015) doi:10.1515/9783110882704-022.
16. Fredette, T. J., Foran, C. M., Brasfield, S. M. & Suedel, B. C. Environmental engineering of navigation infrastructure: A survey of existing practices, challenges, and potential opportunities. *Integrated Environmental Assessment and Management* vol. 8 (2012).

17. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. & Parkin, G. F. *Chemistry for environmental engineering and science*. 5th Edition, McGraw Hill Inc., New York. (2003).
18. Rieger, L., Langergraber, G., Thomann, M., Fleischmann, N. & Siegrist, H. Spectral in-situ analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. *Water Sci. Technol.* **50**, 143–152 (2004).
19. Gong, J., Liu, Y. & Sun, X. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Res.* **42**, 1238–1244 (2008).
20. Takeuchi, Y., Mochizuki, K., Matsunobu, N., Kojima, R., Motohashi, H., Yoshimoto, S. Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological activated carbon treatment. *Water Sci. Technol.* **35**, 171–178 (1997).
21. Método interno PQ3 ed.16 (2019-10-21); Método no âmbito da acreditação flexível intermédia; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 5220D.
22. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg (editores), 21^a Edição, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC. (2005).

7. Anexos

7.1. Espectros de efluente final das ETAR de Agra e Serzedelo, traçados na zona do UV e visível antes e depois de submetidos a tratamento com ozono.

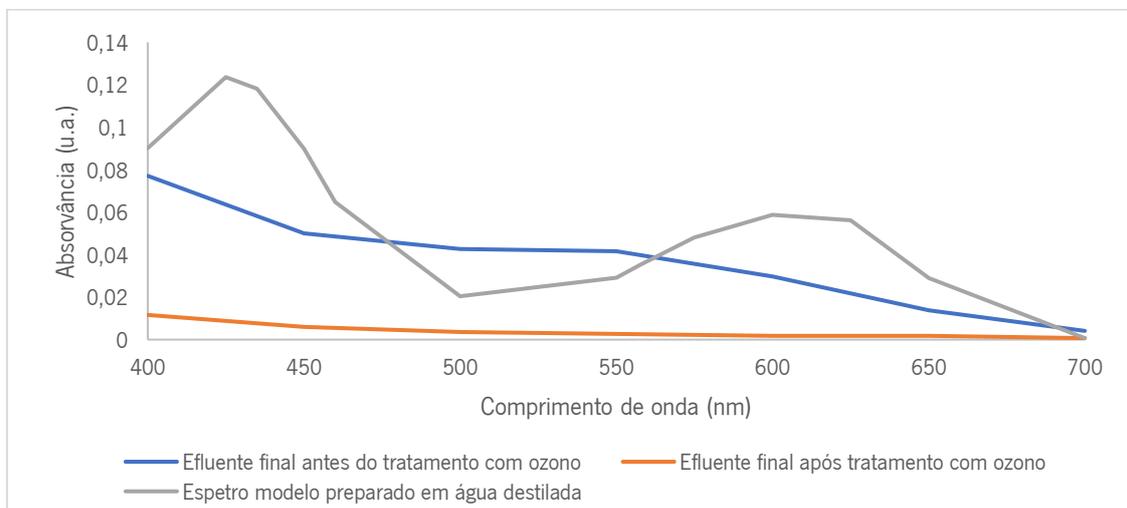


Figura A1: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Rabada do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

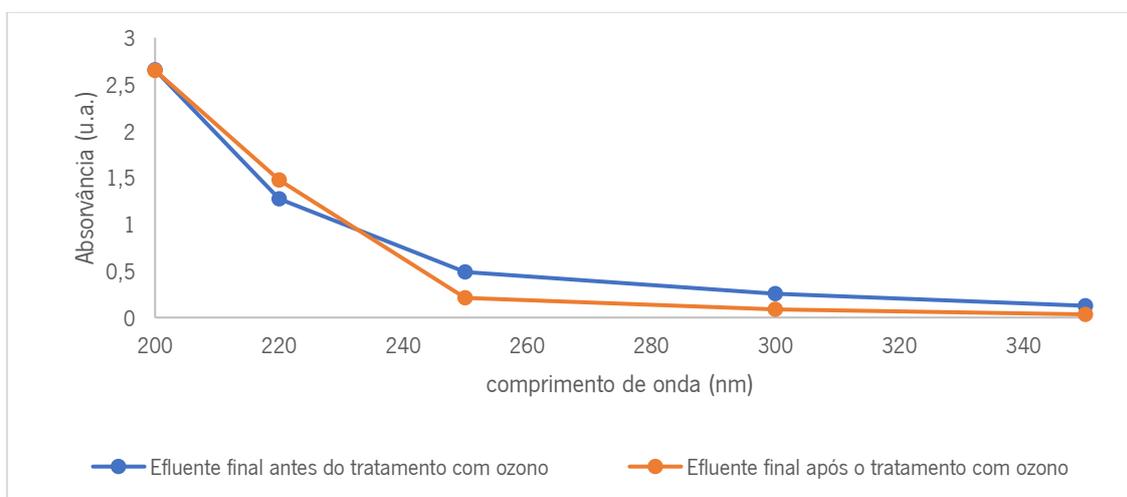


Figura A2: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Rabada do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

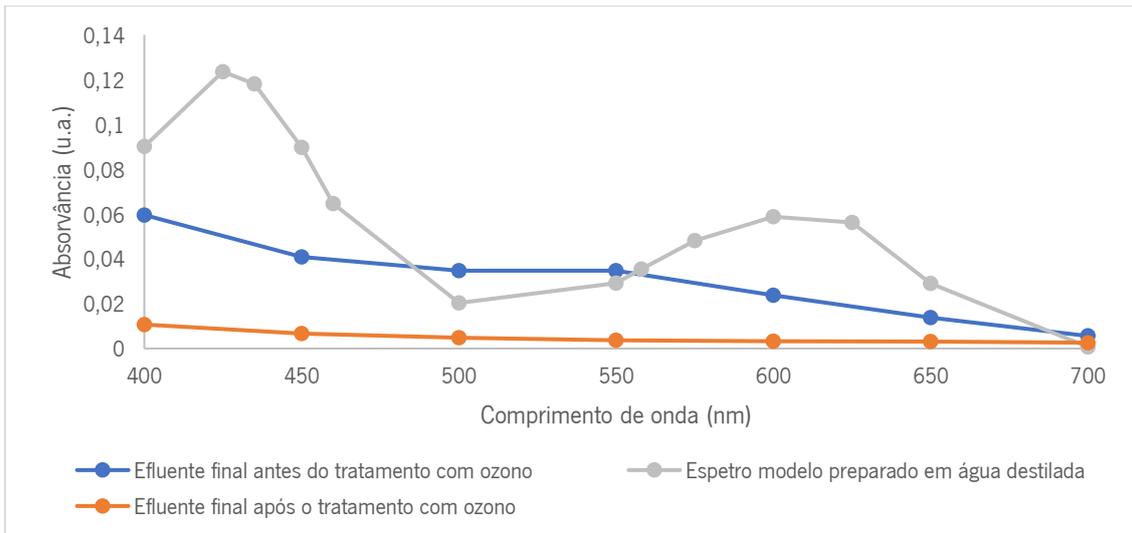


Figura A3: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

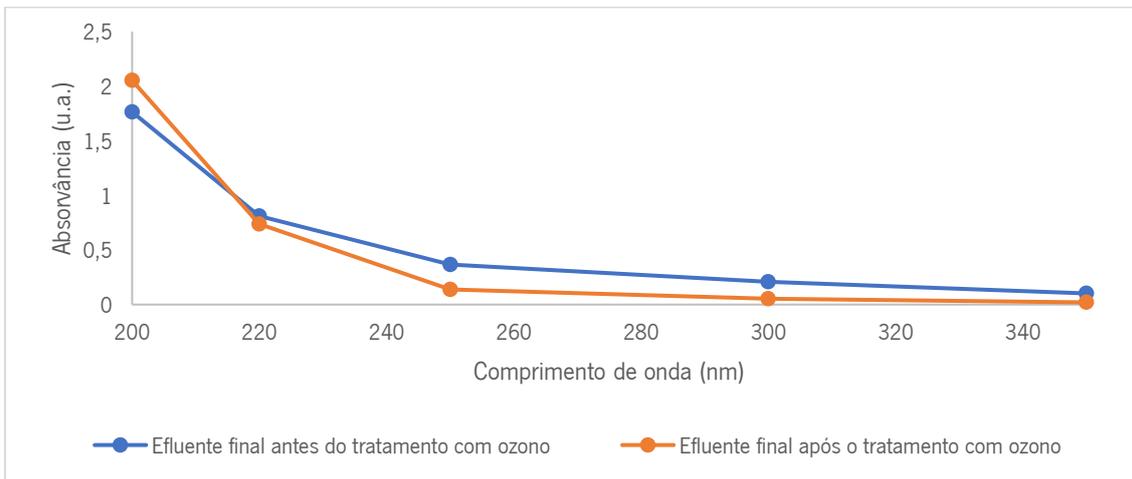


Figura A4: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

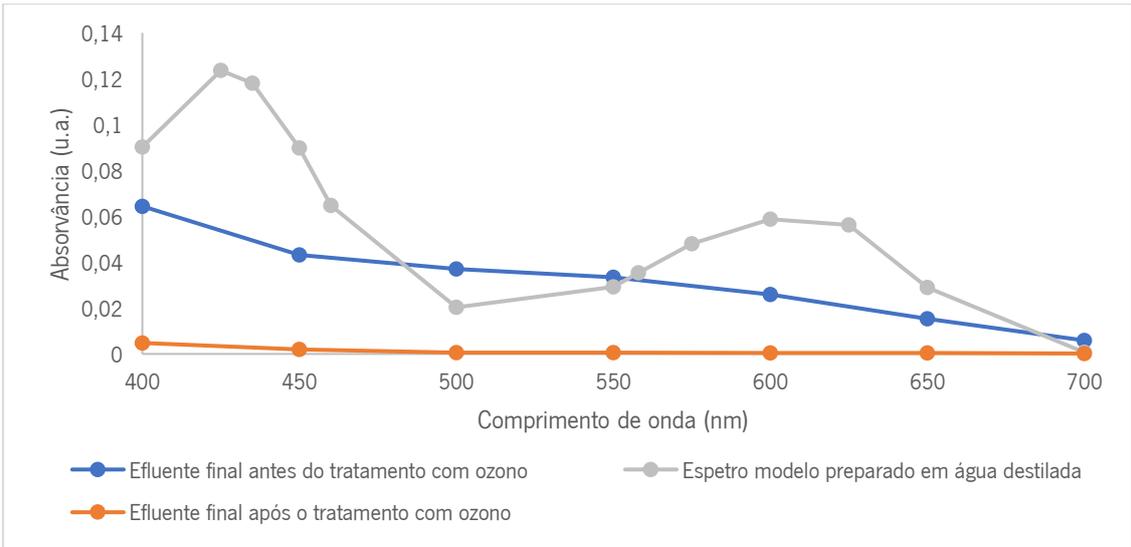


Figura A5: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

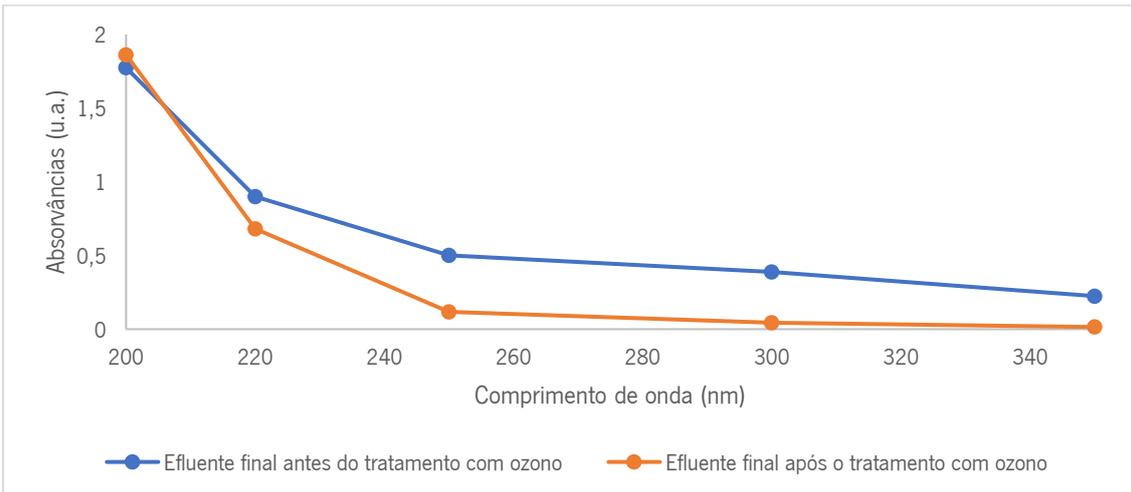


Figura A6: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

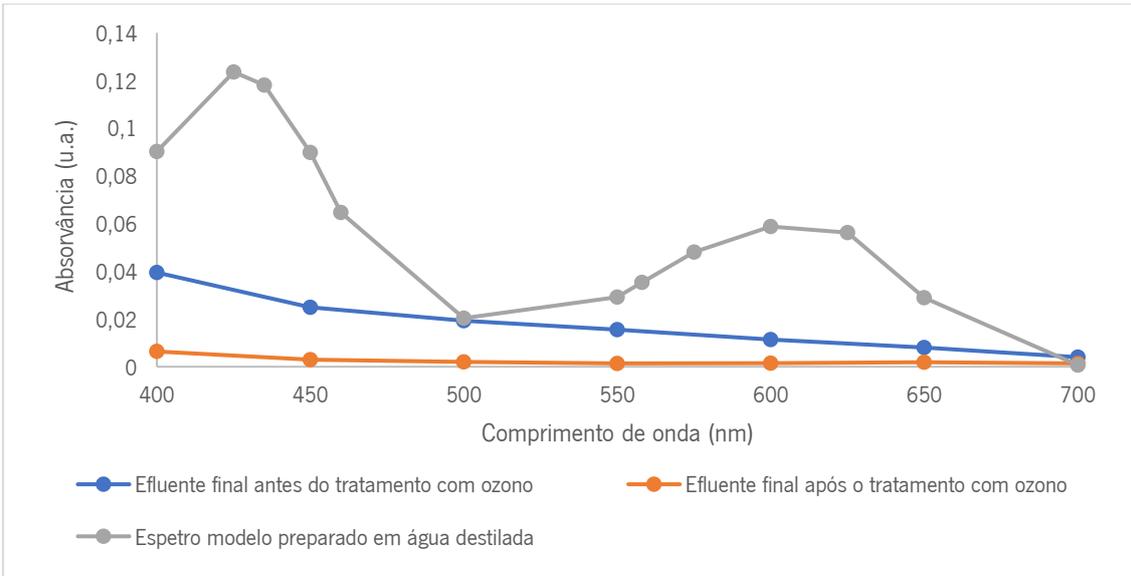


Figura A7: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Agra do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

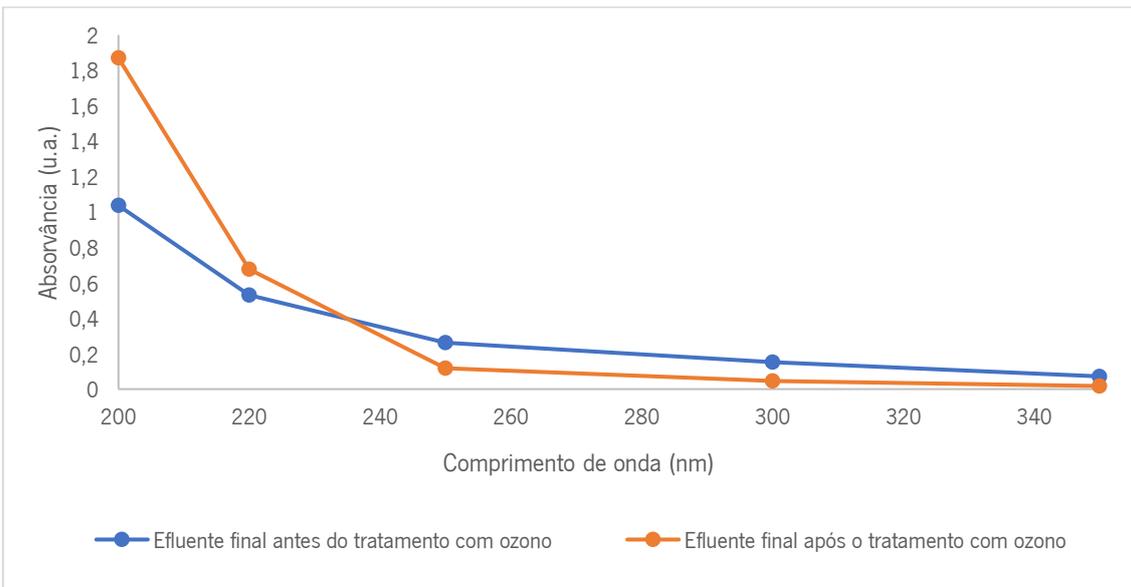


Figura A8: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Agra do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

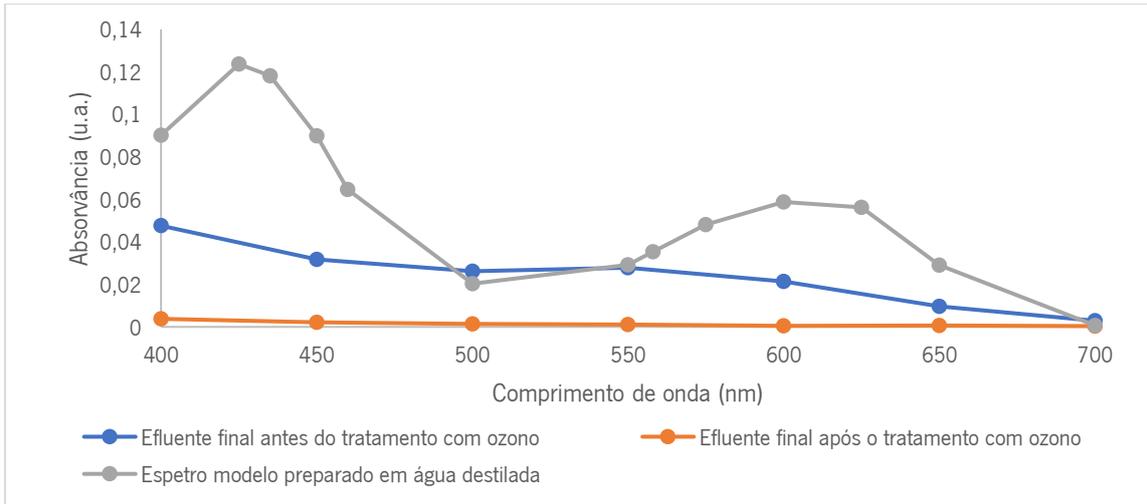


Figura A9: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

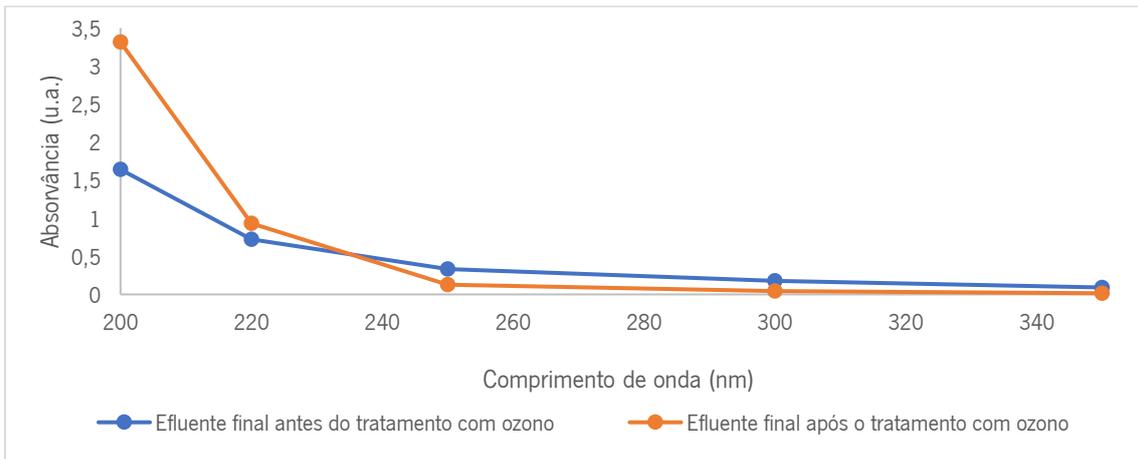


Figura A10: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 6/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

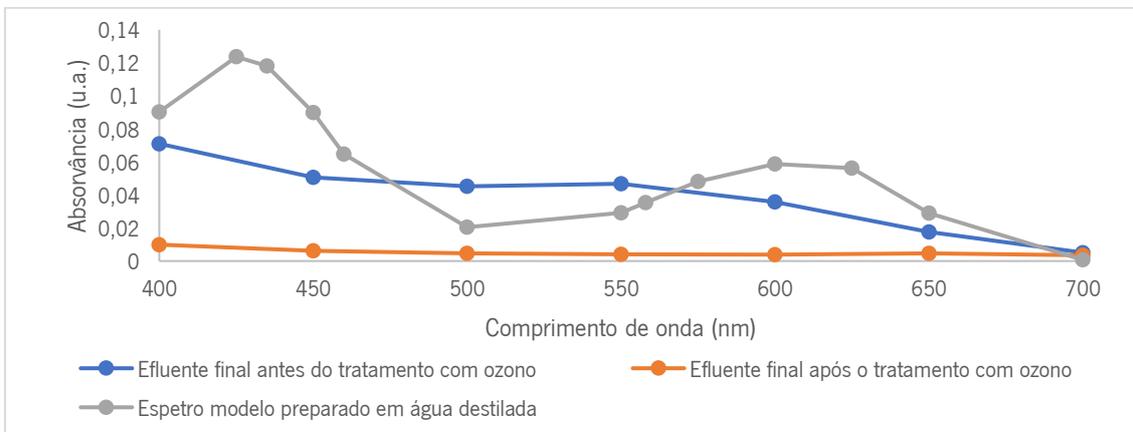


Figura A11: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

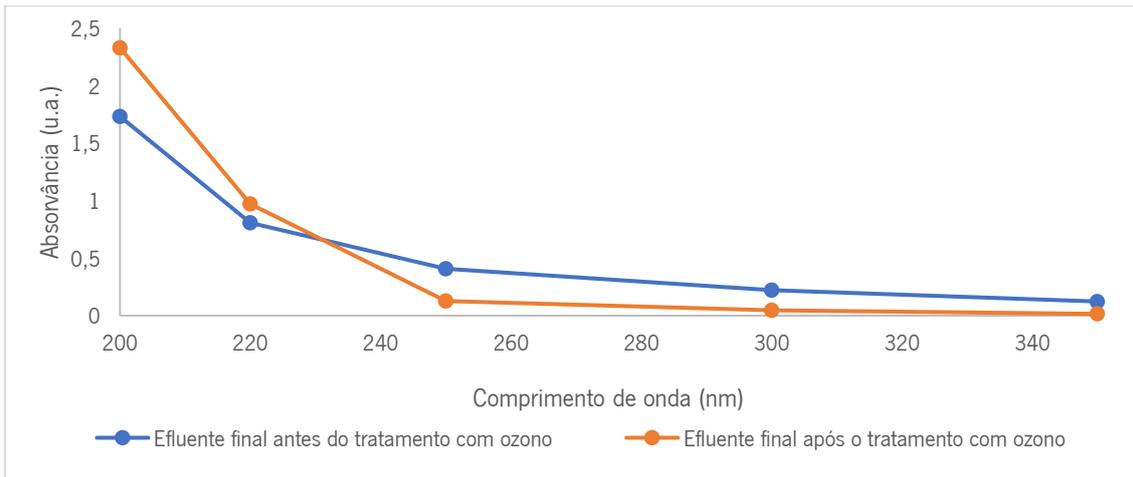


Figura A12: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

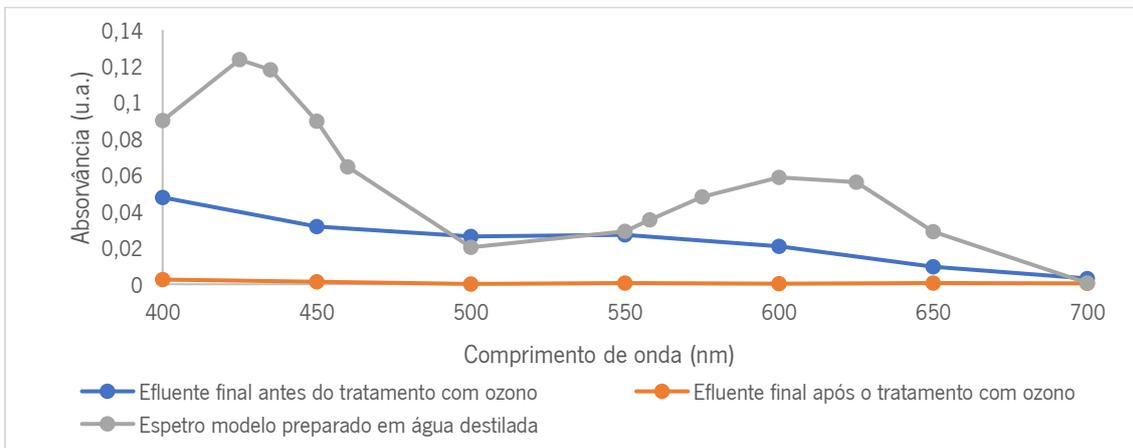


Figura A13: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

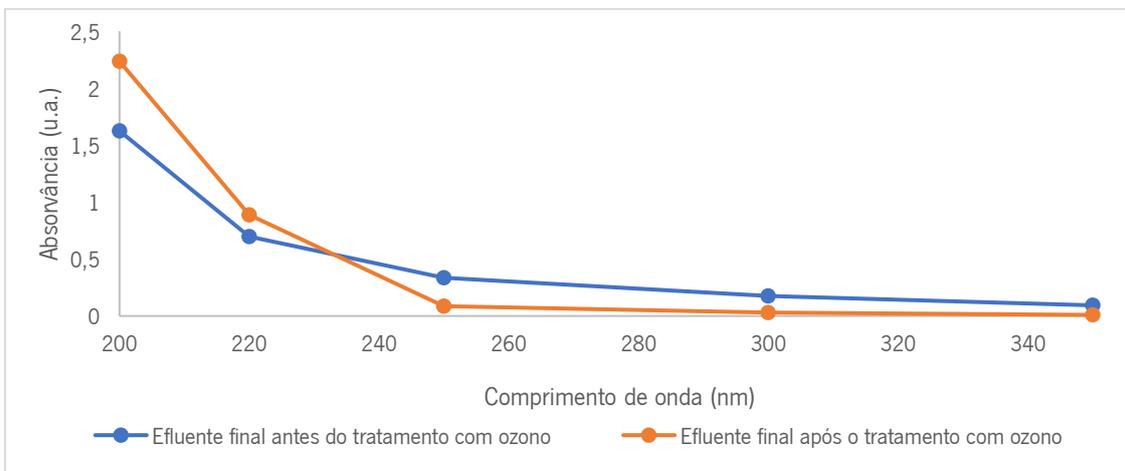


Figura A14: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Serzedelo do dia 8/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

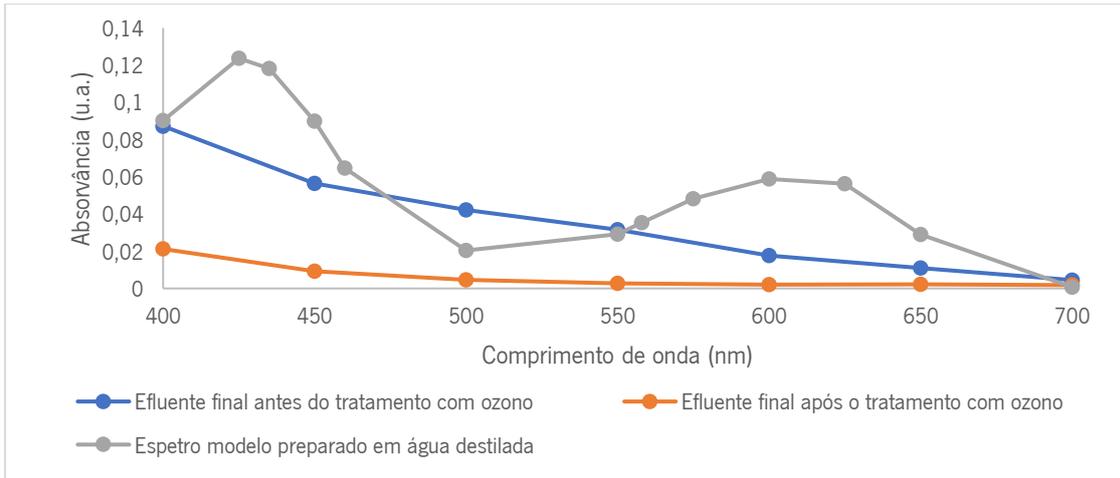


Figura A15: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

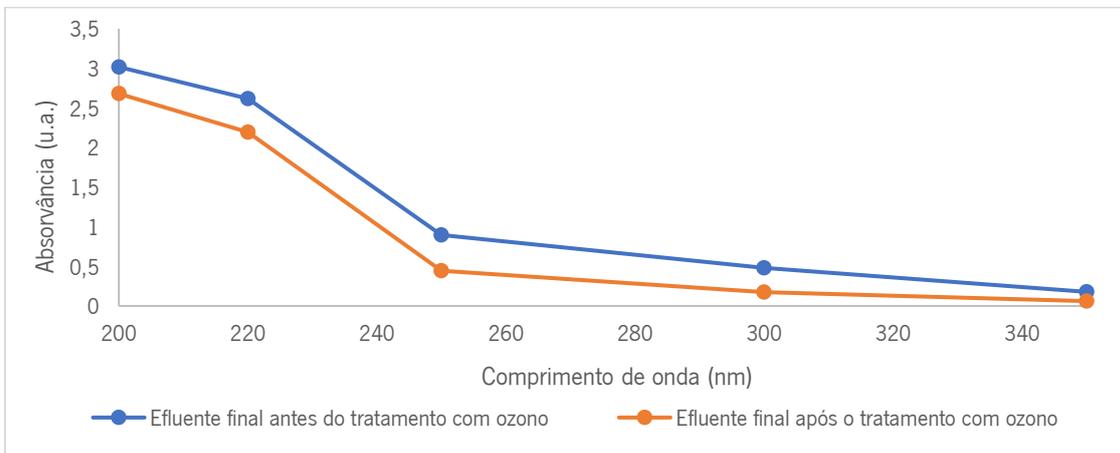


Figura A16: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 7/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

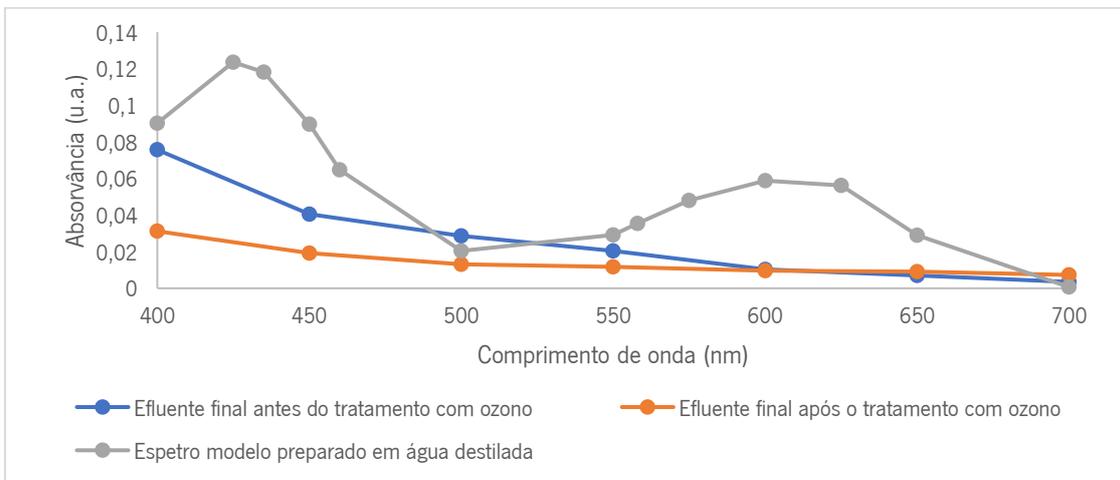


Figura A17: Espectros na zona do visível de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 10/12/19 antes e após o tratamento com ozônio.

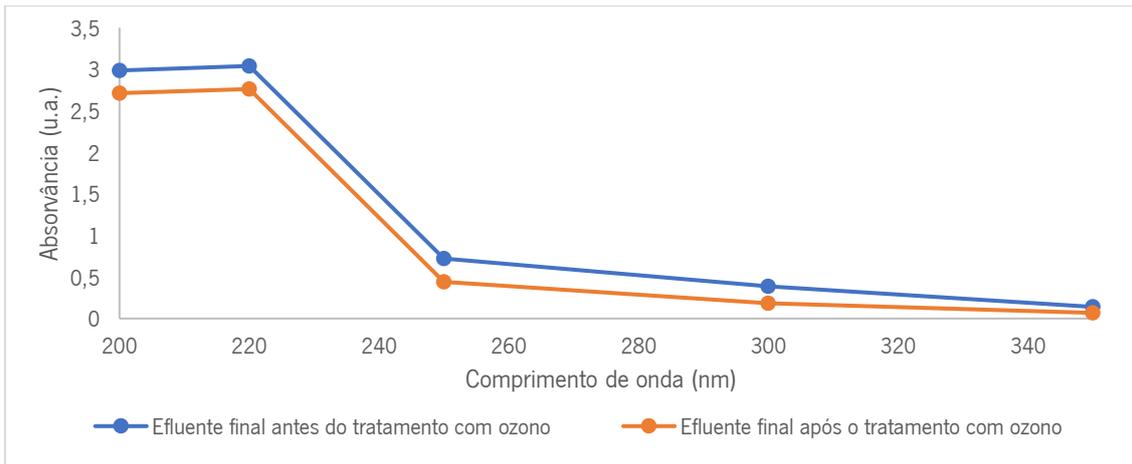


Figura A18: Espectros na zona do UV de efluente final da ETAR de Lordelo do dia 10/12/19 antes e após o tratamento com ozono.

7.2. Espectros de interferentes e espectro da cor de efluentes finais da ETAR de Rabada de setembro de 2020 a janeiro de 2021

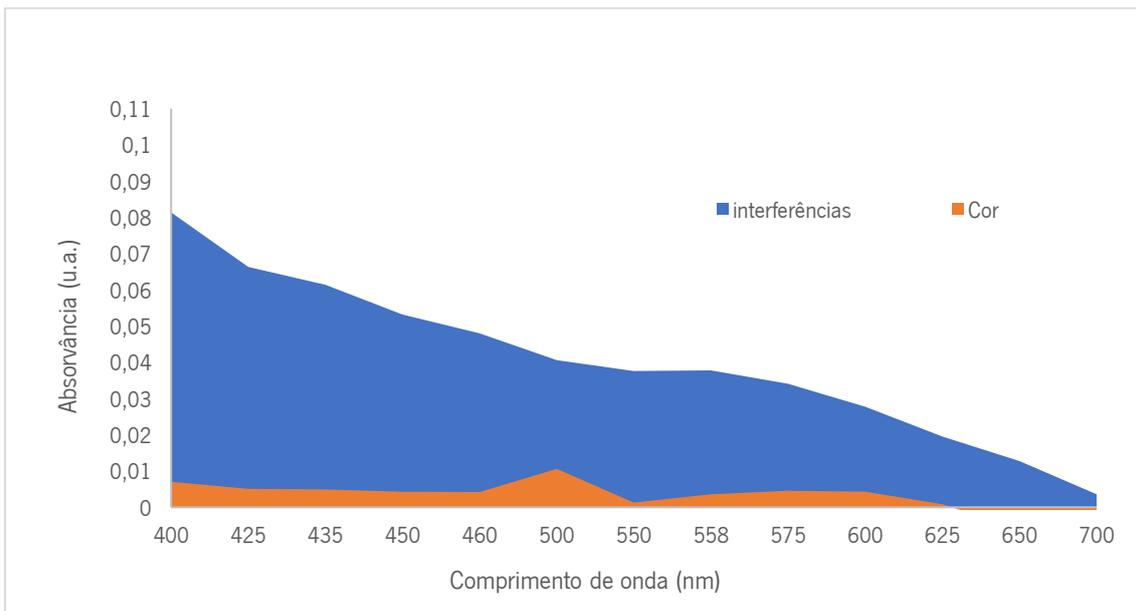


Figura A19: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de setembro de 2020

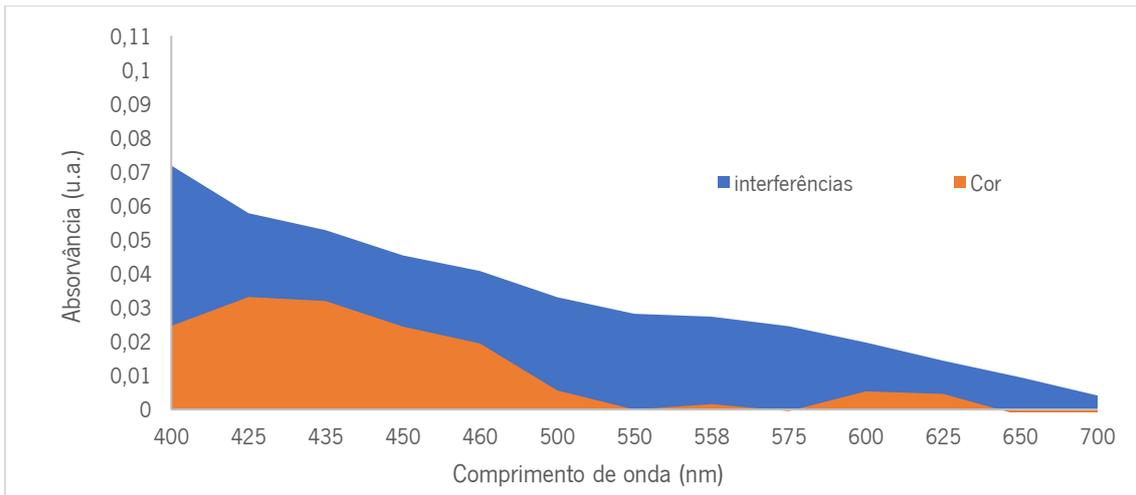


Figura A20: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 30 de novembro de 2020

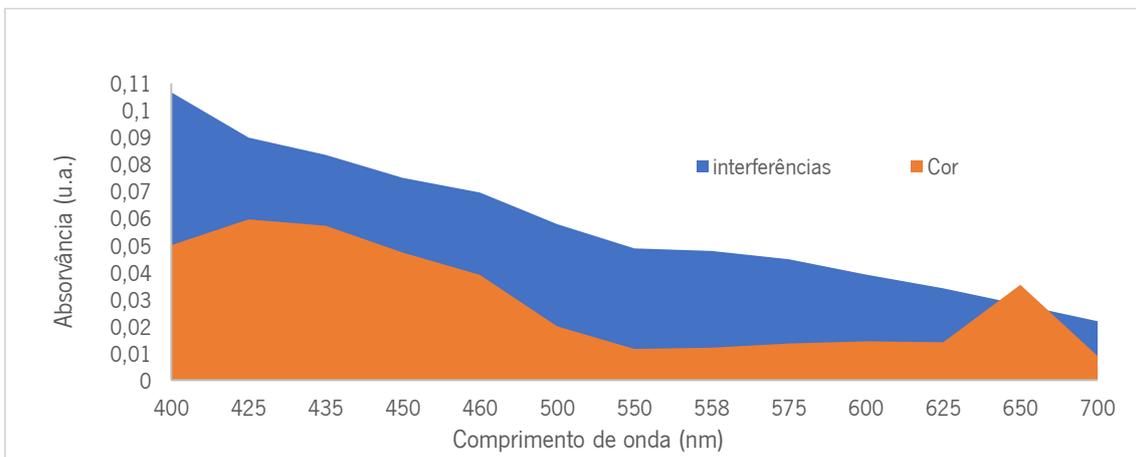


Figura A21: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 2 de dezembro de 2020

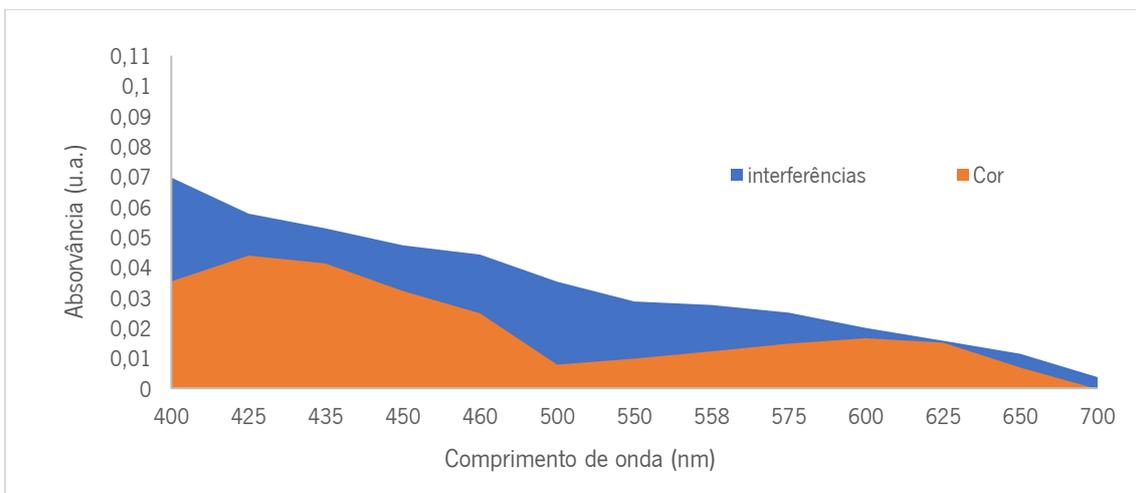


Figura A22: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 4 de dezembro de 2020

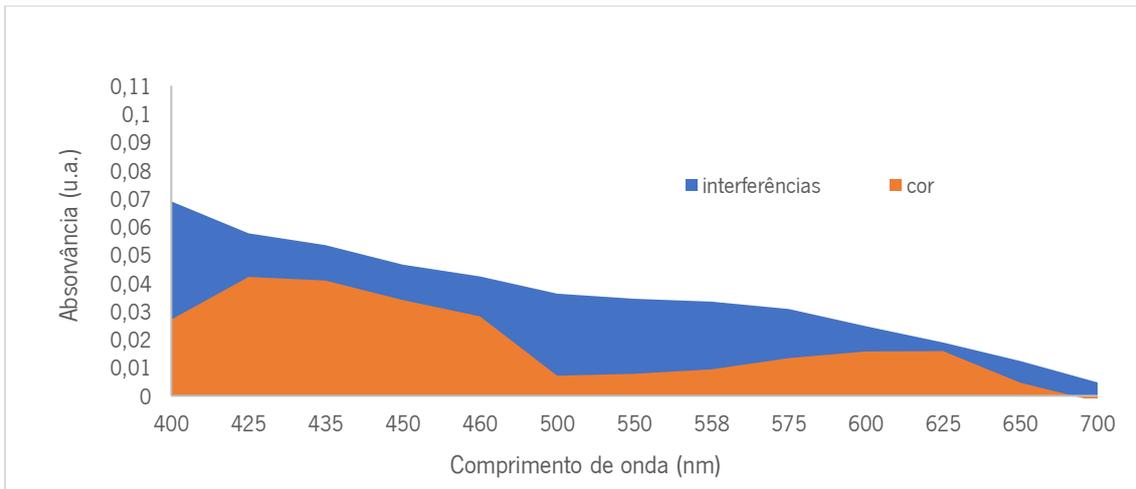


Figura A23: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 19 de dezembro de 2020

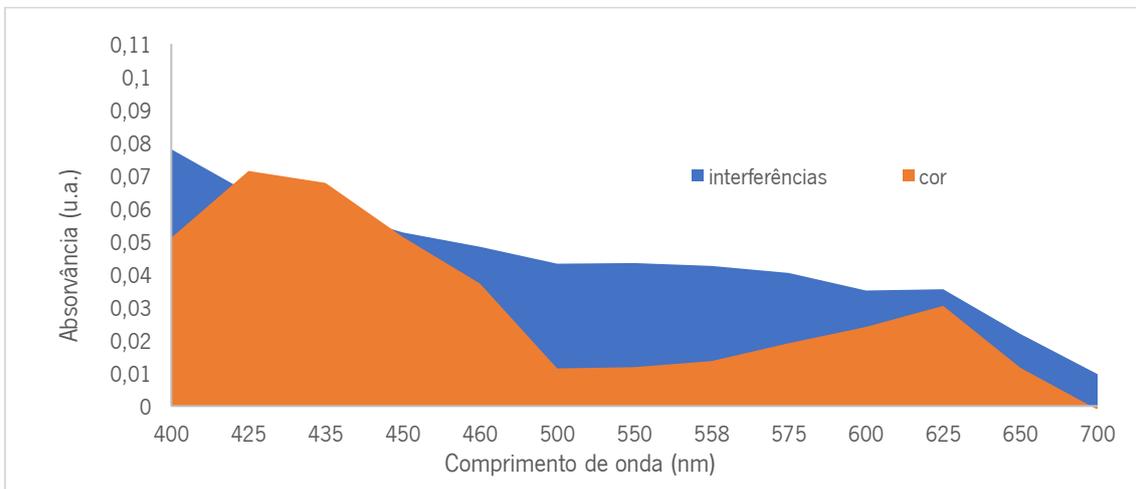


Figura A24: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 20 de dezembro de 2020

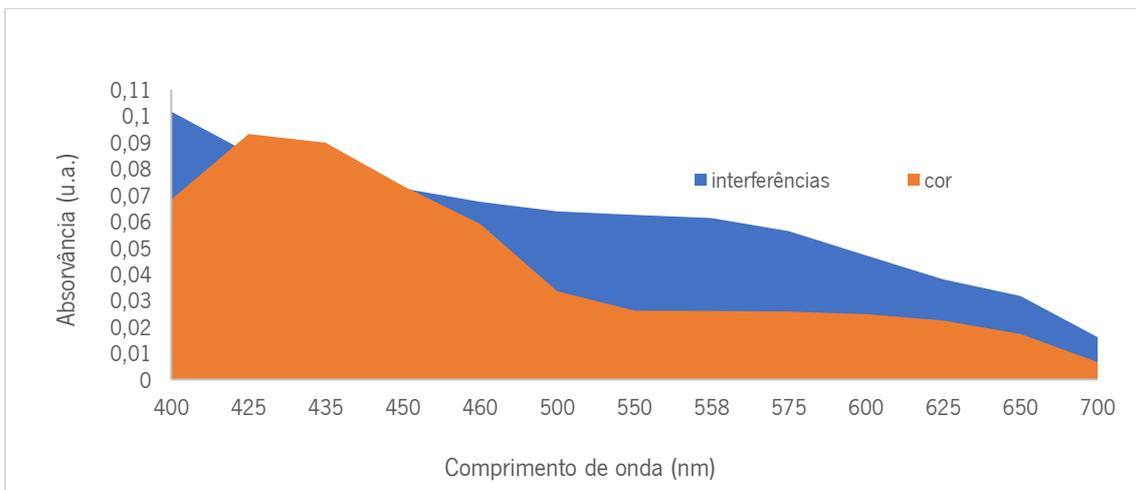


Figura A25: Espectro de interferentes e espectro da cor de efluente final da ETAR de Rabada do dia 18 de janeiro de 2021

7.3. Espectros de efluentes finais da ETAR de Rabada recolhidos entre setembro de 2020 a janeiro de 2021

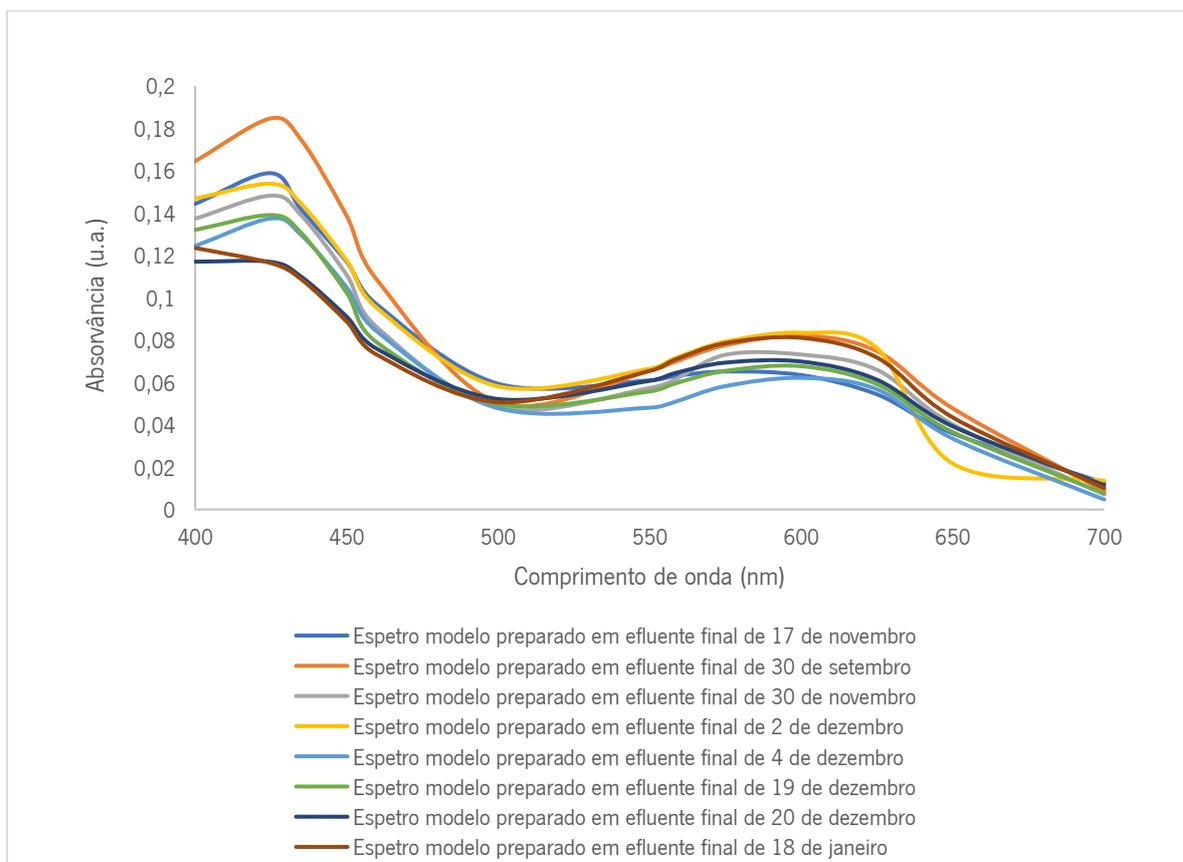


Figura A26: Espectros modelo preparados em efluente final da ETAR de Rabada obtidos nos dias entre