



Relatório de Estágio

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Colheita e Análise de Águas de Consumo,  
Piscinas e Residuais***

**Maria Celina Mendes Tavares**

Leiria, Novembro 2013



Relatório de Estágio

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Colheita e Análise de Águas de Consumo,  
Piscinas e Residuais***

**Maria Celina Mendes Tavares**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Doutora Helena Pala Dias de Sousa, Professora da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

## Agradecimento

Agradeço a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho:

À minha orientadora, Doutora Helena Pala Dias de Sousa pela orientação, dedicação, disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos e pelos inúmeros esclarecimentos de dúvidas.

A todos os colaboradores do departamento físico-química e microbiológica do Laboratório Tomaz, principalmente à Doutora Luisa Dinis, à Doutora Ana Lúcia Tavares, ao Engenheiro Pedro Timóteo, à Engenheira Laura Silva; à Sofia Pereira, ao Hugo Almeida, à Neuza Bom, à Sónia Cruz; à Mara Sousa, à Ana Jaqueline Silva, à Mónica Lopes, à Sónia Diogo, à Ana Sebastião, à Ana Margarida Santos, à Ivone Caseiro, à Apolline Pereira, um grande obrigada pela transmissão de inúmeros conhecimentos, pela disponibilidade que sempre apresentaram, pelo modo como me acolheram desde o primeiro até o último dia do meu estágio no vosso laboratório.

Agradeço a todos, particularmente ao Rui Pedro Lima, pelo apoio, carinho, pelo incentivo, pela presença constante em minha vida. Foste simplesmente essencial.

Agradeço em especial à minha família pela fundamental ajuda e por estar do meu lado sempre. Obrigada por acreditarem em mim.

## Resumo

Com o objectivo de evidenciar a importância da avaliação da qualidade da água para a saúde humana, a saúde pública e o meio ambiente em si, o presente trabalho apresenta três casos de estudo, abordando as fases essenciais à monitorização de três tipos de água, nomeadamente, água de consumo, água de piscina e água residual. O relatório descreve as técnicas de colheita mais adequadas para cada tipo de água e parâmetro a analisar, fazendo referência aos recipientes de recolha/armazenamento e ao modo de conservação das amostras até ao momento da realização da análise. Apresenta também os métodos analíticos utilizados para determinação dos parâmetros organoléticos, físico-químicos e microbiológicos estudados; e as consequências que cada parâmetro tem, direta ou indiretamente, na saúde humana e no meio ambiente. Os resultados obtidos permitiram concluir que a água residual analisada se encontra em conformidade com a legislação aplicada. No caso da água de piscina, verifica-se conformidade em todos os parâmetros analisados, excepto a condutividade eléctrica, os Germes a 37 °C e os Estafilococos totais. Quanto à água de consumo, verifica-se a conformidade em todos os parâmetros analisados, excepto o cloro residual livre. As análises efectuadas foram objecto de verificação por aplicação de métodos de controlo previamente definidos, podendo concluir-se que todos os ensaios realizados estiveram de acordo com o critério de aceitação.

**Palavra-chave:** Água Residual; Piscina; Consumo; Colheita; Amostragem.

## Abstract

With the objective to evidence the importance of the water quality evaluation to the human health, public health and the environment itself, this work presents three cases of study, addressing key stages to monitoring three types of water, namely, drinking water, swimming pool water and wastewater. The report describes the harvesting techniques best suited for each type of parameter to analyze water and with reference to containers of collection/storage and conservation mode of samples until the time of doing the analysis. It also presents analytical methods used for determination of organoleptic, physicochemical and microbiological parameters study, as such as the consequences that each parameter may cause directly or indirectly on human health and the environment. The results showed that the wastewater is analyzed in accordance with the legislation. The case of swimming-pool water, there is accordance in all other parameters, except for the electrical conductivity, Germs at 37 °C and the total Staphylococcus. As the water dinking there is conformity in all other parameters, except the free residual chlorine. The analyzes were subject to verification by applying control methods previously defined, can be concluded that all tests were performed in accordance with acceptance criteria.

**Key word:** wasted waters; pool water; consumption water; sampling

# Índice de Figuras

<b>FIGURA 1:</b> FLUXOGRAMA DE UMA AMOSTRA COMPOSTA MANUAL (LESSON 3 SAMPLING, 25/02/2013). .....	20
<b>FIGURA 2:</b> POSICIONAMENTO DA MANGUEIRA DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO DURANTE A COLHEITA DA AMOSTRA (LABORATÓRIO TOMAZ, 035A11/E1; 2013) .....	21
<b>FIGURA 3:</b> DIREÇÃO DA POSIÇÃO DA MANGUEIRA DO AMOSTRADOR AUTOMÁTICO, DURANTE A COLHEITA DA AMOSTRA (LABORATÓRIO TOMAZ, 035A11/E1; 2013) .....	21
<b>FIGURA 4:</b> MEDIÇÃO DA TURVAÇÃO PELO MÉTODO DO JACKSON (OF TIME AND THE RIVER - TURBIDITY 1931 TO 1972). .....	24
<b>FIGURA 5:</b> MEDIÇÃO DA TURVAÇÃO PELO MÉTODO NEFELOMÉTRICO (TURBIDITY METHODS AND CALIBRATION, 07/01/2013) .....	25
<b>FIGURA 6:</b> CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS SÓLIDOS (GERSINA NOBRE DA R. JUNIOR, 09/03/2013). .....	36
<b>FIGURA 7:</b> PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DE BACTÉRIAS COLIFORMES TOTAIS (MÉTODO INTERNO N.º 080 (09.06.2008)).....	46
<b>FIGURA 8:</b> PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DE <i>E. COLI</i> ( MÉTODO INTERNO N.º 080 (09.06.2008))... ..	48
<b>FIGURA 9:</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EXATIDÃO E DA PRECISÃO. ....	58
<b>FIGURA 10:</b> COLHEITA DA ÁGUA DA TORNEIRA DO CONSUMIDOR.....	61
<b>FIGURA 11:</b> DETERMINAÇÃO DA OXIDABILIDADE AO PERMANGANATO DE POTÁSSIO .....	65
<b>FIGURA 12:</b> COLHEITA DA ÁGUA DE PISCINA .....	70
<b>FIGURA 13:</b> DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS .....	82
<b>FIGURA 14:</b> EXTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS/ÓLEOS E GORDURAS DA AMOSTRA.....	84
<b>FIGURA 15:</b> DETERMINAÇÃO DE CQO.....	86

# Índice de Tabelas

<b>TABELA 1:</b> INTERLIGAÇÃO ENTRE USOS E QUALIDADE DE ÁGUA (BENILDE MENDES <i>ET AL.</i> , 2004). .....	4
<b>TABELA 2:</b> COMPARAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE DESINFECÇÃO (HELENA PALA DE SOUSA, 2012/2013)...	27
<b>TABELA 3:</b> CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS QUANTO À DUREZA (EPAL – FICHA INFORMATIVA, 2012). .....	30
<b>TABELA 4:</b> VOLUME DE INCUBAÇÃO DE CBO <sub>5</sub> (DETRMINAÇÃO DE O <sub>2</sub> CONSUMIDO APÓS INCUBAÇÃO 5 DIAS A 20 °C). .....	40
<b>TABELA 5:</b> LIMITE DE PERCEÇÃO DOS ODORES DE DIFERENTES HIDROCARBONETOS (BENILDE MENDES <i>ET AL.</i> , 2004). .....	42
<b>TABELA 6:</b> LEITURA DA TURVAÇÃO NUMA AMOSTRA DE ÁGUA DE CONSUMO. ....	62
<b>TABELA 7:</b> DETERMINAÇÃO DO CLORO RESIDUAL LIVRE NA AMOSTRA DE ÁGUA DE CONSUMO. ....	63
<b>TABELA 8:</b> DETERMINAÇÃO DE PH NA AMOSTRA DE ÁGUA DE CONSUMO. ....	64
<b>TABELA 9:</b> DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE NA AMOSTRA DA ÁGUA DE CONSUMO. ....	65
<b>TABELA 10:</b> DETERMINAÇÃO DA OXIDABILIDADE NA AMOSTRA DE ÁGUA DE CONSUMO. ....	66
<b>TABELA 11:</b> DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL NA AMOSTRA DA ÁGUA DE CONSUMO. ....	67
<b>TABELA 12:</b> RESULTADOS OBTIDOS NA CONTAGEM DE GERMES. ....	68
<b>TABELA 13:</b> RESULTADOS OBTIDOS NA CONTAGEM DE BACTÉRIAS COLIFORMES E <i>E. COLI</i> . ....	68
<b>TABELA 14:</b> RESULTADOS OBTIDOS DE <i>CLOSTRIDIUM PERFRINGENS</i> . ....	69
<b>TABELA 15:</b> DETERMINAÇÃO DO CLORO RESIDUAL LIVRE E TOTAL NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	71
<b>TABELA 16:</b> DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	72
<b>TABELA 17:</b> DETERMINAÇÃO DE PH NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	73
<b>TABELA 18:</b> DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	74
<b>TABELA 19:</b> DETERMINAÇÃO DA TURVAÇÃO NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	74
<b>TABELA 20:</b> DETERMINAÇÃO DA OXIDABILIDADE NA AMOSTRA DA ÁGUA DE PISCINA. ....	75
<b>TABELA 21:</b> PESQUISA DE GERMES A 37 °C NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	76
<b>TABELA 22:</b> PESQUISA DE COLIFORMES TOTAIS E <i>E. COLI</i> NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	77
<b>TABELA 23:</b> PESQUISA DE <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	78
<b>TABELA 24:</b> PESQUISA DE ESTAFILOCOCOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	79
<b>TABELA 25:</b> PESQUISA DE ENTEROCOCOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DE PISCINA. ....	79
<b>TABELA 26:</b> DETERMINAÇÃO DE PH NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	81
<b>TABELA 27:</b> DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	81
<b>TABELA 28:</b> DETERMINAÇÃO DE SST, SSV E SSF NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	83
<b>TABELA 29:</b> DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS/ÓLEOS E GORDURAS NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	84
<b>TABELA 30:</b> DETERMINAÇÃO DE CQO NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	86
<b>TABELA 31:</b> DETERMINAÇÃO DE CBO <sub>5</sub> NA AMOSTRA DE ÁGUA RESIDUAL. ....	87

## Lista de Siglas/Abreviaturas

CI	Controlo de Inspeção
CN	Circular Normativa
CNQ	Conselho Nacional da Qualidade
CR1	Controlo de Rotina 1
CR2	Controlo de Rotina 2
EDTA	Ethylenediamine tetraacetic acid/ácido etilenodiamino tetra-acético
EPAL	Empresa Portuguesa de Águas Livres
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FTIR	Espectrofotometria no infravermelho
IPAC	Instituto Português de Acreditação
ISSO	Organização Internacional de Normas
PCQA	Programa de Controlo da Qualidade da Água
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
Ufc	Unidades formadoras de colónias
UFT	Unidade de Turvação pela Formazina
UJ	Unidade Jackson
UNT	Unidade de Turvação Nefelométrica
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendável

# Índice

<b>AGRADECIMENTO</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE SIGLAS/ABREVIATURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. QUALIDADE DA ÁGUA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO</b> .....	<b>5</b>
2.1.1. CONTROLO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO .....	6
2.1.2. PROGRAMA DE CONTROLO DE QUALIDADE DE ÁGUA .....	7
2.1.3. ORIENTAÇÕES DA COLHEITA DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO .....	9
2.1.4. SELEÇÃO E TIPO DE EQUIPAMENTO PARA COLHEITA DE AMOSTRA .....	12
<b>2.2. ÁGUAS DE PISCINAS</b> .....	<b>13</b>
2.2.1. ORIENTAÇÃO DA COLHEITA DE ÁGUAS DE PISCINAS .....	13
2.2.2. SELEÇÃO E TIPO DE RECIPIENTES PARA AMOSTRA .....	16
2.2.3. FREQUÊNCIA MÍNIMA DE AMOSTRAGEM .....	17
<b>2.3. ÁGUAS RESIDUAIS</b> .....	<b>17</b>
2.3.1. ORIENTAÇÃO DE AMOSTRAGEM DE ÁGUAS RESIDUAIS .....	18
2.3.2. SELEÇÃO E TIPO DE RECIPIENTE PARA AMOSTRA .....	22
<b>3. MÉTODOS E PRINCÍPIOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1. PARÂMETROS ORGANOLÉTICOS</b> .....	<b>23</b>
3.1.1. TURVAÇÃO .....	23
<b>3.2. PARÂMETROS DE CONTROLO FÍSICO-QUÍMICOS</b> .....	<b>26</b>
3.2.1. DESINFETANTE RESIDUAL .....	26
3.2.2. TEMPERATURA .....	29
3.2.3. DUREZA TOTAL .....	29
3.2.4. PH .....	31
3.2.5. CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA .....	32
3.2.6. OXIDABILIDADE AO PERMANGANATO DE POTÁSSIO (KMNO <sub>4</sub> ) .....	33
3.2.7. SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, VOLÁTEIS E FIXOS .....	35
3.2.8. CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO) .....	38
3.2.9. CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO (CBO) .....	39
3.2.10. HIDROCARBONETOS TOTAIS/ ÓLEOS MINERAIS, ÓLEOS E GORDURAS .....	41
<b>3.3. PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS</b> .....	<b>43</b>
3.3.1. QUANTIFICAÇÃO DE GERMES TOTAIS A 22 °C E A 37°C .....	44
3.3.2. QUANTIFICAÇÃO DE BACTÉRIAS COLIFORMES TOTAIS .....	45

3.3.3.	QUANTIFICAÇÃO DE <i>ESCHERICHIA COLI</i> .....	47
3.3.4.	QUANTIFICAÇÃO DE <i>CLOSTRIDIUM PERFRINGENS</i> .....	48
3.3.5.	QUANTIFICAÇÃO DE ENTEROCOCOS INTESTINAIS .....	49
3.3.6.	QUANTIFICAÇÃO DE <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSAS</i> .....	50
3.3.7.	QUANTIFICAÇÃO DE ESTAFILOCOCOS .....	51
<b>3.4.</b>	<b>CONTROLO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>52</b>
3.4.1.	CONTROLO DA QUALIDADE EM ANÁLISE QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA .....	53
3.4.1.1.	<i>Departamento de Análise Físico-Química</i> .....	53
3.4.1.2.	<i>Departamento microbiologia</i> .....	57
3.4.2.	QUALIDADE DOS RESULTADOS .....	58
<b>4.</b>	<b>CASO DE ESTUDO</b> .....	<b>60</b>
4.1.	ÁGUA DE CONSUMO .....	60
4.1.1.	<i>Turvação</i> .....	61
4.1.2.	<i>Desinfetante residual</i> .....	62
4.1.3.	<i>pH</i> .....	63
4.1.4.	<i>Condutividade eléctrica</i> .....	64
4.1.5.	<i>Oxidabilidade ao permanganato de potássio</i> .....	65
4.1.6.	<i>Dureza total</i> .....	66
4.1.7.	<i>Quantificação de Germes a 22 °C e a 37 °C</i> .....	67
4.1.8.	<i>Quantificação de bactérias coliformes e Escherichia coli</i> .....	68
4.1.9.	<i>Quantificação de Clostridium perfringens</i> .....	69
4.2.	ÁGUA DE PISCINA .....	70
4.2.1.	<i>Desinfetante residual</i> .....	71
4.2.2.	<i>Temperatura</i> .....	72
4.2.3.	<i>pH</i> .....	72
4.2.4.	<i>Condutividade eléctrica</i> .....	73
4.2.5.	<i>Turvação</i> .....	74
4.2.6.	<i>Oxidabilidade ao permanganato de potássio</i> .....	75
4.2.7.	<i>Quantificação de Germes totais a 37 °C</i> .....	76
4.2.8.	<i>Quantificação de Bacterias Coliformes e Escherichia coli</i> .....	76
4.2.9.	<i>Quantificação Pseudomonas aeruginosa</i> .....	77
4.2.10.	<i>Quantificação de Estafilococos totais e coagulase</i> .....	78
4.2.11.	<i>Quantificação Enterococos intestinais</i> .....	79
4.3.	ÁGUA RESIDUAL .....	80
4.3.1.	<i>PH</i> .....	80
4.3.2.	<i>Condutividade eléctrica</i> .....	81
4.3.3.	<i>Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis</i> .....	82
4.3.4.	<i>Hidrocarbonetos totais/Óleos e gorduras (por FTIR e gravimetria)</i> .....	83
4.3.5.	<i>Carência química de oxigénio</i> .....	85
4.3.6.	<i>Carência Bioquímica de Oxigénio</i> .....	87
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>88</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>91</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>95</b>

# 1. Introdução

A água constitui um recurso essencial à vida. Constitui um fator indispensável à sobrevivência da biosfera, e portanto, do homem e de todas as outras espécies a ela associadas ou não, com as quais de uma forma ou outra, ela convive. As necessidades diárias do homem em relação à água resumem-se em dois a três litros, fornecidos sob forma de água ou outros líquidos, ou contidos nos alimentos que ingerimos.

Importa recordar que a carência da água põe em risco não só a produção alimentar, mas também as indústrias transformadoras dela dependentes, direta ou indiretamente.

No entanto, o problema da água, do seu uso e da gestão dos recursos hídricos disponíveis, não é um problema meramente quantitativo; enquadrado no seu ciclo biogeoquímico, é também um problema qualitativo. A água enquanto composto dotado de características físico-químicas próprias que afetam e condicionam o seu uso, não se encontra no estado puro da natureza: não aparece como o composto incolor, inodoro e insípido que teoricamente poderia ser.

Na verdade, a água encontra-se na natureza, em todas as circunstâncias, associada a substâncias estranhas, existentes em solução e/ou em suspensão, que afetam as suas capacidades potenciais de aplicação e que condicionam os seus usos possíveis. Daí a necessidade de associar a sua quantificação (substâncias estranhas ou propriedades físico-químicas), à indicação da sua qualidade. A qualidade pode então ser definida como sendo aquilo que a caracteriza, ou melhor ainda, a sua adaptabilidade ao uso para determinados fins, bem especificados.

Portanto, para avaliação da qualidade de uma água, haverá que recorrer a técnicas analíticas físico-químicas e microbiológicas, de modo a quantificar algumas das suas propriedades físico-químicas e/ou microbiológicas, seguida de comparação com os valores limite que devem ser respeitados para utilização num determinado fim. Para que a avaliação da qualidade seja feita de modo fiável, há que definir e aplicar as melhores práticas no que se refere à colheita, à preservação, ao transporte e à análise das amostras.

Assim, este trabalho tem como principal objetivo a apresentação de 3 casos de estudo, representativos do trabalho realizado na entidade acolhedora, o Laboratório Tomaz do

Grupo Beatriz Godinho, descrevendo as técnicas de colheita aplicadas a cada tipo de água, nomeadamente, água na torneira do consumidor, água das piscinas e água residual; os cuidados a ter na selecção do recipiente de colheita adequado à propriedade a ser analisada posteriormente; o modo de conservação da amostra após a sua colheita até ao momento da análise; e a execução dos ensaios de acordo com as boas práticas laboratoriais, procedimentos e métodos estabelecidos. Os resultados obtidos para cada tipo de água são apresentados e analisados em função da legislação aplicável.

O Laboratório Tomaz é um dos Laboratórios do Grupo Beatriz Godinho, com mais de 30 anos de experiência em análises físico-químicas e microbiológicas num diversificado âmbito de matrizes. Encontra-se desde fevereiro 2002 acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC), segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025, para mais de 100 parâmetros. O Laboratório Tomaz apresenta serviço em diversas áreas: água (água de amassadura para betão; água de piscina; água para consumo humano; água para rega; água balnear; água de depuração e águas residuais); ambiente (ar; efluentes gasosos; resíduos sólidos); área alimentar e veterinária.

## 2. Qualidade da água

Devido às características físico-químicas próprias que a definem, a água não se encontra no estado puro na natureza. A sua presença é indissociável de substâncias estranhas, presentes em solução e/ou em suspensão, circunstância essa que afeta necessariamente as suas características e as suas capacidades potenciais de utilização, para diferentes usos possíveis (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A adequabilidade de uma determinada massa de água à sua utilização para determinados fins está associada ao conceito de **qualidade**. Uma água serve para determinados fins, e é para esses fins, e só para esses, que ela é ou pode ser boa. Portanto, a palavra **qualidade** apresenta uma grande ambiguidade e uma grande relatividade, uma vez que o que a caracteriza é função do objetivo do seu utilizador, ou do fim a que se destina (Benilde Mendes *et al.*, 2004). A **Tabela 1** apresenta as interligações existentes entre alguns dos principais tipos de água e a sua qualidade efetiva.

Uma água com qualidade para ser bebida pode não servir para outros fins (agricultura, indústria, etc.) e vice-versa. Por exemplo, uma água para consumo humano não é adequada para a indústria de pasta de papel branqueada. Com efeito, a água de beber pode e deve conter determinada quantidade de ferro, enquanto elemento essencial à vida. No entanto, se essa água for usada no branqueamento de pasta de papel pode torná-la inutilizável, devido às manchas de ferrugem a que daria origem. Por outro lado, a água destilada, quase pura, não serve para beber, ou seja, o seu consumo conduziria a prazo à morte do consumidor, por perda de minerais que seriam retirados do organismo por essa água destilada que é ligeiramente ácida.

Até início do século XX, a qualidade de uma água, seja para consumo seja para usos recreacionais (natação), era avaliada qualitativamente pelo senso comum. A água deveria apresentar-se límpida, agradável ao paladar e sem cheiro desagradável. Atualmente, a qualidade de uma água é avaliada através da quantificação de algumas das suas propriedades (organolépticas, físico-químicas e microbiológicas), seguida da comparação com o valor limite que deve respeitar, de modo a que possa ser classificada como apta para o fim pretendido (Célia Alves, 2005).

Efetivamente, a qualidade da água (de consumo humano, para a prática de atividade recreativas, rega, entre outros usos, ou mesmo águas residuais que são descarregadas no meio recetor) são avaliadas por confronto com as normas. Essas normas especificam geralmente valores máximos recomendáveis e valores máximos admissíveis para diversos parâmetros de modo a garantir a manutenção da saúde do consumidor e a preservação do meio ambiente.

**Tabela 1:** Interligação entre usos e qualidade de água (Benilde Mendes *et al.*,2004).

<b>Utilizações da água que afetam a sua qualidade</b>	
<b>Usos municipais</b>	Produção e descarga do esgoto; efluentes de descargas pluviais.
<b>Usos agrícolas</b>	Produção e gestão de estrumes; usos de produtos agroquímicos; descarga de águas de drenagem.
<b>Usos industriais</b>	Produção de águas residuais; águas de arrefecimento fabril;
<b>Utilizações que são afetadas pela qualidade da água</b>	
<b>Usos municipais</b>	Consumo; usos domésticos;
<b>Usos agrícolas</b>	Abastecimento doméstico de explorações agrícolas; fornecimento de água para criação de animal.
<b>Usos industriais</b>	Processamento de alimentos; abastecimento do processo fabril.
<b>Usos recreacionais</b>	Desportos onde se verifica contacto com a água (natação); prazer estético.
<b>Usos ligados à vida aquática</b>	Vida aquática; vida selvagem; <i>habitats</i> húmidos e pântanos.

Nas secções seguintes serão apresentados alguns aspectos relevantes para os três tipos de água que serão estudados no presente trabalho, águas para consumo humano, águas de piscinas e águas residuais, nomeadamente, no que se refere ao tipo de controlo e frequência mínima de amostragem, às técnicas de colheita e à seleção do tipo de recipiente mais adequado para a recolha, dependendo da propriedade físico-química ou microbiológica a ser analisada.

## 2.1. Água para consumo humano

O homem recorre às reservas naturais (águas superficiais que incluem rios, lagos e albufeiras, águas subterrâneas, águas de mar e águas da chuva) que apresentem água de melhor qualidade para satisfazer a sua necessidade. No entanto, a água pura praticamente não existe na natureza, devido à sua capacidade para dissolver diversas substâncias e transportar matérias em suspensão. Ao modificar a sua composição, a água pode tornar-se um veículo transmissor de doenças e causar prejuízos para o homem, (Célia Alves, 2005).

A água para ser consumida sem prejudicar a saúde humana deve apresentar uma boa qualidade, isto é, deve apresentar um conjunto de características físico-químicas e biológicas adequadas à sua utilização. Assim, existem critérios e normas para a qualidade de água, que variam com a sua finalidade, seja para consumo humano, uso industrial ou agrícola.

A água destinada ao consumo humano é entendida por (Decreto-Lei n.º 306/07, artigo 2º):

- ✚ Toda a água no seu estado original ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou outros fins domésticos, independentemente da sua origem, e que pode ser fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais;
- ✚ Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objetos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, exceto quando a utilização dessa água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada;

Segundo Decreto-Lei n.º 306/2007 artigo 8º, as entidades gestoras de sistemas de abastecimento público devem disponibilizar, por rede fixa ou outros meios, água própria para consumo humano devidamente controlada, em quantidade e em qualidade que satisfaça as necessidades básicas da população na sua área geográfica de influência, devem

garantir que água destinada o consumo humano seja salubre, limpa e desejavelmente equilibrada de modo que:

- ✚ Não contenha nenhum microrganismo patogénico, parasita ou substância química em quantidade ou concentração que possa ser um perigo potencial para saúde humana;
- ✚ Os consumidores não questionem a sua segurança (apresentar-se límpida, incolor, inodora, de sabor agradável e isenta de microrganismo);
- ✚ Não seja agressiva, nem incrustante ao longo do sistema de abastecimento.

### **2.1.1. Controlo da qualidade da água para consumo humano**

Controlo da qualidade da água são conjuntos de ações de avaliação da qualidade de água realizadas com carácter regular pelas entidades gestoras, com objetivo de manter a sua qualidade, em conformidade com as normas estabelecidas, (Decreto-Lei n.º 306/2007, artigo 2º).

O controlo da qualidade de água define os controlos de rotina e inspeção, assim como as frequências mínimas de amostragem, para análise de água destinada ao consumo humano fornecido por sistemas de abastecimento público, redes de distribuição, fontanários, camiões ou navios-cisterna, também água utilizada numa empresa de indústria alimentar e à venda em garrafas e outros recipientes, (Decreto-Lei n.º 306/2007, nº 1 do artigo 10º).

Existem 3 tipos de controlo de água para consumo humano: **controlo de rotina 1 (CR1)**, **controlo de rotina 2 (CR2)** e **controlo de inspeção (CI)**, (Anexo II do Decreto-Lei n.º 306/2007, referente ao nº 1 do artigo 10º).

O **controlo de rotina** tem por objetivo fornecer regularmente informações sobre a qualidade organolética e microbiológica da água para consumo humano, a eficácia dos tratamentos existentes, principalmente a desinfeção, tendo em vista a verificação da conformidade da água com os valores paramétricos estabelecidos, (Anexo II do Decreto-Lei n.º 306/2007, referente ao nº 1 do artigo 10º).

O **controlo de inspeção** tem por objetivo obter as informações necessárias para verificar o cumprimento dos valores paramétricos estabelecidos, (Anexo II do Decreto-Lei n.º 306/2007, referente ao n.º 1 do artigo 10º).

Os parâmetros que devem ser avaliados na qualidade da água para consumo humano referente ao CR1, CR2 e CI, são apresentados no **ANEXO I**.

### **2.1.2. Programa de Controlo de Qualidade de Água**

O padrão de qualidade da água destinada ao consumo humano define um conjunto de parâmetros e respetivos valores paramétricos, fixados na legislação nacional e europeia com base nas orientações da Organização Mundial da Saúde, de forma a que esta água possa ser consumida com segurança. A conformidade legal da qualidade de água destinada ao consumo humano é verificada regularmente pela entidade gestora, de acordo com o Programa de Controlo da Qualidade da Água (PCQA), que é validado e aprovado anualmente pela Entidade Reguladora dos Serviços de Água e Resíduos (ERSAR).

O PCQA constitui um programa de controlo analítico cujo objetivo é verificar o cumprimento dos valores paramétricos do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, relativos à qualidade da água para consumo humano. Nos PCQA são definidos o número de análises a realizar ao longo do ano, isto é, é definida a frequência mínima de amostragem estabelecida por grupo de parâmetros a controlar no CR1, no CR2 e no CI, numa determinada instituição.

Para submissão à aprovação da autoridade competente, o PCQA é elaborado com base em alguns componentes essenciais, nomeadamente:

- ✚ Identificação e localização das origens da água, com indicação da sua natureza superficial ou subterrânea;
- ✚ Descrição do tratamento efetuado à água fornecida;
- ✚ Volumes médios diários anuais fornecidos nos pontos de entrega entre entidades gestora;
- ✚ População servida por zona de abastecimento;

- ✚ Cronograma de amostragem, contendo indicação dos pontos de amostragem, datas exatas, respeitando uma distribuição equitativa da colheita das amostras;
- ✚ Frequência mínima de amostragem estabelecida por grupo de parâmetro a controlar no CR1, CR2, CI;
- ✚ Laboratório responsável pelo controlo da qualidade da água.

A frequência de amostragem é determinada em função do volume de água fornecida ( $m^3/dia$ ) ou em função da população servida em cada zona de abastecimento. As amostragens correspondentes ao controlo deverão ser realizadas de modo equitativo ao longo do ano, de modo a obter-se um resultado representativo da qualidade da água distribuída pelos referidos sistemas nesse período de tempo.

O **ANEXO II** apresenta a frequência mínima de amostragem da água destinada para consumo humano fornecida por uma rede de distribuição, por fontanários, por camião-cisterna ou fornecida por uma empresa da indústria alimentar.

Cabe à entidade gestora garantir que a água para consumo humano posta à disposição dos consumidores satisfaz as exigências de qualidade, não podendo apresentar, em caso nenhum, sinais de destruição da sua qualidade em qualquer ponto do sistema de abastecimento.

Em Portugal a qualidade da água para consumo humano é avaliada por confronto com as constantes das normas, Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de agosto de 2007. Essa norma especifica valores paramétricos para diversos parâmetros (**ANEXO III**), de modo a garantir a manutenção da saúde dos consumidores, não causar deterioração ou destruição das diferentes partes do sistema de abastecimento, ser agradável ao paladar e à vista dos consumidores. Teoricamente, seria conveniente que qualquer análise feita apresentasse sempre um valor igual, ou mais favorável inferior ao valor paramétrico, para todos os parâmetros (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

### 2.1.3. Orientações da colheita de água para consumo humano

O controlo da qualidade da água inicia-se com a colheita da amostra. Esta operação exige o maior cuidado possível, pois os resultados analíticos, e posteriormente a interpretação, podem ser afetados pelo modo como é realizada. Para que um estudo de qualidade de água seja bem sucedido é fundamental desenvolver e seguir técnicas de amostragem adequadas para que a amostra colhida seja representativa.

A colheita da amostra deve ser realizada de modo correto, ser recolhida no recipiente adequado e nas condições de conservação e transporte apropriadas até à análise no laboratório.

Assim, para cumprimento dos requisitos de controlo de qualidade da água destinada ao consumo humano, recomenda-se aos responsáveis pela colheita das amostras a implementação de algumas condições para o procedimento da colheita, tais como, preparação do processo da colheita e o modo operatório da colheita da amostra.

Para **preparação do processo de colheita** das amostras é preciso seguir os seguintes requisitos (ERSAR n.º 03/2010):

- ✚ Selecionar o ponto de amostragem onde é recolhida a amostra, recordando que o ponto de amostragem deve ser as torneiras utilizadas pelo consumidor, normalmente para consumo;
- ✚ Verificar se os frascos de colheita são os adequados aos parâmetros a analisar, tendo em conta as instruções do laboratório responsável pela realização dos ensaios analíticos;
- ✚ Verificar o tipo de etiquetas a utilizar na identificação dos frascos, de modo a garantir uma correta identificação das amostras;
- ✚ Verificar as condições de transporte e o prazo de entrega no laboratório;
- ✚ Elaborar uma folha de registo de amostragem onde no mínimo se inclui a seguinte informação:
  - Identificação da entidade gestora;
  - Descrição do ponto da amostragem;

- Data e hora da colheita;
- Registo dos resultados dos parâmetros analisados no local da colheita da amostra, nomeadamente o teor de desinfetante residual e a temperatura;
- Identificação do técnico responsável pela colheita da amostra.

Relativamente ao **modo operatório da colheita**, o técnico da colheita, em conjunto com o responsável da entidade gestora, deve verificar se as condições no ponto da recolha são favoráveis para tal, como por exemplo, se o local é adequado, se a turvação e o cheiro da água são favoráveis para efetuar a colheita.

A torneira deve estar em condições normais de conservação e higiene, não levantando dúvidas sobre a sua utilização. Preferencialmente, deve-se escolher uma torneira de água fria para recolha de amostras para análise dos **parâmetros microbiológicos**, assim como para análise dos **parâmetros físico-químicas**.

É de extrema importância a uniformização do procedimento de colheita de amostras de água nos sistemas de abastecimento, por parte das entidades gestoras, dos laboratórios e das autoridades de saúde, de modo a que os resultados das análises efetuadas possam ser comparáveis.

Caso o objetivo da recolha da amostra consista na pesquisa de parâmetros microrganismos, como por exemplo, *E.Coli*, coliformes fecais, germes ou quaisquer outros microrganismos, será necessário seguir os seguintes passos (ERSAR n.º 03/2010; N.F. Lightfoot. *et al.*, 2003):

- a) Desmontar o acessório da torneira (mangueira, filtro), caso exista, e deixar correr água durante o tempo necessário de modo a eliminar a água parada na canalização e lavar quaisquer microrganismos da torneira;
- b) Desinfetar a torneira, preferencialmente **por flamejamento**; se não for possível, usa-se outro método, hipoclorito ou álcool etílico. No caso de torneiras com boca em plástico, deve limpar-se a boca da torneira com algodão embebido em álcool a 70% e de seguida mergulhar a boca em álcool durante 2 a 3 minutos;

- c) Abrir a torneira, deixar água correr durante 5 a 10 segundos com fluxo máximo. Reduzir o fluxo e deixar a água correr o tempo suficiente (3 minutos) para eliminar a influência do desinfetante e a temperatura da chama e lavar os microrganismos da torneira;
- d) Sem fechar a torneira, recolher a mostra para frasco estéril, mantendo-o inclinado, sem contacto com a torneira durante a operação. O frasco não deve ser cheio na totalidade, de modo a que permita a homogeneização adequada da amostra;
- e) Fechar imediatamente o frasco devidamente identificado e colocá-lo em mala térmica com acumulador de frio, conservando-o a  $5^{\circ}\text{C} \pm 3$ ; levar para o laboratório de forma a proceder ao início da análise num prazo máximo de 6 horas.

Na recolha de amostras para análise microbiológica, **a recolha de amostras para análise físico-química** apresenta algumas particularidades, como por exemplo:

Para análise de **chumbo**, **níquel** e **cobre** na água da torneira do consumidor, sem escoamento prévio, deve abrir-se a torneira e recolher o primeiro litro de água estagnada num frasco preparado para análise desses metais, com objetivo de verificar se a existência desses metais estejam presente na amostra ou se são introduzidos na água através das redes da canalização.

Na recolha de água da torneira para análise dos outros parâmetros físico-químicos (como, por exemplo: pH, condutividade, oxidabilidade, dureza, etc.) é necessário seguir os seguintes passos (ERSAR nº 03/2010):

- a) Abrir a torneira, deixar água correr durante 5 a 10 segundos;
- b) Encher, fechar, identificar e colocar o frasco na mala térmica com acumulador de frio. De seguida levar para o laboratório;
- c) Por último, se necessário recolhe-se a amostra para determinação imediata no local, a temperatura e o teor do desinfetante residual, pelo qual de um modo geral é o cloro residual.

Na ocorrência de colheita de amostra para análise de parâmetros **microbiológicos** e **físico-químicos**, desinfeta-se a torneira, seguindo as instruções de colheita para análise microbiológica descritas anteriormente. De seguida, recolhe-se a amostra em frasco estéril

para análise microbiológica e, só depois, a amostra para a análise dos parâmetros físico-químicos, seguindo os passos descritos anteriormente.

Há parâmetros que devem ser medidos imediatamente no local da colheita, como por exemplo:

#### Temperatura

Mergulha-se a sonda num recipiente contendo a amostra e regista-se a temperatura inicial. No laboratório faz-se nova medição da temperatura, sendo que o valor obtido deve ser inferior ou igual à temperatura inicial da amostra. É desejável que a primeira amostra colhida seja utilizada para o efeito do controlo da temperatura da amostra desde o local da colheita até a sua entrada no laboratório.

#### Desinfetante residual (cloro residual livre ou combinado)

De modo a garantir a exatidão dos resultados obtidos, a entidade que efetua a medição do desinfetante residual deve garantir o correto funcionamento do aparelho, estabelecendo um procedimento para verificação periódica dos resultados obtidos no aparelho portátil. A verificação pode ser baseada na comparação simultânea dos resultados com outros métodos de ensaio, ou pela utilização dos padrões de concentração conhecida.

### **2.1.4. Seleção e tipo de equipamento para colheita de amostra**

No caso das amostras destinadas a análise de parâmetros microbiológicos, quando a água a analisar for água tratada com cloro ou outros desinfetantes, os frascos estéreis onde a amostra é recolhida devem conter tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) para neutralizar vestígios residuais do desinfetante, o qual poderia causar a morte das bactérias porventura presentes na água.

Para a análise de alguns parâmetros não é suficiente preservar as amostras apenas através da refrigeração, sendo indispensável a adição de um agente de conservação nos frascos. Por exemplo, para conservação das amostras destinadas à análise de metais, os frascos devem ser acidificados a pH inferior a 2, de modo que os metais não oxidem ou reajam

com com o oxigénio, o provocaria a alteração da amostra (ERSAR n.º 03/2010; Laboratório de Microbiologia).

## **2.2. Águas de piscinas**

A otimização da qualidade da água das piscinas e tanques aquáticos durante o seu período de utilização é indispensável, de modo a minimizar os fatores de risco existentes e proteger a saúde dos utilizadores e dos profissionais que aí trabalham.

Segundo a Diretiva do Conselho Nacional de Qualidade n.º 23/93, a piscina é uma parte ou conjunto de construções e instalações que incluam um ou mais tanques artificiais equipados ou preparados para fins balneares, atividades recreativas, formativas ou desportivas aquáticas.

Quanto à natureza ambiental ou tipologia construtiva e aos possíveis utilizadores, as piscinas podem ser classificadas, respetivamente em (Diretiva CNQ, n.º 23/93): (i) Piscinas cobertas, piscinas ao ar livre, piscinas combinadas, piscinas convertíveis; (ii) Particular (tipo III), semi-pública (tipo II) e pública (tipo I).

Relativamente à tipologia funcional, tendo em conta as características morfológicas e funcionais dos tanques, podem ser classificadas em: Tanques desportivos; Tanques de aprendizagem; Tanques infantis e Tanques de hidromassagem (jacuzzi).

### **2.2.1. Orientação da colheita de águas de piscinas**

Segundo o Decreto Regulamentar n.º 5/97, a água de alimentação dos tanques deve ser potável, devendo ser proveniente de uma rede pública de abastecimento, ou caso tal não seja possível, será necessário obter concordância e a correspondente autorização emitida pelos organismos da tutela da saúde pública e da gestão de recursos hídricos nacionais. A água não deve ser irritante para os olhos, para a pele ou para as mucosas, nem conter substâncias em quantidade capazes de causar dano para a saúde dos utilizadores (Diretiva CNQ, n.º 23/93). De modo a verificar a sua conformidade com o disposto na legislação,

esta água deve ser recolhida de acordo com as normas estabelecidas e submetida à análise físico-química e bacteriológica. Para que a água recolhida da piscina seja representativa da amostra é preciso tomar algumas precauções na sua colheita, nomeadamente:

### **1. Ponto de amostragem:**

Os pontos de amostragem devem ser escolhidos para refletir a exposição dos banhistas, levando-se em linha de conta que a maioria das crianças estão expostas em áreas próximas da linha de água. Nessas áreas, pode haver concentrações consideráveis de areia e partículas de sedimentos, pelo que os locais de amostragem são geralmente estabelecidos onde a profundidade da água varia entre 1,0 e 1,5 m. Recomenda-se que as amostras de água sejam recolhidas a 30 cm da superfície, para evitar qualquer possível interferência devida a partículas ou matérias flutuantes (N.F. Lightfoot et al., 2003).

### **2. Material utilizado**

Os procedimentos adoptados na colheita obrigam à utilização de material variado, nomeadamente, mala com aparelho para medição do desinfetante residual e da temperatura, etiquetas para identificação dos frascos, luvas esterilizadas descartáveis ou álcool etílico, protetores dos calçados, frascos de polietileno e mala térmica.

A água nos tanques das piscinas deve ser filtrada, desinfetada e possuir poder desinfetante residual, ou seja, deve estar em condição própria ou aceitável, de modo que os parâmetros organoléticos, físico-químicos e bacteriológicos correspondem aos constantes do **ANEXO IV** (Decreto Regulamentar n.º 5/97).

Os produtos químicos a utilizar na desinfeção da água das piscinas podem ser:

- ✚ Cloro e derivados (hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloro em estado líquido ou gasoso, ácido isocianúrico);
- ✚ Bromo;
- ✚ Ozono, que deve ser adicionado fora dos tanques de modo a que nos circuitos de retorno e à entrada, a concentração residual seja inferior a 0,01 mg/l. (Decreto Regulamentar 5/97, artigo 34.º).

Tal como na água destinada ao consumo humano, a medição da temperatura e a determinação do teor do desinfetante residual na água da piscina são realizadas no local da colheita.

A colheita da água de piscina para **análise dos parâmetros microbiológica** implica duas colheitas: colheita à superfície e colheita em profundidade.

A **Colheita à superfície** tem o objetivo de detetar microrganismos patogénicas, como por exemplo os estafilococos que se acumulam na camada superficial da água, devido à presença de partículas flutuantes da pele ou óleos e gorduras. Para uma realização adequada da colheita é necessário seguir os seguintes passos (CN n.º: 14/DA, 2009; ISO 19458:2006; N.F. Lightfoot *et al.*, 2003):

- a) Usar sempre protetor dos calçados à entrada da piscina;
- b) Identificar o frasco esterilizado, utilizando a devida etiqueta;
- c) Calçar luvas ou desinfetar o braço, preferencialmente com álcool etílico;
- d) Destapar o frasco esterilizado na proximidade da água, mantendo a tampa virada para baixo;
- e) Mergulhar o frasco em posição inclinada e sem que a boca fique totalmente submersa, deslocando-o para frente de modo a captar a camada superficial e evitar uma contaminação causada pelas mãos do operador. O frasco não pode ficar completamente cheio;
- f) Retirar o frasco e colocá-lo em mala térmica.

A **Colheita em profundidade** consiste na pesquisa de bactérias presentes em todo o volume da piscina e indicadoras de contaminação fecal. A sua técnica de colheita baseia-se nos seguintes passos (CN n.º: 14/DA, 2009; ISO 19458:2006):

- a) Identificar o frasco esterilizado, utilizando a devida etiqueta;
- b) Desinfetar o braço com álcool etílico;
- c) Mergulhar o frasco em posição vertical a cerca de -10 cm a -30 cm ou por aproximação até altura do braço. No momento que é alcançada a profundidade desejada deve destapar-se o frasco, enche-lo e fechá-lo bem;
- d) Retirar o frasco, colocá-lo na mala térmica e transportá-lo para o laboratório.

Na colheita de amostras em **profundidade** também pode utilizar-se o frasco de mergulho, seguindo o seguinte procedimento:

- a) Prender as cordas aos dispositivos da armação do frasco, mantendo-o dentro da caixa metálica de proteção;
- b) Submergir o frasco à profundidade pretendida, cerca de meia altura da piscina;
- c) Ativar a corda da abertura do frasco e, depois de cheio, fechá-lo, retirá-lo, identificá-lo e colocá-lo numa mala térmica.

As amostras colhidas para análise microbiológica, tanto em profundidade como à superfície, devem ser conservadas aproximadamente à temperatura de  $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e o tempo máximo para início das análises não pode ultrapassar 8 horas.

As colheitas destinadas à **análise dos parâmetros físico-químicos** devem ser efetuadas seguindo as instruções indicadas para a colheita em profundidade, mas não com frascos de mergulho. Nesta colheita deverá ter-se em atenção algumas particularidades, como, por exemplo: o frasco não deve ser esterilizado e deverá ficar completamente cheio e sem bolhas de ar.

### **2.2.2. Seleção e tipo de recipientes para amostra**

As amostras destinadas a análise de parâmetros microbiológicos, deverão ser colhidas em recipientes estéreis. A análise deverá ser efetuada o mais rapidamente possível após a colheita, nunca depois de decorridas mais de 24 horas em amostras refrigeradas ou 8 horas no caso de amostras não refrigeradas. No caso das amostras de água que contêm Cloro, Bromo ou Ozono, deverá ser introduzido no recipiente da colheita, antes de se proceder à esterilização, 0.8 ml/l de solução de tiosulfato de sódio 10% para neutralizar vestígios residuais do desinfetante, o qual poderia causar a morte das bactérias porventura presentes na água. O frasco da colheita não deverá ser completamente cheio, devendo-se deixar um espaço com cerca de 2,5 cm para promover a agitação da amostra.

Na colheita de amostras para análise físico-química também podem utilizar-se frascos de vidro ou polietileno, mas estes não devem estar esterilizados e nem conter agente redutor (solução de tiosulfato de sódio).

### 2.2.3. Frequência mínima de amostragem

As determinações de cloro livre, do pH, da turbidez e da temperatura devem ser realizadas pela entidade responsável diariamente, de quatro em quatro horas, sendo que a primeira deve ser feita obrigatoriamente antes da abertura da instalação ao público. Estas amostras devem ser colhidas pelo menos em dois pontos de água em cada piscina (Decreto Regulamentar n.º 5/97).

Para colheita das amostras destinadas a análises físico-químicas e bacteriológicas recomenda-se como requisito mínimo uma amostra de 15 em 15 dias, mas uma maior frequência de amostragem é útil, especialmente nas piscinas onde o número dos banhistas é considerável. Nessas situações, uma maior frequência de amostragem é melhor que um grande número de pontos de amostragem (N. F. Lightfoot. *et al.*, 2003).

A água das piscinas é classificada em água própria ou aceitável e imprópria (quando os produtos tóxicos, radioativos, indicadores de contaminação fecal ou microrganismos patogénicos não estiver em conformidade com o valor limite do Decreto Regulamentar n.º 5/97). No caso de não conformidade, é indispensável a realização de nova análise em laboratório oficial ou acreditado. Caso a nova análise confirme a má qualidade da água, a entidade fiscalizadora procederá de imediato ao encerramento da piscina, até que a água se encontre em condições aceitáveis. Para isso, procede-se a um tratamento de choque através da adição direta da quantidade suficiente de desinfetante. Por exemplo, se o desinfetante utilizado for o cloro, este pode atingir a concentração de 20 mg/l Cl<sub>2</sub> durante 8 horas (Decreto Regulamentar n.º 5/97).

## 2.3. Águas residuais

São consideradas águas residuais as que, após utilização humana, apresentam as suas características naturais alteradas, conforme o uso predominante. Podem ser classificadas em águas residuais domésticas, industriais ou urbanas. **As águas residuais domésticas** são águas de serviço e de instalação residenciais, principalmente provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas. **As águas residuais industriais** são águas

provenientes de qualquer tipo de atividade que não permita a sua classificação como águas residuais domésticas ou pluviais. **As águas residuais urbanas** são águas residuais domésticas ou mistura destas com águas residuais industriais e/ou com águas pluviais (Decreto-Lei n.º 236/98).

### **2.3.1. Orientação de amostragem de águas residuais**

As águas residuais não tratadas podem prejudicar o meio ambiente e saúde pública uma vez que podem conter agentes patogénicos causadores de doenças como cólera, hepatite, entre outras; cargas orgânicas elevadas e/ou outras substâncias que causem danos graves no ecossistema. Antes de serem descarregadas para o rio, mar ou lagos, devem ser tratadas e analisadas de modo a determinar a concentração ou carga de poluentes na corrente de descarga; e fornecer resultados sobre a operação da ETAR responsável pelo seu tratamento (ISO 5667-10, 1992).

Para que a água possa ser descarregada para o meio recetor sem causar danos ao ecossistema aquático os parâmetros devem estar em conformidade com o **ANEXO V** (Decreto-Lei n.º 236/97).

A colheita das amostras de águas residuais pode ser realizada manualmente; através de amostragem absorvente ou com auxílio de amostradores automáticos (**método de amostragem**); e as amostras são classificadas em amostras simples, compostas ou integradas (**tipo de amostragem**).

A **amostragem manual** envolve um equipamento simples, mas pode consumir bastante tempo durante a colheita. O equipamento utilizado pode ser um balde, concha ou garrafa de boca larga, eventualmente montado num cabo de comprimento adequado (ISO 5667-10, 1992).

A **Amostragem absorvente** requer o uso de absorventes sólidos, em particular discos de membrana, e está a tornar-se cada vez mais frequente. Este método oferece a vantagem de permitir obter amostras num período de tempo curto, desde que os analitos de interesse sejam absorvidos e escoados de forma eficiente e desde que a matriz de água seja livre de partículas que se liguem ao absorvente (Lawrence H. Keith *et al.*, 1999).

A **Amostragem automática** é feita utilizando amostradores automáticos. Estes equipamentos podem eliminar os erros humanos presentes na amostragem manual, reduzir custos de trabalho e fornecer meios para uma amostragem mais frequente, sendo cada vez mais utilizados (Lawrence H. Keith *et al.*, 1999).

A opção entre a recolha manual ou automática das amostras depende da dificuldade de acesso ao local, da existência de corrente elétrica, da duração da colheita, das condições do caudal contínuo ou intermitente, do tipo de análises, da disponibilidade de recursos físicos e meios humanos, da estratificação/existência de partículas em suspensão, pH e temperatura.

Os locais (pontos de amostragem) onde se pode fazer a recolha de amostras são variados, podendo dar-se os seguintes exemplos:

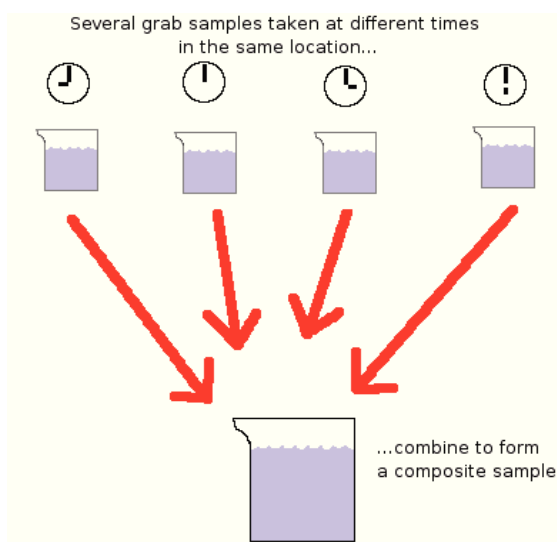
- ✚ As estações de tratamento de águas residuais e industriais, antes e depois de tratamento, a fim de confirmar que a saída da água para o meio recetor não prejudica o meio ambiente nem a saúde pública e verificar a eficiência do processo de depuração;
- ✚ No mar ou rio, a fim de averiguar se a sua qualidade de água pode ou não afectar a saúde humana e o meio ambiente;
- ✚ As valas ou esgotos com ligação ao rio, lagoas ou mar, com objectivo de verificar se o meio hídrico não é afectado pelo efluente ali descarregado.

A **amostra simples** (pontual ou discreta) representa a amostra colhida uma única vez, num curto período de tempo (geralmente segundos ou minutos), constituída por uma única porção (Lawrence H. Keith *et al.*, 1999). A amostra simples é indicada para os casos onde o caudal e a composição do líquido não apresentam variações (qualitativas e quantitativas) significativas e todas as informações que se deseja podem ser obtidas por meio de uma única amostra.

A **amostra composta** é constituída por uma série de amostras simples, colhidas durante um determinado período de tempo e misturadas para formar uma única amostra homogeneizada (Lawrence H. Keith *et al.*, 1999). Este procedimento é adotado para

minimizar o número de amostras a serem analisadas, principalmente quando há uma grande variação do volume, do caudal e/ ou da composição do efluente (Guia Nacional de coleta e Preservação de Amostras, 2011). A amostra composta pode ser colhida manualmente (amostra composta manual) ou com auxílio de um amostrador automático (amostra composta automática).

A **amostra composta manual** consiste na recolha de um volume constante de amostra em intervalos regulares e pré-estabelecidos. Depois de terminado este processo, juntam-se os volumes recolhidos num recipiente previamente enxaguado com a amostra recolhida; a partir deste, são enxaguados e cheios os frascos de colheita para cada tipo de parâmetro a analisar (**Figura 1**).

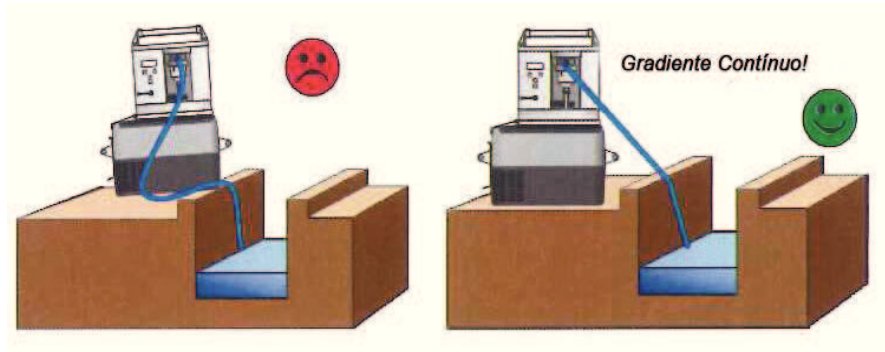


**Figura 1:** Fluxograma de uma amostra composta manual (Lesson 3 sampling, 25/02/2013).

A **amostra composta automática** é uma mistura de várias amostras simples colhidas no mesmo ponto de amostragem durante um determinado período de tempo (por exemplo, 24 horas). Esta amostra deverá ser representativa das características médias da origem da amostra durante esse período. A amostra é colhida com um amostrador automático, apresentando-se seguidamente algumas orientações essenciais para a sua utilização durante a colheita:

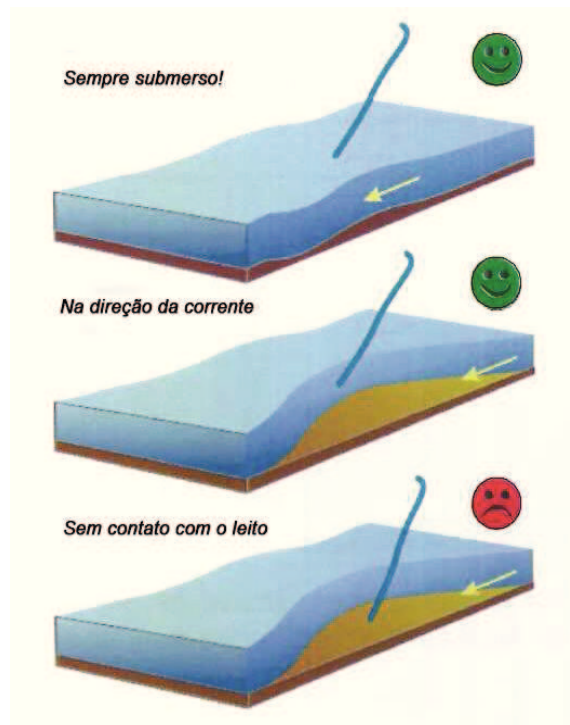
- 1) A mangueira para colheita da amostra deve ser posicionada de modo a que fique inclinada para baixo em relação ao canal, evitando que os resíduos da amostra fiquem presos na mangueira e, em casos de águas muito frias, que haja formação de

gelo que possa bloquear a mangueira (**Figura 2**) (Laboratório Tomaz, 035A11/E1; 2013);



**Figura 2:** posicionamento da mangueira do amostrador automático durante a colheita da amostra (Laboratório Tomaz, 035A11/E1; 2013)

- 2) Deve assegurar-se que a mangueira de sucção esteja permanentemente imersa na massa de água, que a sua ponta esteja virada em direção da corrente e que a sua extremidade não esteja em contacto com os lodos, sedimentos e pedras (**Figura 3**) (Laboratório Tomaz, 035A11/E1; 2013).



**Figura 3:** Direção da posição da mangueira do amostrador automático, durante a colheita da amostra (Laboratório Tomaz, 035A11/E1; 2013)

A **amostra integrada** é uma mistura de amostras simples, colhidas o mais simultaneamente possível em pontos diferentes. Pode ser colhida manualmente ou com equipamento específico. É útil para efetuar a avaliação da composição média de uma massa de água em diferentes pontos (Guia prático para controle e análise de águas, 2001).

### **2.3.2. Seleção e tipo de recipiente para amostra**

A escolha do recipiente depende do volume da amostra a ser utilizada e do parâmetro a analisar. Preferencialmente deve optar-se por recipientes com menor entrada de ar, que reduzam a entrada da luminosidade, que não gerem ou reduzam ao mínimo a contaminação ou perda de amostras, que apresentem alta resistência à rotura e boa resistência a temperaturas extremas, que apresentem tamanho, forma e massa adequados, que sejam bons potenciais para a limpeza e reutilização e que apresentem disponibilidade e custo reduzido (ISO 5667-10:1992).

No caso da amostragem das águas residuais, os recipientes de plástico são recomendados para a maioria dos parâmetros. Há algumas exceções, nomeadamente a análise de óleos e gorduras, hidrocarbonetos, detergentes e pesticidas, para as quais as amostras devem ser colhidas apenas em recipientes de vidro, pois a amostra pode ser alterada pelo componente do recipiente, como por exemplo, o polietileno (ISO 5667-10:1992).

## **3. Métodos e Princípios**

Muito embora a percepção sensorial seja uma característica necessária (quase psicologicamente imprescindível) da avaliação da qualidade da água, haverá que recorrer às técnicas analíticas, físico-químicas e microbiológicas para a sua análise, de modo a verificar se as características dos parâmetros (organolépticos, físico-químicos e microbiológicos) são mantidas dentro de limites adequados para que essas águas sejam utilizadas ou descarregadas para o meio receptor sem que afetem a saúde pública e o meio ambiente (Benilde Mendes *et al.*, 2004; Célia Alves, 2005).

Na secção seguinte serão apresentados alguns dos parâmetros que podem ser analisados nas águas destinadas para consumo humano, nas águas de piscina e nas águas residuais, referindo a metodologia aplicada para a sua determinação. No âmbito dos parâmetros organolépticos considera-se a turvação; dos parâmetros microbiológicos, os Germes a 22 °C e a 37 °C, coliformes totais, E. coli, Enterococos, clostridium perfringens, Estafilococos e Pseudomonas; e dos parâmetros físico-químicos, o desinfetante residual, dureza, temperatura, pH, condutividade, oxidabilidade, CQO, CBO<sub>5</sub>, sólidos, óleos e gorduras e hidrocarbonetos totais.

### **3.1. Parâmetros organolépticos**

Os parâmetros organolépticos são características das águas que se apreendem através dos sentidos. Não representam, por si só, risco para a saúde pública, mas por serem detetados pelo consumidor, tornam-se condicionantes na aceitação, ou não, de uma água. Nos parâmetros organolépticos incluem-se a cor, o cheiro, o sabor e a turvação. No presente trabalho, apenas será descrito o parâmetro turvação uma vez que é o único determinado nas águas analisadas.

#### **3.1.1. Turvação**

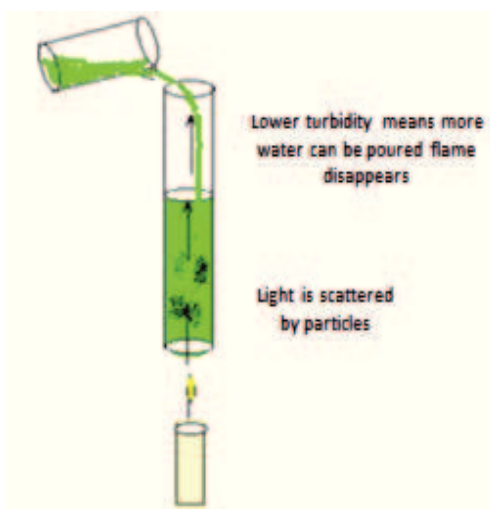
A turvação da água é devida à presença de materiais diversos em suspensão, finamente divididos, tais como: (1) partículas de materiais minerais provenientes de erosão da costa terrestre; (2) detritos formados por matéria orgânica particulada, como fragmentos de

celulose, hemiculose e quitina, provenientes de decomposição de material vegetal e animal; e (3) microrganismo suspensos (Michael J. Pelczar Jr *et al.*, 1997). Pode ocorrer turvação nas redes devido à libertação de depósitos existentes nas canalizações, na sequência do processo de corrosão, ou por acidentes verificados no decurso do tratamento (Benilde Mendes *et al.*, 2004; Célia Alves, 2005).

O consumidor reage negativa e espontaneamente à presença de substâncias em suspensão na água, rejeitando-a. Uma água pode ser turva sem que resultem riscos para a saúde, contudo esse facto é indicador de que a qualidade da água é duvidosa, ou que algo correu mal ao nível do tratamento e produção da água para consumo humano, factos que o consumidor não aceita facilmente.

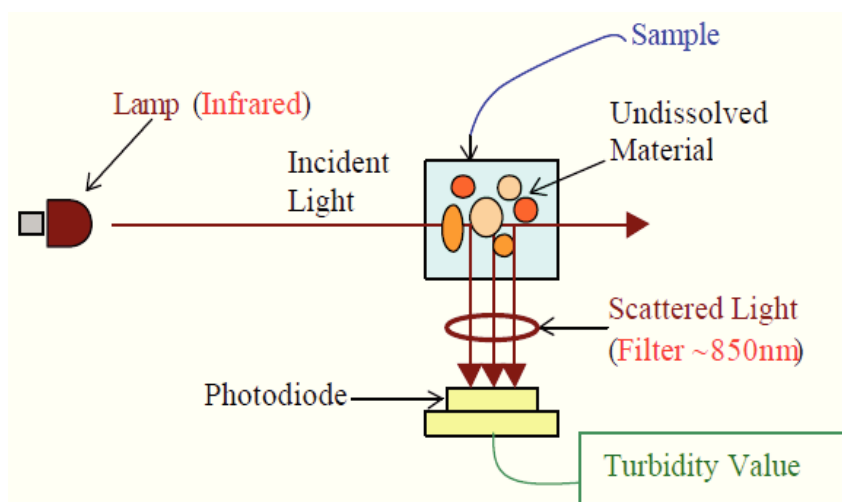
Não são as partículas em suspensão em si mesmas que, em geral, originam riscos sanitários, mas sim as bactérias, cistos, parasitas e vírus que neles se podem fixar. A matéria orgânica pode neutralizar os desinfetantes aplicados, facilitando a sobrevivência dos microrganismos e o seu eventual crescimento numa fase posterior, nos depósitos e/ou nas redes de distribuição (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A turvação é uma medida não específica da concentração de materiais em suspensão. Um dos métodos usados para a sua quantificação é o método de **Jackson**. Este método baseia-se na medida ótica da dispersão da luz ao atravessar a água colocada num tubo de vidro (turbidimetria), como mostra a **Figura 4** (Benilde Mendes *et al.*, 2004; Of time and the river - Turbidity, 1931 to 1972). O valor do parâmetro é limitado entre 25 e 1000 Unidades Jackson da Turvação (UJT ou JTU).



**Figura 4:** Medição da turvação pelo método do Jackson (Of time and the river - Turbidity 1931 to 1972).

O método mais utilizado é o método **Nefelométrico**, em que a luz incidente numa célula fotoelétrica, ao atravessar a amostra de água, é capturada por um foto-díodo, que produz um sinal eletrónico que é convertido para um valor de turvação (**Figura 5**), ou seja, o turbidímetro estabelece uma correlação entre a intensidade luminosa registada pela célula e a concentração de material em suspensão. A unidade utilizada nesse caso é Unidade Nefelométrica da Turvação (UNT) ou NTU em inglês (ISO 7027:1999).



**Figura 5:** Medição da turvação pelo método Nefelométrico (Turbidity Methods and Calibration, 07/01/2013)

Quando se pretende medir a turvação em depósitos naturais ou artificiais é comum o recurso a um método alternativo chamado **disco de secchi**, que mede a transparência da água através da profundidade à qual o disco deixa de ser visível a partir da superfície (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A amostra deve ser recolhida em recipientes de plástico ou vidro e analisada o mais rapidamente possível. Se não for possível realizar a análise imediatamente, esta deve ser conservada no frigorífico a temperatura  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ , ao abrigo da luz, por um período não superior a 24 horas. Caso tenha sido refrigerada, a amostra deve atingir a temperatura ambiente antes ser analisada. Deve-se evitar o contacto entre a amostra e o ar, e as mudanças desnecessárias da temperatura da amostra (ISO 7027:1999).

## **3.2. Parâmetros de controlo físico-químicos**

Os parâmetros de controlo físico-químicos são características que refletem essencialmente o bom funcionamento dos sistemas de tratamento da água. Em situações normais estas características não representam riscos para a saúde pública (Célia Alves, 2005).

Nas secções seguintes são apresentados alguns parâmetros e métodos utilizados na sua determinação, nomeadamente: desinfetante residual; dureza; temperatura; pH; condutividade; oxidabilidade; sólidos suspensos totais, fixos e voláteis; hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras; carência química de oxigénio e carência bioquímica de oxigénio. São ainda referidos os factores responsáveis pela alteração desses parâmetros nas águas, a sua origem, e o seu efeito sobre a saúde humana e sobre o ambiente.

### **3.2.1. Desinfetante residual**

O processo de desinfeção consiste na eliminação dos microrganismos indicadores e patogénicos presentes na água. Este processo destrói os agentes contaminantes antes da sua entrada nos meios recetores, impedindo a transmissão direta de doenças veiculadas pelas águas e quebrando a cadeia epidemiológica da doença.

Para seleção do desinfetante ou processo de desinfeção devem considerar-se as seguintes características:

- 1) Ser tóxicos a baixas concentrações para os microrganismos;
- 2) Não ser tóxicos para os seres humanos e animais;
- 3) Ser solúvel em água e eficaz às temperaturas normais da água de consumo;
- 4) Não reagir com outra matéria orgânica que não seja a dos microrganismos;
- 5) Ser estável, permitindo a manutenção de concentração residual durante longo período de tempo;
- 6) Não ser agressivo a metais ou a vestuário, nem prejudicar outras utilizações;
- 7) Permitir um controlo fácil das suas concentrações.

A desinfeção da água pode efetuar-se através de diferentes processos físicos (ebulição e aplicação de radiação ultravioleta) e químicos (aplicação de cloro, dióxido de cloro e

ozono). A **Tabela 2** mostra a comparação dos diferentes métodos de desinfecção, a nível da capacidade de desinfecção, do efeito residual, da dependência do pH, do investimento e da manutenção (Recomendação IRAR n.º 05/2007).

**Tabela 2:** Comparação de diferentes métodos de desinfecção (Helena Pala de Sousa, 2012/2013).

	Cloro	ClO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	UV
<b>Capacidade de desinfecção</b>	Médio	Forte	Muito forte	Médio
<b>Efeito residual</b>	Horas	Dias	Minutos	Nenhum
<b>Dependência de pH</b>	Extrema	Nenhuma	Média	Nenhuma
<b>Investimento</b>	Baixo-elevado	Médio	Médio-elevado	Médio
<b>Manutenção</b>	Média	Média	Baixa	Baixa

O desinfetante mais utilizado é o **cloro**, razão pela qual este método será abordado mais detalhadamente.

Aplicação do cloro é feita até se atingir o chamado **ponto de equilíbrio (*break point*)**, ou seja, o cloro é adicionado à água, reagindo com alguns compostos presentes, mas permanecendo uma fração de cloro residual, destinada a garantir que o desenvolvimento de microrganismos não se irá verificar posteriormente ao longo do percurso desde a estação do tratamento até ao consumidor (Benilde Mendes, *et al.*, 2004).

A quantidade de cloro necessária dependerá da natureza dos compostos com os quais o gás irá reagir e com a respetiva concentração. Para que a desinfecção da água pelo cloro seja eficaz, é necessário:

- 1) Aplicar o cloro tão uniformemente quanto possível, em toda a massa de água tratada;
- 2) Efetuar de forma contínua o processo de aplicação do cloro;
- 3) Determinar o valor a aplicar em função das necessidades normais da água tratada;
- 4) Controlar esse valor, de tal modo que seja simultaneamente adequada para o fim indicado.

As águas brutas, que serão submetidas ao processo de cloraminação, constituem um meio complexo e heterogêneo, onde podem estar presentes substâncias muito diversificadas. Algumas poderão ser consideradas inativas ou sem significado real, mas outras poderão afetar o processo. Será o caso nomeadamente dos seguintes compostos e situações (Benilde Mendes, *et al.*, 2004):

- 1) Sólidos em suspensão, que poderão proteger bactérias, ou outros organismos da ação germicida do cloro;
- 2) Matéria orgânica, que pela sua reação com cloro, pode reduzir ou até eliminar o seu poder germicida;
- 3) O pH, uma vez que é mais fácil a desinfecção de águas cujo pH seja inferior a 7.2, sendo difícil o tratamento de águas cujo pH ultrapassa 7.6.

Os métodos de referência para a determinação do cloro residual podem ser métodos colorimétricos, recorrendo à DPD (N,N-dietil-1,4-fenilenodiamina), ou espectrofotometria de absorção molecular (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Neste relatório será descrito o método colorimétrico, recorrendo à DPD, por ter sido o usado nas análises efectuadas. A metodologia de determinação baseia-se no uso de N,N-dietil-1,4-fenilenodiamina como indicador de cloro residual. Na ausência de iões iodeto, o cloro residual livre reage instantaneamente com o indicador DPD, produzindo um composto de cor rosa. A adição de uma pequena quantidade de iões iodeto atua cataliticamente, provocando reação corada entre DPD e as cloraminas, tornando-se possível a determinação do cloro residual combinado. A intensidade da cor desenvolvida varia proporcionalmente com a concentração de cloro presente, podendo ser avaliada colorimetricamente. A determinação do cloro residual deverá ser efetuada imediatamente após a colheita, evitando o excesso de luz, a agitação e a sua exposição prolongada ao ar (Método Interno n.º 129 (05.02.2010)).

### 3.2.2. Temperatura

A temperatura é um fator importante na vida dos cursos de água. O uso de uma água cuja temperatura se situe abaixo dos 12 °C tem alguns inconvenientes a nível do tratamento, nomeadamente a redução da eficiência da desinfecção, o aumento da viscosidade da água e diminuição das velocidades de sedimentação e de filtração (Benilde Mendes et al., 2004).

Se, pelo contrário, a temperatura da água for superior ao desejável, o crescimento microbiano é acelerado, podendo induzir problemas de formação de sabores e de gostos anormais, ou de corrosão de tubagens e equipamentos (Célia Alves, 2005).

Um dos efeitos mais importante que a temperatura pode ter sobre a qualidade da água diz respeito às consequências que tem a nível da solubilidade dos sais e dos gases, da dissociação de substâncias dissolvidas, aumentando a condutividade e o pH (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Outro aspeto relevante do ponto de vista ambiental é a influência que tem sobre os organismos vivos que aí se podem desenvolver. No caso dos peixes este efeito é especialmente relevante, uma vez que constituem elementos terminais de cadeia trófica dulçaquícola (Benilde Mendes et al., 2004; Célia Alves, 2005).

A boa condução de uma ETA pode refletir efeitos resultantes da temperatura da água, cujo valor deve ser conhecido e controlado, de acordo com as condições específicas do local e das suas variações sazonais.

### 3.2.3. Dureza total

A dureza da água reflete a presença de sais de metais alcalino terrosos (cálcio, magnésio e estrôncio) e de sais de metais pesados (ferro, alumínio e manganésio). Está associada principalmente à concentração dos iões cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (Benilde Mendes et al., 2004).

Na análise da dureza de uma água haverá que ter em conta a dureza temporária, permanente e total. A **dureza temporária** é gerada devido à presença de carbonatos e

bicarbonatos que podem ser eliminados por meio de ebulição da água. A **dureza permanente** é devida a iões de cálcio e magnésio que se combinam com sulfatos, cloretos e nitratos, dando origem a compostos solúveis que não podem ser retirados pelo aquecimento. Ao somatório da dureza temporária e permanente dá-se o nome de **dureza total** (Célia Alves, 2005;).

Quanto à dureza, a água pode ser classificada em água dura ou macia/doce (**Tabela 3**). Uma água diz-se dura quando, tem um sabor desagradável e causa facilmente depósitos de calcário nas canalizações, nas torneiras, chuveiros e por vezes nas máquinas de lavar roupa e louça. O seu uso obriga o consumo de mais sabão ou detergente no decurso das lavagens, devido à formação de sais insolúveis dos metais com os ácidos gordos do sabão ou detergente. Uma água que apresenta teores reduzidos de sais diz-se doce ou macia (Benilde Mendes *et al.*, 2004; EPAL - ficha informativa, 2012).

Os teores presentes nas águas variam significativamente com a natureza geológica dos terrenos atravessados ou com os quais a água esteve em contacto. Uma água dura está associada a zonas onde os solos são calcários ou dolomíticos; e uma água macia a regiões onde predominem solos graníticos.

**Tabela 3:** Classificação das águas quanto à dureza (EPAL – ficha informativa, 2012).

Grau de dureza da água	Carbonato de cálcio (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Graus franceses (°fH)	Graus alemães (°dH)	Milimoles cálcio (mmol/l Ca)
<b>Macia</b>	0 – 60	0 – 6	0 – 3,4	0 - 0,6
<b>Média</b>	60 – 150	6 – 15	3,4 - 8,4	0,6 - 1,5
<b>Dura</b>	150 – 300	15 – 30	8,4 – 16,8	1,5 – 3
<b>Muito dura</b>	> 300	> 30	> 16,8	> 3

O método de referência para a determinação da dureza baseia-se numa análise volumétrica através de uma titulação com EDTA (etileno-diamino-tetraacético). Neste método, a formação de um complexo colorido entre o analito e o titulante permite indicar o ponto final da titulação (Benilde Mendes *et al.*, 2004; NP 424 1966).

Para determinação da dureza expressa em miligramas de carbonato de cálcio por  $\text{dm}^3$ , aplica-se a **Equação 1**.

$$\text{Equação 1) } \frac{1000 \times V_1}{V}$$

Onde:  $V_1$ - Volume da solução titulante gasto na titulação ( $\text{cm}^3$ )

$V$ - Volume de toma de amostra ( $\text{cm}^3$ ).

### 3.2.4. PH

O potencial de hidrogénio (pH) de uma água indica a condição de acidez, alcalinidade ou neutralidade da água, traduzida pelo logaritmo negativo da atividade ou concentração molar dos iões de hidrogénio (**Equação 2**).

$$\text{Equação 2) } \text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

A avaliação e controlo do pH é essencial em qualquer tipo de água. Por exemplo, uma água para consumo humano com pH ácido ( $< 7$ ) pode originar graves problemas de corrosão de tubagens metálicas, que eventualmente depois se traduzem na existência de teores elevado de chumbo, cádmio ou outros metais pesados (Benilde Mendes et al., 2004; Célia Alves, 2005). No caso de valores de pH superiores a 8 (alcalinos), a eficiência da desinfecção pode ser diminuída por alteração das formas do cloro envolvidas no processo; a formação de incrustações nas tubagens e equipamentos pode aumentar; e podem desenvolver-se sabores ou cheiros intensos, desaconselháveis do ponto de vista de consumo. No caso de águas residuais, uma descarga com pH ácido num rio pode provocar a morte de larvas, pequenas algas e até a intoxicação dos peixes.

O valor de pH é medido com recurso a aparelhos potenciométricos, com elétrodo de vidro mergulhado na amostra e sem bolhas de ar aderentes.

### 3.2.5. Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica de uma água permite avaliar de uma forma rápida e global, o seu grau de mineralização. Este facto resulta da relação existente entre o teor em sais minerais dissolvidos na água e a resistência que ela oferece à passagem da corrente eléctrica.

Além de depender do quantitativo de substâncias solubilizadas na água, em geral na forma iónica, ela também varia com a temperatura. A origem desses sais pode resultar de processos de lixiviação dos solos, onde se formam compostos solúveis tais como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloretos, nitritos, de cálcio, magnésio, sódio, potássio. Outra parte pode provir de efluentes e resíduos agrícolas e/ou industriais, que contaminam as águas (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A condutividade não representa em si mesma um problema para o ecossistema aquático e para a saúde do consumidor, desde que os limites máximos não sejam atingidos. Contudo, alguns dos componentes podem, em função da sua natureza e características específicas, causar esse tipo de problemas. Uma mineralização elevada da água pode traduzir-se sob a forma de sabores desagradáveis (como por exemplo a água torna-se salgada) ou de processos de corrosão. Uma água que apresenta o valor da condutividade anormalmente elevado pode ser sinónimo de poluição de origem inorgânica (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A medida da condutividade é feita por condutímetro e expressa em micro-Siemens por centímetro ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ). Antes da sua determinação na amostra o aparelho é calibrado e verificado, isto é, cada célula de condutividade possui um valor de constante ( $K_0$ ) que é indicado pelo fabricante. Este valor deve ser verificado medindo a condutividade da solução padrão de cloreto de potássio, cujo valor da condutividade é conhecido.

### 3.2.6. Oxidabilidade ao permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>)

A determinação de oxidabilidade de uma água permite determinar uma estimativa relativa à quantidade de substâncias orgânicas presentes na água. Essas substâncias orgânicas são constituídas. Fundamentalmente, por proteínas, gorduras, açúcares e outros compostos com interesse biológico, mas pouco representativo do ponto de vista quantitativo (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

As substâncias orgânicas que se encontram na natureza são resultado do metabolismo dos organismos vivos, quer eles sejam plantas, animais ou microrganismos. Provêm também do arrastamento de substâncias orgânicas diversas dos solos, na sequência do processo de lixiviação.

Os maiores quantitativos são resultantes de atividades antropogénicas, correspondentes à presença de resíduos diversos (agrícolas, urbanos e industriais), muito variados e de composições diferenciadas.

As substâncias orgânicas nas águas são distribuídas em grande parte em função da sua natureza e da sua origem. Por exemplo, nas águas provenientes de toalhas freáticas a carga orgânica é normalmente reduzida, representando valores de oxigénio consumido da ordem de 1 mg/L. No caso das águas superficiais, os teores são muito mais variáveis, podendo atingir valores superiores a 10 mg/L de oxigénio (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Algumas das substâncias orgânicas potencialmente presente nas águas, podem estar na origem da formação de cores e de sabores desagradáveis, uma vez que permitem a sobrevivência e o desenvolvimento de alguns organismos responsáveis por formar secreções, que as originam.

O método de referência para determinação da oxidabilidade é o método de Kubel-Tiemann, o qual se baseia na determinação da quantidade de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) que, em meio ácido, durante 10 minutos e à temperatura de ebulição, é gasto para oxidação da matéria orgânica existente na amostra (Adelaide Pinto *et al.*, 2005; NP-731 1969).

A presença de compostos inorgânicos oxidáveis ao permanganato é possível. Por isso, a sua presença deverá ser determinada e doseada antecipadamente (determinação do  $v_0$ ) e, se

possível, eliminada ou neutralizada, antes de ser efetuada a determinação dos compostos orgânicos oxidáveis ao permanganato.

A presença de permanganato de potássio na água confere uma cor rósea à mistura. Se após o aquecimento, ocorrer o desaparecimento desta cor, sabe-se que todo o permanganato adicionado reagiu com a matéria orgânica presente na amostra, podendo não ter sido suficiente para a oxidar na totalidade. É então necessário adicionar um novo volume de solução de permanganato de potássio até que a cor rósea possa persistir na amostra de água ou pode optar-se pelo processo de diluição da amostra. A presença de coloração rósea persistente permite concluir que toda a matéria orgânica reagiu e que existe permanganato de potássio em excesso, que é posteriormente determinado fazendo-o reagir com ácido oxalato. A quantidade de oxidante utilizado, neste caso o permanganato de potássio, reflete o quantitativo das substâncias orgânicas presentes na água (**Equação 3**) (Benilde Mendes *et al.*, 2004; NP-731 1969; Método Interno n.º 129, (05.02.2010)).

$$\text{Equação 3)} \quad (V_1 - Br) \times \frac{10}{V_0} \times 0.08 \times \frac{1000}{100} \times f$$

Onde:  $V_1$  - Volume em ml de solução de permanganato de potássio gasto na amostra

Br - Volume em ml de solução de permanganato de potássio gasto volume no branco

$V_0$  - Volume em ml de solução de permang. de potássio gasto na verificação do título

f - Fator de diluição (quando houver diluição,  $f = 0.08$ ; quando não houver,  $f = 1$ )

0,08 - Equivalente em oxigénio

Os resultados são expressos em mg/L de  $O_2$ , isto é, massa de oxigénio molecular a que correspondem os equivalentes de oxidação contidos no permanganato gasto em cada ensaio; ou em mg/L de  $KMnO_4$  ( $1 \text{ mg/L de } O_2 = 3,95 \text{ mg/L de } KMnO_4$ ) (Benilde Mendes *et al.*, 2005; Adelaide Pinto *et al.*, 2005).

As amostras deverão ser colhidas em recipientes de vidro ou de polietileno, com volume de pelo menos 500 ml. Os ensaios devem ser efetuados o mais rapidamente possível, não excedendo 2 dias após a realização da colheita. Se as amostras não forem analisadas

imediatamente, devem ser conservadas adicionando 5 ml de ácido sulfúrico por litro de amostra. Se o período de armazenamento da amostra for superior a 6 horas, estas devem ser guardadas no frigorífico, a uma temperatura entre 0°C e 5°C, ao abrigo da luz (Método Interno n.º 129, (05.02.2010).

### **3.2.7. Sólidos suspensos totais, voláteis e fixos**

Os sólidos nas águas incluem todas as partículas que permanecem como resíduo, após a evaporação e secagem da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um determinado período de tempo (Roque Passos Piveli, 03.03.2013). Uma concentração de sólidos elevada tem por si só um significado sanitário, mas em função da natureza dos seus constituintes, também pode reduzir a qualidade da água devido a alterações nas suas propriedades químicas, físicas e biológicas, estando assim associada a um conjunto diversificado de riscos potenciais.

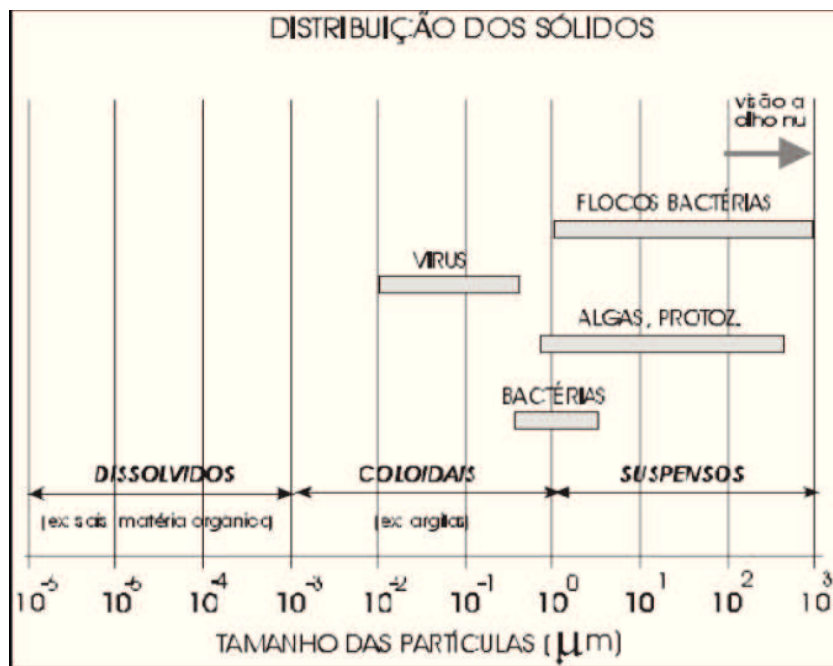
Quando o teor de sólidos suspensos é elevado, verifica-se uma limitação na penetração da luz na água e uma diminuição de oxigénio dissolvido, provocando alguns prejuízos sobre a vida aquática. A redução da concentração de oxigénio dissolvido pode estar associada, por exemplo, ao facto das plantas aquáticas reduzirem a sua actividade fotossintética pela recepção de uma menor quantidade de luz. A penetração de menos luz e a menor produção de oxigénio torna impossível a existência de alguma forma de vida.

Outras consequências negativas advêm da deposição dos materiais suspensos em zonas de estagnação ou de movimento lento, ou da eventual criação de zonas anaeróbias e consequente libertação de cheiros desagradáveis (Benilde Mendes *et al.* 2004).

A presença de sólidos em concentrações elevadas vai refletir-se numa maior dificuldade na realização dos tratamentos de desinfecção, uma vez que os sólidos poderão proteger bactérias ou outros organismos da ação germicida do cloro ou da radiação ultravioleta e logo pode causar um aumento dos riscos sanitários (Benilde Mendes *et al.* 2004).

As operações de filtração, secagem e evaporação são as que definem a classificação dos sólidos presentes nas águas.

Fisicamente os sólidos são classificados segundo as suas dimensões como sólidos suspensos (SS) e sólidos dissolvidos (SD) (**Figura 6**). Os sólidos suspensos (SS) correspondem à fração de sólidos orgânicos e inorgânicos retidos num filtro com porosidade entre 0,45 e 1,2  $\mu\text{m}$ ; os sólidos dissolvidos (SD) à fração de sólidos orgânicos e inorgânicos que são filtráveis (solúveis) (Gersina Nobre da R. Junior, 09/03/2013).



**Figura 6:** Classificação do tamanho dos sólidos (Gersina Nobre da R. Junior, 09/03/2013).

Do ponto de vista químico, os sólidos são classificados em voláteis e fixos. Os sólidos voláteis (SV) são os que volatilizam a temperaturas inferiores a  $550 \pm 50$   $^{\circ}\text{C}$ , ou seja, correspondem à perda de substâncias voláteis por decomposição de alguns compostos inorgânicos (carbonatos, nitratos, sulfatos) quando submetidos a incineração. Os sólidos fixos (SF) são os que permanecem após a evaporação completa da água (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Quanto à decantação, os sólidos podem ser classificados em materiais decantáveis e materiais coloidais. Materiais decantáveis são aqueles que em resultado do seu peso próprio e por efeito da força da gravidade sedimentam naturalmente, sem necessidade da adição de quaisquer reagentes. Materiais coloidais são os que não são suscetíveis de sedimentar por efeito da força de gravidade, tendo que ser eliminados pela adição de agentes de coagulação/ floculação (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

À exceção dos sólidos sedimentáveis, que são geralmente determinados através de um método volumétrico com recurso ao cone Imhoff, o método de referência utilizado para determinação dos sólidos presentes nas águas é o método da filtração através da membrana, na qual a concentração da massa da amostra é determinada através do seu peso seco (Roque Passos Piveli, 03.03.2013).

O método da filtração através da membrana porosa consiste na filtração de uma amostra homogeneizada através de um filtro previamente tratado, e secagem do resíduo retido no filtro numa estufa à temperatura de  $103 \pm 2$  °C durante 1 hora no caso da determinação de SST ou numa mufla a temperatura de  $550 \pm 50$  °C durante 30 minutos para a avaliação dos SSV. Nos dois casos, depois de seco, o filtro deve ser arrefecido em excicador durante 1 hora e de seguida é que se procede à pesagem (SMEWW 2540 D; SMEWW 2540 E).

O processo de secagem, arrefecimento e pesagem devem ser repetidos até obter uma massa constante entre duas pesagens sucessivas, ou seja, até que a perda de massa seja inferior a 4%. Os resultados são apresentados aplicando as **Equação 4), 5) e 6)** (SMEWW 2540 D; SMEWW 2540 E).

$$\text{Equação 4)} \quad SST = \frac{(m_2 - m_1) * 1000}{V}$$

Onde: V-Volume em ml da toma para ensaio

$m_1$  - Massa em mg da cápsula com filtro

$m_2$  - Massa em mg da cápsula com o filtro e o resíduo

$$\text{Equação 5)} \quad SSF = SST - SSV$$

$$\text{Equação 6)} \quad SSV = \frac{(m_3 - m_4) * 1000}{V}$$

Onde: V- Volume em ml da toma para ensaio

$m_3$  - Massa da cápsula com filtro e resíduo depois de levado à mufla (mg)

$m_4$  - Massa da cápsula com filtro e resíduo depois de levado à mufla (mg).

As amostras devem ser colhidas em recipientes de vidro ou de polietileno, com volume de pelo menos 1000 ml; deve-se evitar encher completamente o frasco a fim de permitir uma homogeneização eficaz. As amostras devem ser analisadas o mais brevemente possível após a colheita, preferencialmente num prazo máximo de 24 horas. No caso de tal não for possível, podem ser guardadas de 2 a 7 dias, em condições de refrigeração (no frigorífico a 4 °C e ao abrigo da luz); o período até à análise nunca pode ultrapassar os 7 dias (SMEWW 2540 D; SMEWW 2540 E).

### **3.2.8. Carência química de oxigénio (CQO)**

A carência química de oxigénio (CQO) é um parâmetro usado para medir a matéria orgânica de uma água, tendo em conta que a sua maioria pode ser oxidada por ação de um agente oxidante, em condições ácidas. Assim, a CQO permite determinar a quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica total presente numa água (Método Interno n.º 073 (15.06.2009); NP 4329:1996).

O método de referência para determinação deste parâmetro é o método do dicromato de potássio. Dado que alguns compostos inorgânicos podem interferir, há que ter o cuidado prévio de os eliminar, adicionando uma colher de sulfato de mercúrio. O princípio deste método baseia-se na digestão da amostra com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio, em presença de sulfato de mercúrio e em meio fortemente acidificado, durante um período de tempo especificado. Durante esse período, uma parte do dicromato será reduzida pelas matérias oxidáveis presentes; o excesso de dicromato é titulado com uma solução de sulfato de ferro e amónio (solução de Mohr), utilizando a ferroína como indicador. O fim do processo corresponde à mudança brusca da cor azul esverdeada para

castanho-esverdeada (NP 4329:1996). A expressão do resultado é em mg/l O<sub>2</sub> usando a **Equação 7** (Método Interno n.º 073 (15.06.2009); NP 4329:1996).

$$\text{Equação 7)} \quad CQO = \left[ (V_b - V_1) * 0,25 * V_{K_2Cr_2O_7} * \frac{8000}{V_0} \right] / V_t$$

Onde: V<sub>0</sub> - Volume em ml de solução de Mohr gasto na verificação do título

V<sub>1</sub> - Volume em ml de solução de Mohr gasto na amostra

V<sub>b</sub> - Volume em ml de solução de Mohr gasto no branco

V<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> - Volume em ml de solução de dicromato de potássio usado para aferição do título

V<sub>t</sub> - Toma de amostra 8000 - Massa molar em miligrama por litro de ½ de O<sub>2</sub>

As amostras deverão ser colhidas de preferência em recipiente de vidro, embora também possam utilizar-se recipientes de polietileno. Os ensaios devem ser efetuados o mais brevemente possível, não excedendo 5 dias após a realização da colheita. Se as amostras não forem analisadas imediatamente, devem ser conservadas adicionando 10 ml de ácido sulfúrico (4 mol/l) por litro de amostra e guardadas entre 0 e 5°C. Deve homogeneizar-se a amostra conservada antes de se medir a toma para ensaio.

### 3.2.9. Carência bioquímica de oxigénio (CBO)

A carência bioquímica de oxigénio é um parâmetro analítico de qualidade da água que mede indiretamente a quantidade de matéria biodegradável através da quantidade de oxigénio consumida pelos microrganismos na sua degradação. A análise é normalmente efetuada mediante o desenvolvimento dos microrganismos numa amostra incubada à temperatura de 20°C, durante cinco dias, em condições aeróbias (CBO<sub>5</sub><sup>20</sup>) (Determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação 5 dias a 20 °C).

A carência de oxigénio em água provoca problemas estéticos, entre eles a libertação de odor, e impede a existência de peixes e outros seres aquáticos, que morrem por asfixia. Desta forma, é imposto um limite para a matéria orgânica a ser descarregada no meio recetor (rio, lagos, mar) de modo a que o oxigénio dissolvido existente na água não seja todo consumido (Ester Santos *et al.*, 2003).

A carência bioquímica de oxigénio determinada pelo sistema OxiTop baseia-se na diferença de pressão obtida ao longo dos 5 dias de incubação, através de sensores de pressão eletrónicos denominados *piezoresistive*. Este sistema apresenta um controle de temperatura ajustado e um início de medida automático (que só é accionado quando as amostras estiverem à temperatura de 20 °C). Estima-se o valor da CBO<sub>5</sub> da amostra a partir do valor de CQO previamente obtido, assumindo que a CBO<sub>5</sub> esperada é aproximadamente igual a 80% da CQO (Determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação 5 dias a 20 °C). O volume de amostra a incubar é selecionado de acordo com a informação da **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Volume de incubação de CBO<sub>5</sub> (Determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação 5 dias a 20 °C).

Volume da amostra (ml)	Valor esperado de CBO <sub>5</sub> (mg/L)	Fator (f)
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50
22,7	0-4000	100

Um valor elevado de CBO<sub>5</sub> nem sempre representa um elevado valor de matéria orgânica, podendo antes significar que além do oxigénio consumido pelos microrganismos para a metabolização da matéria orgânica carbonada, houve ainda consumo adicional de oxigénio por parte de bactérias nitrificantes. Este facto justifica a adição de solução de Aliltioureia (ATU) à amostra, antes da incubação, para inibição dos microrganismos consumidores de azoto.

O tempo de incubação seleccionado é um factor revelante para o ensaio, pois determina o período durante o qual é permitida a oxidação bioquímica dos compostos orgânicos. O valor adotado tradicionalmente é de 5 dias porque, embora nem toda a matéria orgânica seja metabolizada nesse período de tempo, se reconhece que este é suficiente para oxidar a maior parte. Para uma avaliação mais exata da matéria orgânica biodegradável, a incubação processa-se durante 20 dias, período suficiente para oxidar 95-99% da matéria orgânica carbonada (Determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação 5 dias a 20 °C).

Até ao início da análise, as amostras devem estar em frascos de vidro completamente cheios, fechados hermeticamente e, a não ser que a análise seja efetuada antes de decorridas 2 horas após a colheita, conservados a uma temperatura compreendida entre 0 e 4 °C. A análise deve ser realizada o mais brevemente possível, de preferência antes de decorridas 6 horas após a colheita (Determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação 5 dias a 20 °C).

### **3.2.10. Hidrocarbonetos totais/ óleos minerais, óleos e gorduras**

A biodegradabilidade ambiental dos hidrocarbonetos é lenta, podendo persistir durante anos, em especial em toalhas freáticas e rochas circundantes, desde que porosas. Muitos hidrocarbonetos não apresentam toxicidade elevada em si mesmos. Normalmente originam irritações digestivas, perturbações neurológicas ou problemas renais. Os hidrocarbonetos parafínicos, menos densos que a água, formam à sua superfície películas coradas, que afetam negativamente a reoxigenação das massas de água, sempre que a sua espessura ultrapassa 1 µm (Benilde Mendes *et al.*, 2004). O limite de percepção dos odores varia com o tipo de hidrocarbonetos presentes, tal como apresentado na **Tabela 5** (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Os óleos podem contaminar as águas de consumo e as águas superficiais por diversas vias, tais como na sequência do escoamento de cisternas, ruturas de oleodutos ou perdas no decurso de operações de transporte. Ainda podem contaminar a atmosfera, sob forma de partículas arrastadas pela chuva e pela circulação atmosférica. Nas águas residuais, os

óleos e gorduras advêm principalmente das actividades nos restaurantes, casas particulares e oficinas mecânicas (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

**Tabela 5:** Limite de percepção dos odores de diferentes hidrocarbonetos (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Hidrocarbonetos	Limite de percepção de odor
Petróleo bruto	0,1 – 0,5 mg/L
Petróleo refinado	1 - 2 mg/L
Querosene desodorizado	0,008 mg/L
Gasolina comercial	0,005 mg/L
Gasolina com aditivos	0,00005 mg/L
Óleo Diesel	0,00005 mg/L
Lubrificante	0,5 – 25 mg/L
Óleo de motor	1 mg/L

O método de referência para a dosagem dos hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras é o método SMEWW 5520 C (método de infravermelho). Este método é utilizado para amostras que possam conter hidrocarbonetos voláteis que de uma forma seriam perdidos nas operações de evaporação (durante remoção do solvente do procedimento gravimétrico). A concentração é medida por espectrofotometria do infravermelho com correção do Fourier. Quando os hidrocarbonetos são determinados após a medição total de óleos e gorduras na amostra, adiciona-se 3 mg de gel sílica/100 ml de óleos e gorduras e agita-se com agitador magnético durante 5 minutos. A extração dos hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras é conseguida pelo uso de éter dietílico, tetracloroetileno ou outros extractantes similares.

O método de referência para a determinação de óleos e gorduras por gravimetria é o método SMEWW 5520 B (método gravimétrico líquido/líquido). Para obtenção do resultado final de óleos e gorduras por gravimetria, recorre-se ao processo de evaporação do solvente (éter dietílico) presente no balão; a secagem do balão na estufa; o arrefecimento e a pesagem. O resultado final deste parâmetro (pelo método SMEWW 5520 B) é calculado através da aplicação da Equação 8.

$$\text{Equação 8)} \quad \frac{\text{Peso final} - \text{peso inicial}}{\text{volume de amostra}}$$

### **3.3. Parâmetros microbiológicos**

A água, como qualquer outro componente dos sistemas naturais, encontra-se naturalmente contaminada por numerosos e diversos microrganismos. Muitos não representam, em geral, riscos para o homem. Outros, pelo contrário, podem ser causadores de doenças graves.

A avaliação de parâmetros microbiológicos permite verificar eventuais contaminações microbiológicas. A sua existência indica que poderão estar presentes microrganismos causadores de doenças patogénicas, responsáveis por eventuais perigos para a saúde pública (Célia Alves, 2005).

A contaminação das águas de consumo por microrganismos é corrente, sendo necessário prevenir os riscos decorrentes de modo a distribuir aos consumidores água genericamente de boa qualidade. Para alcançar esse objetivo devem ser adoptadas medidas preventivas sistemáticas e aplicados tratamentos adequados à eliminação dos microrganismos indesejáveis, quando presentes.

A prevenção passa pela adoção de medidas e de estratégias que evitem introdução dos microrganismos no conjunto da rede (origem, água armazenada e sistema de distribuição), de modo a minimizar/limitar o desenvolvimento posterior de qualquer forma de poluição microbiológica. Assim, as origens da água bruta deverão ser protegidas, constituindo-se, caso seja necessário, perímetros de proteção e controlando as fontes de poluição, diretas e difusas, que as possam afetar. A nível da rede de distribuição, o desenho da rede deve garantir a circulação da água e a estanquicidade do sistema. Complementarmente, e a nível suplético, poderá ser necessário recorrer a sistemas e métodos de tratamento destinados à eliminação ou controlo de microrganismos introduzidos na rede ou aí desenvolvidos. Os tratamentos a que se pode recorrer podem ser físicos, como a filtração, e/ou químicos (desinfecção) (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A transmissão de determinadas doenças infecciosas e parasitárias é um facto conhecido nos recursos hídricos, razão pela qual a avaliação da água deve passar necessariamente pela análise dos parâmetros microbiológicos antes do seu destino final. Os organismos indicadores e patogénicos da qualidade microbiológica da água são: coliformes fecais; coliformes totais; número total de germes desenvolvidos em meios de cultura apropriados a

37 e 22 °C, *E. coli*, *Clostridium perfringens*, enterococos, etc. Nesta seção serão descritos a natureza e o significado de alguns dos microrganismos mencionados.

### **3.3.1. Quantificação de Germes totais a 22 °C e a 37°C**

Na análise microbiológica das águas de consumo e das águas de piscina recorre-se frequentemente à contagem do número de colónias que se desenvolvem em agar ou gelose nutritiva a 37 °C e a 22 °C (parâmetro normalmente designado como germes totais a 37 °C e a 22 °C). Os microrganismos cujo crescimento se dá a 37 °C geralmente sobrevivem em água com dificuldade, sendo mais provável que provenham de outras fontes e que tenham implicações higiénicas. Por estas razões, são feitas contagens separadas dos microrganismos que são capazes de crescer e formar colónias no meio de cultura em cada uma das temperaturas (Benilde Mendes *et al.*, 2004; ISO 6222:1999).

As contagens de colónias são úteis para a avaliação da integridade das captações de água e da eficiência de processos de tratamento tais como a coagulação/floculação, a filtração e a desinfecção, dando também informação sobre a integridade e limpeza do sistema de distribuição. Podem também ser úteis para avaliar a qualidade de água utilizada na preparação de alimentos e bebidas, sendo que a água fornecida deve conter poucos microrganismos de modo a evitar a contaminação do produto (ISO 6222:1999).

O método de referência recomendado é o da contagem do número de unidades formadoras de colónias presentes em 1 ml de água, cuja inoculação é feita por incorporação em meio de cultura específico, efetuando-se a contagem após  $68 \pm 4$  horas, quando se realiza a incubação a 22 °C, e após  $44 \pm 4$  horas quando é efetuada a 37 °C (ISO 6222:1999).

A operação de contagem do número total de germes parte do princípio que cada organismo origina uma unidade formadora de colónias. A presença de um número elevado de colónias indica que a água em análise tem em solução e/ou suspensão uma maior quantidade de matéria orgânica, facilmente biodegradável (Benilde Mendes *et al.*, 2004; ISO 6222:1999).

### 3.3.2. Quantificação de Bactérias Coliformes totais

As expressões “grupo de bactérias coliformes”, “grupo coliforme” e “coliformes” são consideradas sinónimas. Essas bactérias são utilizadas em larga escala nas medições microbiológicas que testam a qualidade de água e de alimentos para que as pessoas os consumam sem riscos maiores.

Existem dois tipos de coliforme: **coliformes totais** e **fecais**. Os coliformes totais incluem os grupos de bactérias Gram-negativas que podem ser aeróbias ou anaeróbias, não originam esporos e fermentam a lactose, produzindo ácido e gás a 35/ 37°C.

Os coliformes fecais ou termotolerantes são definidos como englobando todos os bacilos em forma de bastonete, Gram-negativos, não esporolados, capazes de formar colónias em aerobiose num meio de cultura seletivo contendo lactose, produzindo ácido e gás a 44±0.5 °C durante 48 horas (ISO 9308-1:2000; ISO 9308-2:1990).

A determinação dos coliformes é um fator relevante na avaliação da qualidade de uma água, sendo a presença de membros deste grupo numa água indicativa de poluição. A determinação dos coliformes permite-nos distinguir a existência de uma falha ao nível do tratamento ou distribuição de água (caso de presença de coliformes totais e ausência de *E. coli*) ou da existência de contaminação de origem fecal (caso da presença de *E. coli*) (ISO 9308-1:2000; ISO 9308-2:1990).

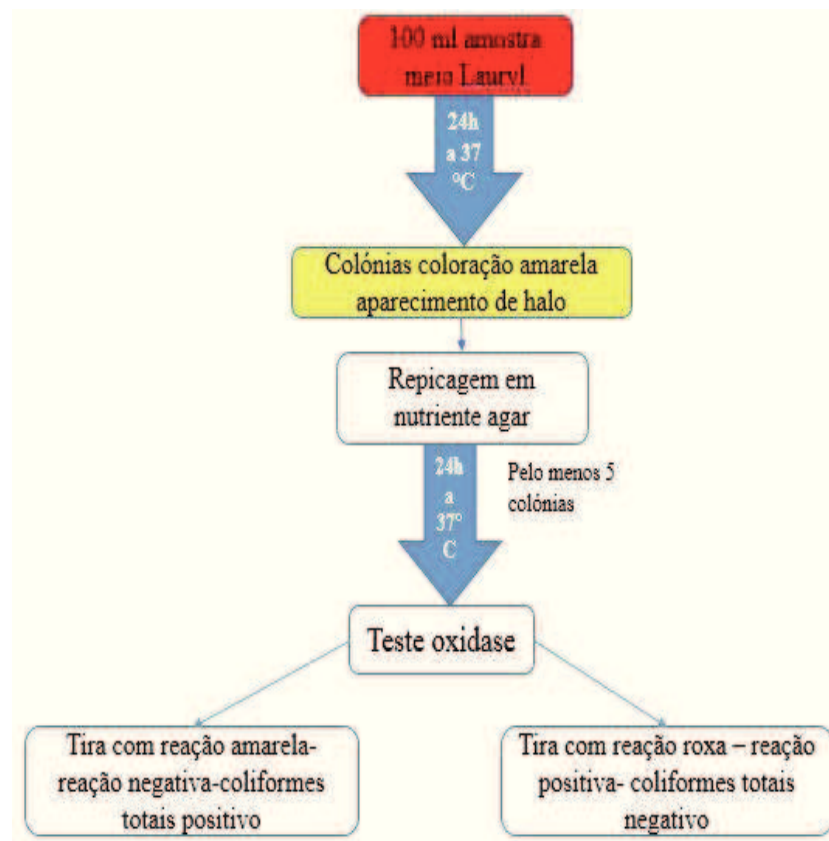
O método analítico de referência, no que respeita aos coliformes, consiste na utilização da técnica de membrana filtrante. A determinação deste parâmetro baseia-se em duas etapas: a prova ou ensaio presuntivo e o ensaio de confirmação, uma vez que, mesmo que na primeira fase se desenvolvam microrganismos, há que confirmar que pertencem ao grupo dos coliformes. A não confirmação desse facto exclui o resultado positivo obtido na primeira fase (ISO 9308-1:2000; ISO 9308-2:1990).

Na técnica de membrana filtrante, a água é filtrada através de uma membrana de porosidade conhecida, onde são retidos os microrganismos cuja dimensão é superior à dos poros da membrana (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Preferencialmente todas as colónias típicas ou em número representativo (pelo menos 5), deverão ser confirmadas. Consideram-se colónias típicas todas as colónias que apresentam,

após incubação a 37 °C, uma coloração amarela e que promovem o aparecimento de um halo amarelo no meio de cultura (bactérias lactose positivas), independentemente do seu tamanho. O aspeto típico das colónias, principalmente o halo amarelo, nem sempre aparece claramente, em particular ao fim de 24 horas, pelo que é prudente repicar as colónias duvidosas sobre um meio de confirmação (DEV-Lactose Peptone Broth) (Método Interno n.º 080 (09.06.2008)).

Para realização do teste oxidase, as colónias são repicadas para nutriente agar (**Figura 7**); e para o teste da fermentação da lactose (nos casos em que não há certeza de que a colónia seja lactose positiva), as colónias são repicadas para DEV- Lactose Peptone Broth. Os meios são incubados a 36 ±2 °C durante 21+3 horas. A incubação do DEV poderá prolongar-se durante mais 24 horas (Método Interno n.º 080 (09.06.2008)).



**Figura 7:** Procedimento para determinação e confirmação de Bactérias Coliformes totais (Método Interno n.º 080 (09.06.2008)).

### 3.3.3. Qauntificação de *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* (*E.coli*) é uma bactéria Gram-negativa que pertencente ao grupo dos coliformes, capaz de fermentar a lactose, com produção de ácido e de gás, quando incubada a  $21\pm 3$  horas a  $44\pm 0,5$  °C. Produz indol, em água de peptona contendo triptofano. Dá reação positiva no ensaio com o vermelho de metilo. A *E. coli* é uma bactéria coliforme existente normalmente no intestino humano e de outros animais de sangue quente, pelo que a sua presença é indicativa de poluição de origem fecal. Enquanto agente patogénico, a *E.coli* é responsável pela produção de toxinas que originam diarreias, encontrando-se associada às seguintes situações:

- 1) Infeções extra-intestinais variadas: urinárias, genitais, hepatobiliares, meningites de recém-nascidos, septicémicas;
- 2) Infeções intestinais: nos recém-nascidos, alguns serotipos estão na base do desenvolvimento de gastroenterites.

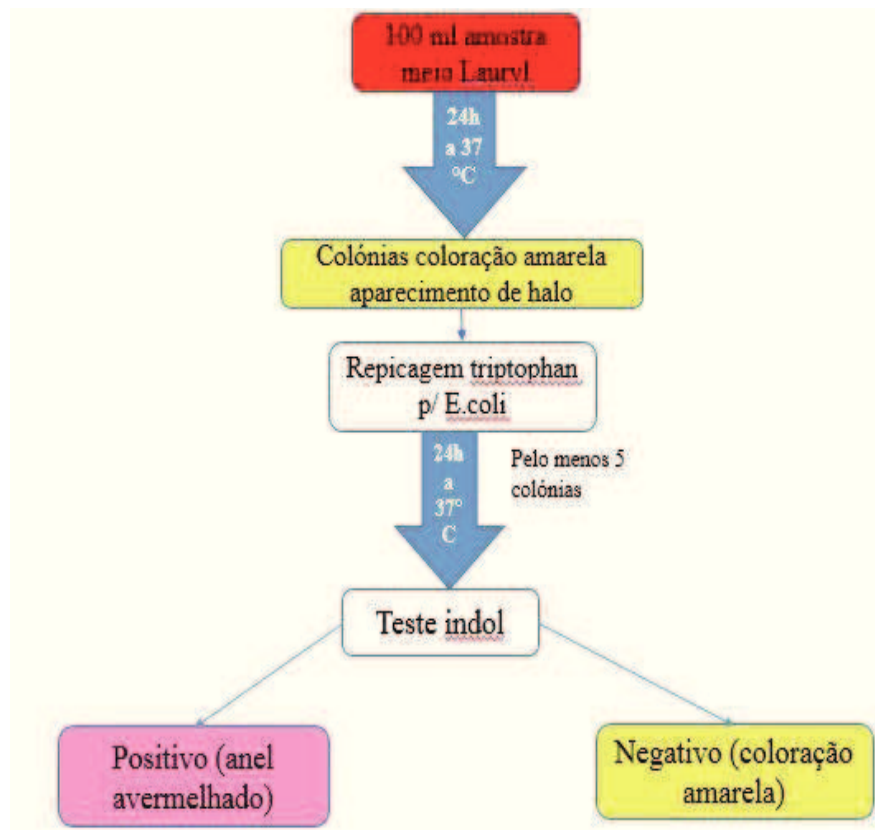
Além de estar presente nas fezes e águas residuais domésticas, a *E.coli* constitui um dos indicadores de poluição no ambiente. Encontra-se ainda no ar, de forma accidental, estando presente em locais públicos e em alimentos combinados.

A ocorrência destas situações está ligada a práticas higiénicas deficientes. A transmissão pela água ou pelos alimentos implica sempre a manutenção da via fecal-oral, constituindo os alimentos o elo de ligação entre os hospedeiros. Estas enterotoxicoses manifestam-se num curto prazo, produzindo dores abdominais, diarreias, vômitos, febre e alergias.

Os problemas ligados à água, neste tipo de afeções, resultam de lavagens efetuadas em condições deficientes, ao uso de água poluída na preparação de alimentos, ou da sua conservação a temperaturas desaconselháveis. A rega com águas contaminadas constitui uma fonte usual de transmissão das bactérias responsáveis por este tipo de doenças.

O método de referência para determinação da *E.coli* é a técnica da membrana filtrante. O método desenvolve-se em duas etapas: ensaio presuntivo e de confirmação.

Se após a incubação a 37 °C, durante 24 horas, houver crescimento de colónias com uma coloração amarela, que promovem o aparecimento de um halo amarelo no meio de cultura, segue-se com o teste de confirmação (teste indol), **Figura 8**. Para realização do teste de produção de indol, repicam-se as colónias em Tryptophan Broth a 44±0.5 °C, durante 21±3 horas.



**Figura 8:** Procedimento para determinação e confirmação de *E.coli* ( Método Interno n.º 080 (09.06.2008)).

### 3.3.4. Quantificação de *Clostridium perfringens*

O *clostridium perfringens* é uma bactéria existente no trato intestinal dos animais e do homem. Forma esporos resistentes ao calor, comparativamente às células vegetativas, sendo este facto aproveitado para uma melhor análise da qualidade da água. Os esporos de *clostridium perfringens* sobrevivem na água durante meses, muito mais do que outros indicadores fecais, e consequentemente a sua presença pode indicar poluição fecal remota

ou intermitente. Os esporos nem sempre se tornam inativos por ação da cloração (EPA/ 600/R-95/178)

O método de referência para determinação de *clostridium perfringens* descrito neste relatório é a técnica da membrana filtrante. Um volume apropriado de água é filtrado numa membrana que retém as bactérias presentes na amostra. A membrana é colocada em meio sólido de m-CP e incubada anaerobicamente à temperatura de 44 °C durante 24 horas. As colónias de *clostridium perfringens* crescem amarelas sob estas condições e passam a rosa/rosa escuro, após a exposição ao hidróxido de amónia (EPA/ 600/R-95/178)

### **3.3.5. Quantificação de Enterococos Intestinais**

A determinação do parâmetro enterococos funciona como um indicador de poluição fecal, em todos os tipos de água usualmente considerados.

Os enterococos são bactérias Gram-positivas, crescem quando incubados num meio específico à temperatura de 44±0,5 °C, durante 2 horas (ISO 7899/2:2000). São residentes normais no trato intestinal do homem e de muitos outros animais. A espécie *enterococcus faecalis* é especificamente um agente patogénico oportunístico, que pode estar associado a infeções do trato urinário e da endocardites.

O método de referência para determinação dos enterococos é a técnica da membrana filtrante. Este método consiste em filtrar um certo volume de amostra através de uma membrana que retém os microrganismos (0,45 µm). Neste caso a membrana é incubada a 37 °C, durante 48 horas, numa placa com meio de cultura seletivo sólido contendo azida (para inibir o crescimento das bactérias Gram-negativas) e cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazolio, como indicador incolor, que é reduzido a vermelho pelos enterococos intestinais (ISO 7899/2:2000).

Após a incubação, todas as colónias que apresentam uma coloração vermelha, castanha ou rosa, quer na parte central quer à periferia, são consideradas como presumíveis enterococos intestinais, por isso, deverão ser confirmadas num número representativo (pelo menos 5).

A confirmação faz-se transferindo a membrana, com todas as colónias, para uma placa contendo o meio Bile Esculine Azide previamente aquecido (44°C), sendo a incubação feita a 44±0,5 °C, durante 2 horas. Os enterococos fecais hidrolisam a esculina, desenvolvendo-se um produto final de dihidroxi-6,7 cumarina que se combina com os íons de Ferro (III) para dar um composto de coloração negra que se difunde no meio. As colónias que dão reação positiva à esculina podem ser consideradas enterococos intestinais (ISO 7899/2:2000).

### **3.3.6. Quantificação de *Pseudomonas aeruginosas***

O género *Pseudomonas spp* está incluído no grupo das bactérias aeróbias Gram-negativas em forma de bastonete. Inclui bastonetes direitos ou ligeiramente curvos, com 0,5 a 1,0 µm de largura e 1,5 a 5,0 µm de comprimento.

O género é excepcionalmente heterogéneo, compreendendo 70 ou mais espécies pertencentes a diversos grupos homólogos, no que respeita à estrutura do RNA ribossomal. Inclui um subgrupo que não acumula ácido polihidroxi-butírico e produz um pigmento verde amarelado, difusível, solúvel em água e fluorescente sob radiação UV. Pertencem a esse subgrupo a *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas syringae*, entre outras.

A espécie *pseudomonas aeruginosa* é responsável por um grande número de infeções no homem, infeções essas cuja gravidade e localização são diversificadas. A *pseudomonas aeruginosa* tem algumas características relevantes, que justificam a sua referência específica. Sendo um organismo nadador livre, são-lhe atribuídas algumas infeções verificadas no sistema auditivo dos nadadores. Está ligada à ocorrência de pneumonias, sendo conhecidos casos fatais. Em doentes com fibroses císticas, pode produzir teores excessivos de alginato, que podem inibir a difusão de antibióticos. Pode desenvolver-se em feridas ou queimaduras, provocando supurações locais, assim como pode provocar infeções nos olhos, nos ouvidos, nos tratos urinários ou digestivo, podendo ser provenientes da água ou do solo. Pode ser pesquisada nas águas subterrâneas ou de consumo, nas águas de piscina ou nas águas minerais (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

A quantificação de *pseudomonas aeruginosa* é feita a partir da contagem e confirmação de colónias suspeitas, crescidas na superfície da membrana, após incubação (técnica da membrana filtrante). Colónias com fluorescência azul esverdeada no meio CN são diretamente confirmadas; colónias com outro tipo de fluorescência, necessitam de confirmação apenas ao nível da produção de amónia a partir de acetamida; colónias não fluorescentes são testadas quanto à reação oxidase, e as oxidase-positivas são testadas para a produção de fluorescência e produção de amónia a partir da acetamida.

As placas preparadas com a membrana são incubadas em posição invertida a  $37 \pm 1$  °C, durante  $44 \pm 4$  horas, em atmosfera húmida (ISO 16266:2006).

### **3.3.7. Quantificação de Estafilococos**

No conjunto das bactérias Gram-positivas em forma de cocos, encontra-se uma grande diversidade de organismos com interesse do ponto de vista da qualidade microbiológica das águas, nelas se incluindo os organismos do género *Staphylococcus spp.* Os estafilococos são transmitidos muitas vezes pelas águas de banho, pelo que a sua pesquisa em piscinas e águas naturais pode ser exigida. Neste contexto, entende-se que a sua pesquisa em águas de piscina é frequente e que não constituem problema significativo na generalidade das águas de consumo.

As bactérias do género *Staphylococcus* apresentam-se predominantemente em cacho, aos pares, são cocos Gram positivos. São anaeróbias facultativas ou microaerófilas, têm reação positiva à cataláse, crescem em meios selectivos adequados quando incubados a  $37 \pm 1$  °C durante 48 horas, fermentam a glucose com formação predominante de lactato e a percentagem de Guanina + Citosina nas suas bases púricas é de 30-39 %. Os estafilococos produtores de coagulase são bactérias que para além das características apresentadas nos *Staphylococcus* produzem enzimas que coagulam plasma de certos animais (NP 4343: 1998).

Os estafilococos fazem parte da microbiota usual do corpo humano, nomeadamente a espécie *Staphylococcus aureus*, que pode ser encontrada na epiderme e no intestino grosso. Na epiderme, entre outras bactérias residentes, encontra-se a *Staphylococcus epidermis*.

Estas duas espécies também estão presentes no nariz e na orofaringe, assim como na conjuntiva dos olhos. No trato genito-urinário, está presente a espécie *Staphylococcus epidermis* na porção distal da uretra. Considerando especificamente a *Staphylococcus aureus*, são diversas as doenças cuja etiologia, origem ou causa, podem estar associadas a esta bactéria, nomeadamente: sarna e espinhas; feridas e abscessos; meningite; enterite e intoxicação por enterotoxinas; infeções respiratórias (faringite, laringite, bronquite, pneumonia) (Benilde Mendes *et al.*, 2004).

Para quantificação dos estafilococos, as colónias desenvolvias à superfície da embrana, no meio de selectivo de isolamento, isto é, as colónias amarelas ou brancas, envolvidas ou não por um halo amarelo, eliminando-se as colónias grandes que correspondem as bactérias do género *Bacillus*, são contadas e agrupadas pelo seu aspecto. Faz-se o isolamento de 3 colónias de cada tipo, em meio não selectivo. Incubam-se a  $37 \pm 1$  °C durante  $24 \pm 4$  horas. A partir das colónias que sejam cocos Gram positivos realizam-se os testes bioquímicos (pesquisa da catalase; determinação do tipo respiratório; pesquisa da coagulase) (NP 4343: 1998).

### **3.4. Controlo da qualidade dos resultados**

A primeira razão da existência de um laboratório químico é a necessidade de obter resultados de análises químicas e/ou microbiológicas credíveis. No entanto, esta missão só será cumprida se os resultados produzidos tiverem a qualidade adequada ao uso que lhes vai ser dado (Guia RELACRE n.º3, 96).

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumularem erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo assim, em algumas situações, alterar de forma significativa o valor do resultado final. No entanto, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos, para demonstrarem, através da validação dos métodos, do controlo de qualidade em análise química e/ou microbiológica e do controlo da qualidade dos resultados, que os ensaios realizados e os resultados obtidos são credíveis e adequados à qualidade pretendida (Guia RELACRE n.º13, 2000).

Nesta secção serão apresentados os procedimentos de controlo da qualidade em análise química e microbiológica, e de controlo da qualidade de um resultado.

### **3.4.1. Controlo da qualidade em análise química e microbiológica**

Após a fase inicial de estudo do equipamento, da técnica analítica e da aprovação do método de análise, o laboratório deve exercer um controlo da sua execução, de modo a garantir que as condições de validade do método se mantêm.

Assim, o laboratório deve possuir um sistema de controlo da qualidade dos resultados obtidos, que pode dividir-se em externo e interno.

Entende-se como **controlo de qualidade externo**, o conjunto de ações de controlo da qualidade promovido pelo laboratório, mas cuja realização depende da intervenção (ou participação) de uma entidade externa (Guia RELACRE n.º3, 96).

O **controlo da qualidade interno** é entendido como o conjunto de ações de controlo da qualidade, cuja implementação depende apenas da vontade e meios do laboratório, e não de um fator externo (Guia RELACRE n.º3, 96).

O controlo de qualidade interno será descrito com maior pormenor no presente trabalho, aplicando-se aos Departamentos de Análise Físico-Química e de Microbiologia. Em particular, serão abordadas ações de controlo de qualidade que visam controlar a precisão e exatidão dos resultados produzidos pelo laboratório, como por exemplo, a execução de ensaios em branco e de duplicados, a utilização de padrões, a aplicação de critérios de aceitação e a utilização de cartas de controlo; cuja periodicidade deve estar de acordo com o tipo de amostras e análises efetuadas.

#### **3.4.1.1. Departamento de Análise Físico-Química**

No Departamento Análise Físico-Química são aplicadas várias medidas de controlo de qualidade interno, nomeadamente: a análise de ensaios em branco; a análise de réplicas; a análise de materiais de referência; a utilização de materiais certificados; a aplicação de critérios de aceitação e a utilização de cartas de controlo.

A execução e análise de **ensaios em branco** é uma forma de compensação de pequenas variações devidas a reagentes, solventes, interferências associadas ao método, entre outras (PG019 E21- 11.08.2011). Deve ser efetuada:

- ✚ Sempre que o método apresente esse requisito e de acordo com o especificado no seu protocolo;
- ✚ Sempre que forem usados novos reagentes, quando aplicável;
- ✚ Um por série de amostras, isto é, um por cada conjunto de amostras analisadas nas mesmas condições operatórias (mesmo operador), com os mesmos lotes de reagentes, os mesmos aparelhos, os mesmos materiais e nas mesmas condições ambientais.

Conforme a finalidade, podem ser realizados 2 tipos de ensaios em branco: **De solvente** (apenas o solvente é utilizado para correções); **De reagentes** (Inclui todos os produtos exceto a amostra).

Os critérios a adotar no caso de existência de valor no branco são os seguintes:

- ✚ Se o valor do branco for inferior ao limite de detecção e os resultados da amostra forem superiores ao limite de quantificação, poderá prosseguir-se com o ensaio;
- ✚ Se o valor do branco se situar entre o limite de detecção e o limite de quantificação e o resultado da amostra for superior ao limite de quantificação, deve qualificar-se o resultado (ou seja, deve repetir-se o ensaio em branco e verificar se existe contaminação);
- ✚ Se o resultado do branco for superior ao limite de quantificação deve interromper-se o ensaio, qualificar-se o resultado (ou seja, deve repetir-se o ensaio em branco e verificar se existe contaminação) e implementar as correções (medidas corretivas) necessárias (por exemplo, a repetição do ensaio e/ou a verificação da qualidade da água purificada produzida pelo laboratório).

O valor de branco poderá servir para o cálculo dos limites de detecção e de quantificação do método, que devem ser periodicamente revistos (pelo menos anualmente e sempre que forem introduzidas alterações no método de ensaio) (PG019 E21- 11.08.2011).

O recurso à **análise da amostra em duplicado** (ou triplicado, ou outro número de réplicas) não garante, por si só, que o resultado final terá um menor erro (maior exatidão), pois se houver um erro sistemático, ambos os duplicados o possuirão. Contudo, se ocorrer um erro acidental num dos duplicados, e o outro não o possua, então o valor médio terá um erro menor.

Neste sentido, a análise em duplicado deve ser encarada como uma ferramenta de deteção de erros acidentais, e de controlo da repetibilidade. Recomenda-se uma frequência mínima de análise de réplicas (duplicados) em 5% das amostras (de 20 em 20 amostras), por série de amostras. Em séries inferiores a 20 amostras recomenda-se a realização de pelo menos uma réplica (PG019 E21- 11.08.2011).

O uso de duplicados é particularmente recomendado para análises com vários passos e fontes de erro, bem como para novas amostras ou amostras de difícil homogeneização e/ou estabilidade. Também deve ser usada para o treino de novos analistas, ou domínio e aprendizagem de novos ensaios.

Sempre que existam critérios de aceitação para os resultados obtidos, estes devem ser usados. Caso estes ainda não tenham sido estabelecidos, opta-se por calcular a média dos resultados das réplicas.

O critério de aceitação deve ser estabelecido quando é calculada a repetibilidade do método (limite de repetibilidade). Este critério deverá ser revisto periodicamente (pelo menos uma vez por ano e sempre que forem introduzidas modificações no método) (PG019 E21- 11.08.2011).

Se os valores das réplicas forem muito diferentes (ou seja, se a sua diferença for superior ao limite de repetibilidade) deve repetir-se o ensaio e verificar todas as condições, no sentido de averiguar as causas (PG019 E21- 11.08.2011).

Os **Materiais de Referência Interna (MRI)**, por vezes também designados como materiais de referência do Laboratório, são um auxiliar precioso e fundamental do controlo de qualidade interno (Guia RELACRE n.º3, 96). Podem ser padrões preparados no Laboratório ou amostras naturais com composição muito bem conhecida.

Devem possuir uma estabilidade tal que permita o controlo da precisão (no sentido da variabilidade a longo prazo), ter um grau de homogeneidade igual ou superior à repetibilidade exigida pelo método e deve ser-lhe atribuído um valor de referência de forma a garantir a sua exatidão (por exemplo, por comparação de técnicas) (PG019 E21-11.08.2011).

Idealmente devem ter uma composição semelhante à das amostras a analisar, ou seja, terem matrizes análogas. Caso tal não seja possível, podem ser usados padrões sintéticos, mas preparados independentemente dos padrões usados na calibração (isto é, em diferentes dias/frascos, por diferentes analistas, etc.). Neste caso, costumam designar-se por padrões de controlo da qualidade (Guia RELACRE n.º3, 96).

Os **Materiais de Referência Certificados (MRC)** são usados para testar a competência do laboratório através da determinação das características de exatidão dos métodos de ensaio (PG019 E21- 11.08.2011).

Após a análise de um MRC, o valor obtido deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exatidão da análise. Quando o valor obtido não se encontrar dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las. Consoante os requisitos de qualidade definidos para os resultados, o laboratório pode adotar uma tolerância diferente para os desvios encontrados (Guia RELACRE n.º3, 96; PG019 E21- 11.08.2011).

Os resultados devem satisfazer requisitos de qualidade para serem validados. Assim, é necessário que os laboratórios definam de forma inequívoca objetivos de qualidade para os seus resultados, estabelecendo **critérios de aceitação/rejeição** dos resultados finais, expressos de forma numérica, de modo a que se conheça e garanta o cumprimento dos requisitos assumidos.

Paralelamente, deverão também ser estabelecidos subcritérios de aceitação nas diferentes fases do processo de obtenção desses resultados, de modo a permitir controlar e gerir a qualidade do resultado que está a ser produzido.

Os critérios de aceitação para controlo de qualidade interno estipulados pelo Laboratório Tomaz para vários parâmetros são apresentados no **Anexo VI**.

As **cartas de controlo** são um meio de apresentar os resultados das ações de Controlo de Qualidade. Apresentam-se esquematicamente como um gráfico que mostra ao longo do tempo as características dos parâmetros colocados sob controlo.

Todos os valores obtidos na análise de brancos, padrões de calibração, duplicados, MRI, MRC ou MR podem ser registados em cartas de controlo.

### 3.4.1.2. Departamento microbiologia

No departamento de Microbiologia são aplicadas medidas de controlo de qualidade interno, tais como: controlo dos meios de cultura; controlo da água utilizada; análise de réplicas, análise de branco (Secção 3.4.1.1.).

Os laboratórios devem assegurar que a qualidade dos reagentes usados é adequada aos ensaios realizados. Inicialmente, e durante o período de validade, a conformidade de cada lote de reagentes críticos para o ensaio deve ser verificada, utilizando organismos de controlo positivo e negativo que sejam rastreáveis a coleções de culturas nacionais ou internacionais reconhecidas (Guia RELACRE n.º6, 2007).

A adequabilidade do comportamento dos **meios de cultura**, diluentes e outras suspensões preparados no laboratório, deve ser avaliada, quando relevante, no que diz respeito a:

- ✚ Inibição ou supressão dos organismos não alvo;
- ✚ Propriedades bioquímicas (diferenciais e diagnósticas);
- ✚ Propriedades físicas (por exemplo: pH, volume e esterilidade).

O período de validade dos meios preparados nas condições de conservação especificadas deve ser determinado e verificado

O **controlo da qualidade da água** é efectuado com o objetivo de verificar a esterilidade do processo de análise, através de um ensaio em branco. Na prática, o método é aplicado integralmente, substituindo-se a amostra pelo diluente ou água estéril.

### 3.4.2. Qualidade dos resultados

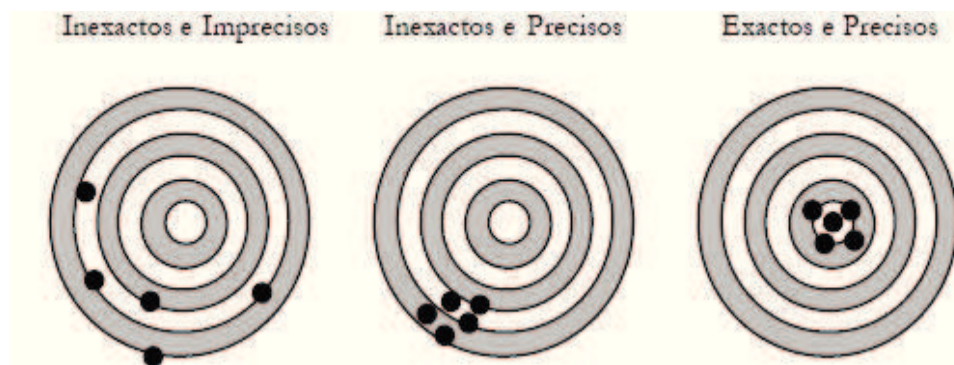
A avaliação da qualidade de um resultado é uma das etapas para a sua validação. Para se efetuar esta avaliação são usados três conceitos, nomeadamente, exatidão, precisão e incerteza, que importa clarificar e definir.

A qualidade do resultado de uma análise é função da sua exatidão e precisão, ou seja, quanto mais exatos e precisos forem os resultados, melhor a sua qualidade.

A **exatidão** é a concordância entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro (Guia RELACREn.º3, 96).

A **precisão** é a concordância entre os resultados obtidos por aplicação do mesmo procedimento de ensaio várias vezes em materiais idênticos e em condições definidas, ou seja, precisão indica o grau de concordância entre resultados obtidos em condições de repetibilidade (Guia RELACRE n.º3, 96; PG019 E21- 11.08.2011)

A **Figura 9** representa graficamente as definições de exatidão e precisão, assumindo o centro do alvo como o valor verdadeiro.



**Figura 9:** Representação gráfica da exatidão e da precisão.

A **incerteza** tem por vezes sido confundida com o erro de um resultado, o que não é correto, pois a incerteza exprime a possibilidade de erro do resultado, enquanto que, o erro é a medida da exatidão do resultado ou seja é a diferença entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro.

Assim, a incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que se pode razoavelmente atribuir à grandeza medida (Guia RELACRE n.º3, 96).

Um resultado tecnicamente válido, para além de ter sido obtido seguindo uma metodologia adequada, também deve ser apresentado no relatório (ou boletim) de análise de forma correta e coerente. Assim, o número de **algarismos significativos** apresentados no resultado deve seguir um critério estabelecido, que se pode basear em 2 tipos de considerações: indicações expressas na norma de análise usada; incerteza estimada para o resultado. No caso do resultado ser apresentado com a sua incerteza associada, o resultado deve ser arredondado de forma a que apenas os 2 últimos algarismos significativos estejam afetados pela incerteza (por exemplo:  $1,257 \pm 0,012$  mg/L) (Guia RELACRE n.º3, 96). Em análise quantitativa, deve ser adotado o critério de indicar os resultados inferiores ao limite de deteção ou de quantificação, possibilitando ao cliente conhecer o valor numérico em causa (Guia RELACRE n.º3, 96).

## 4. Caso de estudo

No presente relatório são apresentadas e analisadas 3 tipos de amostra, identificadas como caso de estudo por serem representativas do trabalho realizado no Laboratório Tomaz:

- a) Água recolhida na torneira de um consumidor, submetida a tratamento por coagulação/floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com cloro. Nesta amostra foram analisados alguns dos parâmetros incluídos no controlo de rotina 2 (R2) e a dureza. Estes parâmetros devem respeitar o Valor paramétrico fixado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007;
- b) Água de uma piscina coberta, classificada como semi-pública, em que a sua tipologia funcional é adequada a recreio ou diversão aquática. O desinfetante residual utilizado para desinfecção desta água foi o cloro. Foram analisados os parâmetros cujo valor limite é definido pelo Regulamento n.º 5/97;
- c) Água residual de uma oficina de automóveis, sujeita a tratamento físico-químico num separador de hidrocarbonetos, antes da sua descarga para o meio recetor (rio). A amostra foi recolhida a saída do separador de hidrocarbonetos, depois de tratada, para análise de alguns parâmetros, que devem respeitar os Valores Limite Esperado pelo Decreto-Lei n.º 236/98.

### 4.1. Água de consumo

A amostra de água de consumo foi recolhida seguindo os procedimentos básicos descritos na Secção 2.1.3 deste relatório e ilustrado na **Figura 10**.

Para análise dos parâmetros microbiológicos, a água foi recolhida em frasco de polietileno estéril, com 0,8 ml/l de solução de tiosulfato de sódio, uma vez que a amostra é desinfetada com cloro. Seguiu-se a colheita das amostras para análise dos parâmetros físico-químicos em frascos de polietileno sem adição de agente químico conservante. O cloro residual livre foi analisado no local da colheita. No fim da colheita, as amostras foram transportadas para o laboratório devidamente refrigeradas. Foram analisados os seguintes parâmetros: turvação; desinfetante residual; pH; condutividade; oxidabilidade; dureza total; Germes a 22°C; Germes a 37°; bactérias coliformes; *E. coli* e *Clostridium*

*perfringens*. A qualidade desta água foi avaliada por confronto com os valores limite constantes no Decreto-Lei n.º 306/2007. O ANEXO VII representa o boletim analítico com os valores obtidos para cada um dos parâmetros analisados, bem como a norma de qualidade aplicada e o método utilizado.



**Figura 10:** Colheita da água da torneira do consumidor

a) Eliminação da água estagnada na canalização; b) Flamejamento da boca da torneira;  
c) Eliminação da temperatura da chama e eventuais microrganismos; d) Colheita para o frasco

#### 4.1.1. Turvação

A turvação foi determinada de acordo com o procedimento básico da ISO 7027:1999, por leitura directa no equipamento HI 88713-ISO Turbidimeter. Antes da análise da amostra, e para efeitos de controlo de qualidade interno, fez-se a leitura do ensaio em branco e dos padrões (P 0,2; P 1 e P 4); a amostra foi lida em duplicado. Os resultados são apresentados na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Leitura da turvação numa amostra de água de consumo.

Calibração / Verificação			
<b>Branco</b>		0,05 NTU	
<b>P 0,2</b>		0,2 NTU	
<b>P 1</b>		0,98 NTU	
<b>P 4</b>		4 NTU	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidades	Valor paramétrico*
<b>Turvação</b>	<0,20	NTU	4

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Como se pode verificar, os valores dos padrões de controlo pertencem ao critério de aceitação, ou seja: Br  $\leq$  0,06; P0,2  $\pm$  10%; P1  $\pm$  1 0% e P4  $\pm$  5% (Tabela 6 vs e Anexo VI). Com estes resultados pode confirmar-se que o procedimento foi bem realizado e que o equipamento se encontra em perfeita calibração.

A amostra apresentou um valor de turvação <0,20 NTU (resultado inferior ao limite de deteção ou de quantificação), ou seja, respeita o valor paramétrico (4 NTU) estipulado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007. Atendendo ao valor de turvação obtido, pode dizer-se que a água analisada apresenta uma probabilidade muito reduzida de desenvolvimento de microrganismos. Na verdade, uma água com baixo valor de turvação, ou seja, com poucas partículas em suspensão e matérias coloidais, apresenta uma capacidade reduzida para proteger os microrganismos e de inativar o poder do desinfetante residual.

A eliminação quase total (ou eficiente) da turvação está associada a uma boa otimização do processo de tratamento efetuado, nomeadamente dos processos de coagulação/floculação, sedimentação, filtração e desinfecção.

#### **4.1.2. Desinfetante residual**

O desinfetante residual utilizado para desinfecção da água analisada é o cloro. A determinação do cloro residual livre presente na amostra de água examinada foi feita no local da colheita, através do método colorimétrico, recorrendo-se ao DPD (dietil-p-feniletlenodiamida). Para controlo da qualidade dos resultados foi determinado o cloro nos

padrões (P 0,3 e P 2,0). A **Tabela 7** apresenta os resultados do controlo da qualidade e o do cloro residual livre presente na amostra da água analisada.

**Tabela 7:** Determinação do cloro residual livre na amostra de água de consumo.

Controlo de qualidade			
	Resultado	Unidade	
<b>Padrão 0,3</b>	0,30	mg/l Cl <sub>2</sub>	
<b>Padrão 2,0</b>	1,86	mg/l Cl <sub>2</sub>	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<b>Cloro residual livre</b>	0,1	mg/l Cl <sub>2</sub>	0,2 – 0,6

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Como se pode verificar, a amostra da água analisada apresentou um teor de cloro residual livre de 0,1 mg/l Cl<sub>2</sub>. Uma vez que este valor não pertence ao intervalo recomendado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, pode-se dizer que a água recolhida não apresentou, em termos de distribuição do cloro até a torneira do consumidor, um teor suficiente para eliminar os microrganismos eventualmente presentes ou introduzidos em qualquer ponto da rede.

A ausência ou existência de pouco teor em cloro residual numa água de distribuição pode ser consequência de contaminação com matéria orgânica (que conduz a um consumo de cloro), a uma má conservação da rede, ou ainda a um tratamento inadequado da água.

#### 4.1.3. pH

A determinação do pH foi efectuada através do Método Interno n.º 013 (03.05.2011). Antes da medição deste parâmetro na amostra de água de consumo, procedeu-se à calibração e verificação do potenciométrico em gama baixa, tendo-se obtido valores de pH<sub>0</sub> e de sensibilidade de 6,75 e 99,3%, respetivamente. Depois de assegurado que o pH<sub>0</sub> e a sensibilidade respeitavam o critério de aceitação, a amostra foi analisada. A **Tabela 8** apresenta o resultado da medição do pH nos padrões de controlo (pH 4 e pH 7) e na amostra.

**Tabela 8:** Determinação de pH na amostra de água de consumo.

Controlo de qualidade				
Calibração	PH4		PH7	
Verificação	PH4	Temperatura (°C)	PH7	Temperatura (°C)
	4	20,9	7,01	20,9
Leitura de amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*	
<b>pH (19,8 °C)</b>	7,8	Escala de Sorensen	≥ 6,5 e ≤ 9	

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Como se pode verificar, o pH da amostra analisada apresentou um valor que está em conformidade com o valor limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007. Assim, pode afirmar-se que a probabilidade desta água afetar alguns tipos de tratamento, nomeadamente coagulação/floculação, filtração e desinfeção com o cloro é reduzida; tal como a de desenvolver sabores ou cheiros intensos que são desaconselháveis do ponto de vista do consumo.

De notar que a coloração e a turvação são parâmetros que podem afetar a medição do pH, uma vez que, quando intensos, induzem interferências difíceis de corrigir. Atendendo às características da água em causa, esta situação não se aplica.

#### **4.1.4. Condutividade eléctrica**

Para determinação da condutividade seguiu-se o procedimento do método interno n.º 13 (03.05.2011), lendo-se o valor deste parâmetro diretamente no condutímetro. O aparelho de medição foi calibrado e verificado com padrões de controlo, usando uma solução de cloreto de potássio 0,01 D. Depois de executado este procedimento, prosseguiu-se com a leitura da amostra. O valor lido é apresentado na **Tabela 9**.

A amostra da água analisada apresentou um valor de condutividade baixo, que aparentemente reporta para uma variação fraca da concentração mineral, ou seja, para uma concentração de sólidos dissolvidos na água reduzida. Assim, segundo este parâmetro, a água analisada apresenta uma excelente qualidade.

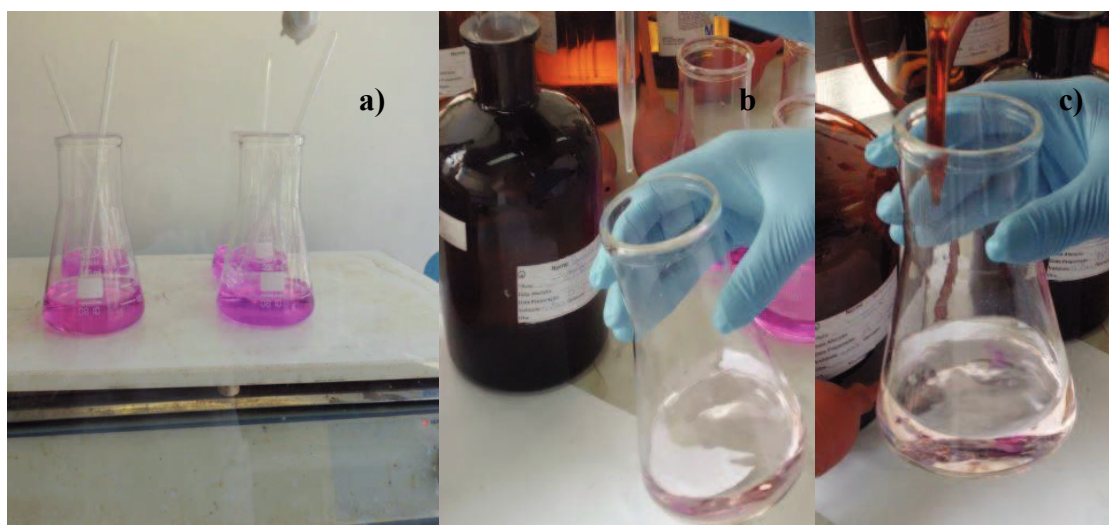
**Tabela 9:** Determinação da condutividade na amostra da água de consumo.

Controlo de qualidade			
	Padrão	Condutividade ( $\mu\text{S}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
Calibração	147	133	20,7
Verificação	147	132,9	20,7
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
Condutividade	166	$\mu\text{S}/\text{cm}$ a $20^{\circ}\text{C}$	2500

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

#### 4.1.5. Oxidabilidade ao permanganato de potássio

A oxidabilidade foi determinada seguindo o procedimento da norma NP-731 1969. A determinação deste parâmetro baseou-se em duas etapas: a) a descontaminação do Erlenmeyer (para neutralizar os possíveis compostos inorgânicos oxidáveis) e a determinação de  $v_0$  (para determinar os possíveis compostos inorgânicos oxidáveis ao permanganato); b) a titulação da amostra, isto é, a determinação do volume de permanganato gasto na oxidação da amostra. O aparecimento da cor rósea clara indica o ponto final da titulação (**Figura 11**).



**Figura 11:** Determinação da oxidabilidade ao permanganato de potássio

**a)** Ebulição durante 10 min em meio ácido; **b)** Adição do oxalato para determinação da solução de permanganato de potássio em excesso; **c)** Titulação da amostra através da adição do permanganato

Para controlo de qualidade foi determinada a oxidabilidade em água destilada (ensaio em branco), num padrão de 1 mg/ml e no duplicado da amostra. A **Tabela 10** apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 10:** Determinação da Oxidabilidade na amostra de água de consumo.

Controlo de qualidade			
	Resultado	Unidade	
<b>Branco</b>	0,1	mg/l O <sub>2</sub>	
<b>Padrão 1</b>	2,01	mg/l O <sub>2</sub>	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<b>Oxidabilidade</b>	<0,7	mg/l O <sub>2</sub>	5

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Tendo em conta os resultados, verifica-se que todos os parâmetros respeitaram os critérios de aceitação estipulados (Tabela 10 vs Anexo VI).

A amostra analisada apresentou um valor de oxidabilidade inferior ao limite de deteção ou de quantificação (<0,7 mg/l O<sub>2</sub>), pelo que se assume que a qualidade da água analisada é muito boa. Atendendo ao resultado, a recomendação possível, especialmente no caso de uma água de consumo, onde se pretende que a qualidade seja satisfatória, reside na aplicação de uma estratégia preventiva. Recomenda-se a modernização possível da estação de tratamento e das redes de distribuição, assim como a sua manutenção cuidada, de modo a manter um nível de qualidade elevado.

Uma eliminação efetiva e segura das substâncias orgânicas passa por um tratamento de coagulação/floculação, seguido de decantação. A eliminação da maior parte da fração residual poderá ser obtida por uma filtração subsequente, sobre carvão ativado.

#### 4.1.6. Dureza total

A determinação da dureza total da amostra foi efectuada com base no procedimento específico da norma NP 424 1966, tendo-se ainda, no sentido de verificar a qualidade dos resultados obtidos, efectuado um ensaio em branco e analisado um padrão (**Tabela 11**).

**Tabela 11:** Determinação da dureza total na amostra da água de consumo.

Controlo de qualidade			
	Resultado	Unidade	
<b>Branco</b>	0	mg/l CaCO <sub>3</sub>	
<b>Padrão 100</b>	5	mg/l CaCO <sub>3</sub>	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<b>Dureza total</b>	60	mg/l CaCO <sub>3</sub>	150-500

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Como se pode verificar, a dureza total obtida na amostra está dentro do VMA fixado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007. A água analisada pode ser classificada como água doce ou macia, já que a dureza total calculada pertence ao intervalo [60 a 150 mg/L] (ver Tabela 3); e como água de boa qualidade, uma vez que a sua dureza total é <150 mg/L.

Quando as águas destinadas ao consumo humano apresentam dureza reduzida e, paralelamente, uma agressividade elevada, poderão ser mineralizadas, de modo a aumentar a dureza até ao nível desejado e minimizar os problemas decorrentes da agressividade (corrosão de metais e de outros materiais, tais como o cimento). Um dos mecanismos de aumento da dureza de uma água consiste na aplicação de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>). O Dióxido de Carbono reduz ou elimina o ataque electroquímico, devido a um aumento de alcalinidade que origina a deposição de uma ligeira película que protege a estrutura do ataque corrosivo. No caso de águas duras, o amaciamento poderá ser realizado de diferentes maneiras, recorrendo à adição de soda ou calcário ou, alternativamente, usar processos de troca de iónica. Atendendo à classificação da água analisada, as correcções apresentadas, a título de exemplo, não se lhe aplicam.

#### **4.1.7. Quantificação de Germes a 22 °C e a 37 °C**

A determinação do número de colónias que se desenvolvem em meio nutritivo a 22 °C e a 37 °C, foi obtida segundo o procedimento da ISO 6222:1999. Após incubação durante 24 horas para o caso dos germes a 37 °C e 72 horas para o caso dos germes a 22 °C, procedeu-se à contagem, onde se verificou que não houve desenvolvimento de colónias em nenhum dos casos (**Tabela 12**).

**Tabela 12:** Resultados obtidos na contagem de germes.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<b>Germes a 22 °C</b>	Não detetado	ufc/ml	100
<b>Germes a 37 °C</b>	Não detetado	ufc/ml	20

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

A água analisada não apresentou desenvolvimento de colónias, pelo que se pode assumir que o desinfetante residual aplicado, apesar de apresentar um teor inferior ao recomendado na amostra recolhida na torneira do consumidor (ver **Tabela 7**), garantiu a eliminação de eventuais agentes contaminantes, até à chegada à torneira do consumidor. De notar, no entanto, que o efeito do desinfetante residual é apenas complementar às acções que decorrem a montante, nomeadamente na estação de tratamento, onde terá havido um elevado cuidado e atenção ao nível da manutenção e higienização; e também na rede de distribuição, tendo-se garantido a circulação da água e limpeza do sistema de distribuição.

#### **4.1.8. Quantificação de bactérias coliformes e *Escherichia coli***

A contagem de coliformes e *Escherichia coli* na água da torneira foi efetuada segundo um procedimento baseado na ISO 9308:2000, Método Interno n.º 080 (09.06.2008). No fim das 24 horas, após a incubação da placa de petri com a respetiva membrana numa estufa de temperatura 37°C, prosseguiu-se com o processo de observação e contagem. Durante esse processo não se verificou o desenvolvimento de colónias típicas (colónias de coloração amarela que promovem o aparecimento de um halo amarelo no meio de cultura), nem o desenvolvimento de colónias atípicas no meio de cultura. A **Tabela 13** apresenta o resultado da pesquisa das bactérias coliformes e *E. coli* na amostra de água de consumo.

**Tabela 13:** Resultados obtidos na contagem de bactérias coliformes e *E.coli*.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<b>Bactérias coliformes</b>	0	ufc/ml	0
<b><i>Escherichia coli</i></b>	0	ufc/ml	0

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

A ausência de coliformes na água é indicativa de que a água analisada não se encontra poluída, podendo assumir-se que o processo de tratamento e de distribuição da água

decorreram de modo adequado; e a ausência de *Escherichia coli*, em particular, de que não há existência de contaminação da água a nível de origem fecal. Portanto, quanto a esses dois parâmetros, pode afirmar-se que a água analisada se encontra em conformidade com o limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007.

#### 4.1.9. Quantificação de *Clostridium perfringens*

A contagem de *Clostridium perfringens* na água recolhida na torneira do consumidor foi determinada com base no método EP/600/R-95/178 (Secção XI, até ao ponto 10). Após incubação durante 24 horas à temperatura de 44 °C procedeu-se ao processo de observação e contagem. Verificou-se que não houve desenvolvimento de colónias típicas (colónia de cor amarela), nem desenvolvimento de atípicas (**Tabela 14**).

**Tabela 14:** Resultados obtidos de *Clostridium perfringens*.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valor paramétrico*
<i>Clostridium perfringens</i>	0	ufc/ml	0

\* Valor paramétrico imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

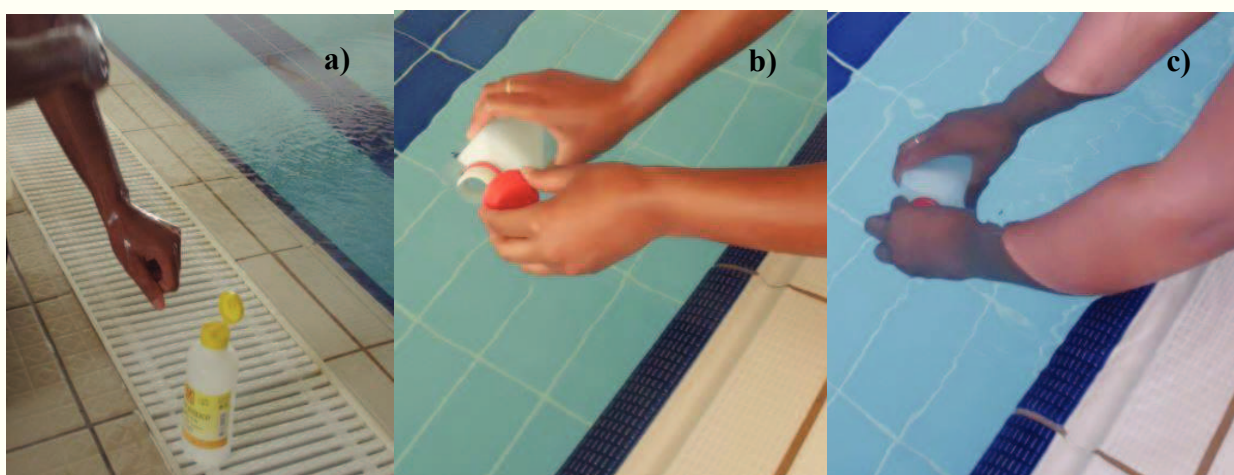
O resultado obtido aponta para um tratamento eficiente da água, no que se refere à eliminação de *Clostridium perfringens*. Efectivamente, a água encontra-se em boas condições de consumo em relação a este parâmetro, uma vez que o valor determinado (0 ufc/100 ml) está em conformidade com o valor máximo admitido (0 ufc/100 ml), imposto pelo Decreto-Lei n.º 306/2007.

Atendendo à qualidade da água, pode assumir-se que durante o seu tratamento, o processo de higienização foi tido em alta consideração, uma vez que as bactérias patogénicas *Clostridium perfringens* podem ser encontradas no trato intestinal dos homens e outros seres vertebrados, ou seja, são bactérias indicadoras de contaminação fecal. Assim, caso a água estivesse contaminada com essas bactérias, uma das razões para tal poderia estar relacionada com más práticas de higiene na estação de tratamento, assim como com a não utilização correta do desinfetante residual.

## 4.2. Água de piscina

A amostra de água de piscina foi colhida à superfície e em profundidade (**Figura 12**), em frascos de polietileno para análise físico-química e em frascos de polietileno estéril, contendo 0.8 ml/l de solução de tiosulfato de sódio 10%, para análise dos parâmetros microbiológicos. Os frascos da colheita para análise dos parâmetros microbiológicos não foram completamente cheios, tendo sido deixado o espaço de cerca de 2,5 cm para promover a agitação da amostra. No local da colheita foi determinado o teor de cloro residual livre, de cloro total e procedeu-se à medição da temperatura.

Após a colheita, as amostras foram devidamente refrigeradas e transportadas até ao laboratório. Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: desinfectante residual; temperatura; pH; condutividade; turvação e oxidabilidade. A amostra de água colhida à superfície foi usada para analisar os Estafilococos totais, Estafilococos produtores de coagulase e *Pseudomonas aeruginosa*; a colheita da água feita em profundidade foi usada para analisar os Germes a 37 °C, os Enterococos intestinais, os Coliformes totais e a *E.coli*. O **ANEXO VIII** representa o boletim analítico com os valores obtidos para cada um dos parâmetros analisados, bem como o Decreto Regulamentar aplicado e o método utilizado.



**Figura 12:** Colheita da água de piscina

**a)** Desinfecção do braço com álcool etílico; **b)** Colheita à superfície; **c)** Colheita em profundidade

#### 4.2.1. Desinfetante residual

O desinfetante residual utilizado para desinfecção da água analisada é o cloro. Determinou-se o cloro residual livre e combinado no local da colheita e após chegada da amostra ao laboratório, utilizando o método colorimétrico, recorrendo-se ao DPD (dietil-p-feniletilenodiamida). Como controlo da qualidade dos resultados foi determinado o cloro nos padrões (P 0,3 mg/ml e P 2,0 mg/ml). A **Tabela 15** apresenta os resultados do controlo de qualidade e o resultado do cloro residual livre e do cloro residual total presente na amostra da água analisada.

**Tabela 15:** Determinação do cloro residual livre e total na amostra de água de piscina.

Controlo de qualidade				
	Resultado	Unidade		
<b>Cl<sub>livre</sub> Padrão 0,3</b>	0,30	mg/l Cl <sub>2</sub>		
<b>Cl<sub>total</sub> Padrão 2,0</b>	1,90	mg/l Cl <sub>2</sub>		
Leitura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valores recomendados*	Valores Limite*
<b>Cloro residual livre</b>	0,9	mg/l Cl <sub>2</sub>	---	<b>(a)</b>
<b>Cloro residual total</b>	1,5	mg/l Cl <sub>2</sub>	---	<b>(b)</b>

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97; **(a)** 0,5 -1,2 mg/l Cl<sub>2</sub> com pH de 7,0 - 7,4; 1,2-2,0 mg/l Cl<sub>2</sub> com pH de 7,4 - 8,0; 1,0-3,0 mg/l Cl<sub>2</sub> nos tanques em que há apoio com boias, embarcações ou outros tipos de equipamento de flutuação; **(b)** Cloro residual livre + 0,6 mg/l Cl<sub>2</sub>

A água analisada (com pH de 7,2, **Tabela 17**) apresentou um valor de cloro residual livre e total de 0,9 mg/l Cl<sub>2</sub> e 1,5 mg/l Cl<sub>2</sub>, respetivamente. Uma vez que se encontram dentro dos limites estabelecidos pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97, pode assumir-se que os valores são indicativos da eficácia do processo de tratamento e da não/ou reduzida probabilidade de contaminação da água analisada. Sendo que uma das razões da ausência de cloro residual numa água pode ser a presença de matéria orgânica, deve garantir-se que a água em causa apresenta pouca ou quase nula contaminação com a matéria orgânica, de modo a que o consumo de cloro na oxidação destas substâncias seja o menor possível e fique disponível em quantidades residuais, quando é adicionado em doses preferencialmente reduzidas durante o tratamento. Aparentemente, a dose de cloro residual encontrada na água tratada é indicativa de que a contaminação orgânica não é significativa. Porém, o

resultado da oxidabilidade (Secção 4.2.6, **Tabela 20**) não confirma esta afirmação, pois segundo oxidabilidade há matéria orgânica na água.

Para um controlo efectivo da água, é indispensável garantir a monitorização do cloro após tratamento, se possível de forma contínua, ou, quando não for possível, pelo menos de forma sistemática. Além disso, é importante que a água contenha o mínimo possível de matérias orgânicas em suspensão e em solução, para que a formação de organoclorados seja tão limitada quanto possível.

#### 4.2.2. Temperatura

A temperatura foi medida através de uma sonda (HI 935005), mergulhada directamente na água da piscina.

**Tabela 16:** Determinação da temperatura na amostra de água de piscina.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Valores Limite *
<b>Temperatura</b>	28,9	°C	---	<24°C e <30°C (para piscinas aquecidas)

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

O resultado obtido está em conformidade com o valor Limite estabelecido no Decreto Regulamentar n.º 5/97 (**Tabela 16**). Apesar disso, a temperatura da amostra (28,9 °C) é favorável para o desenvolvimento e/ou multiplicação de microorganismo. Podendo ser uma das principais razões para a contaminação da água com os Germes a 37 °C e os Estafilococos totais (**Tabela 21 e 24**).

#### 4.2.3. pH

Através do método Método interno n.º 013 (03.05.2011) determinou-se o pH da amostra de água de piscina. Antes da medição deste parâmetro nesta amostra, procedeu-se à calibração e verificação do potenciométrico em gama baixa, tendo-se obtido valores de pH<sub>0</sub> e de sensibilidade de 6,68 e 98,7%, respetivamente. Depois de assegurado que o pH<sub>0</sub> e a

sensibilidade respeitavam o critério de aceitação, a amostra foi analisada. A **Tabela 17** apresenta o resultado do controlo da qualidade medido nos padrões de controlo (pH 4, pH 7) e o resultado do pH medido na amostra.

**Tabela 17:** Determinação de pH na amostra de água de piscina.

Controlo de qualidade				
Calibração	pH 4		pH 7	
Verificação	pH 4	Temperatura (°C)	pH 7	Temperatura (°C)
		4	20,5	7,01
Leitura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valores recomendados*	Valores Limite*
<b>pH (19,9 °C)</b>	7,2	Escala de Sorensen	7,4-7,6	7,0-8,0

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

Como se pode verificar, o pH da água está em conformidade com o valor limite estabelecido no Decreto Regulamentar n.º 5/97, podendo assumir-se que por via deste parâmetro não é provável que a água sofra alteração do sabor ou do cheiro; nem altere a eficiência do desinfetante residual, neste caso, o cloro.

#### 4.2.4. Condutividade eléctrica

Para determinação da condutividade seguiu-se o procedimento do Método Interno n.º 013 (03.05.2011), lendo-se o valor deste parâmetro diretamente no condutímetro. O aparelho de medição foi calibrado e verificado com padrões de controlo, usando uma solução de cloreto de potássio 0,01 D. Depois de executado este procedimento, prosseguiu-se com a leitura da amostra. O valor lido é apresentado na **Tabela 18**.

Segundo o resultado da **Tabela 18**, a amostra de água analisada apresentou um valor de concentração de mineralização elevado, verificando-se que a condutividade eléctrica não se encontra em conformidade com o imposto no Decreto Regulamentar n.º 5/97.

Sendo necessário proceder à desmineralização da água analisada de modo a melhorar a qualidade da água no que se refere à avaliação deste parâmetro, recomenda-se a utilização

de processos do tipo da osmose inversa, da troca iónica ou da electrodiálise que, embora mais complexos e dispendiosos, são dos mais eficientes.

**Tabela 18:** Determinação da condutividade eléctrica na amostra de água de piscina.

Controlo de Qualidade				
	Padrão		Condutividade (µS)	Temperatura (°C)
<b>Calibração</b>	147		134	21
<b>Verificação</b>	147		133,1	21
Leitura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valores recomendados*	Valores Limite*
<b>Condutividade eléctrica</b>	3,06 e+3	µS/cm a 20 °C	<900	1700

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

#### 4.2.5. Turvação

A turvação foi determinada de acordo com o procedimento básico da ISO 7027:1999, por leitura directa no equipamento HI 88713-ISO Turbidimeter. Antes da análise da amostra, e para efeitos de controlo de qualidade interno, fez-se a leitura do ensaio em branco e dos padrões (P 0,2; P 1 e P 4); a amostra foi lida em duplicado. Os resultados são apresentados na **Tabela 19**.

**Tabela 19:** Determinação da turvação na amostra de água de piscina.

Calibração /verificação				
<b>Branco</b>			0,05 NTU	
<b>P 0,2</b>			0,2 NTU	
<b>P 1</b>			0,98 NTU	
<b>P 4</b>			4 NTU	
Leitura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidades	Valores Recomendados*	Valores Limite*
<b>Turvação</b>	0,80	NTU	---	<6

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

Comparando com o valor limite estabelecido pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97, a turvação determinada na água analisada é relativamente baixa (**Tabela 19**), cumprindo o regulamento. Apesar disso, o resultado obtido é pertinente, uma vez que pode afectar o

processo de desinfecção, condicionando a qualidade da água por essa via. Efectivamente, os materiais presentes em suspensão podem constituir substrato para o desenvolvimento dos organismos patogénicos e/ou heterotróficos; inativar o poder desinfetante aplicado na água e/ou ainda proteger os microrganismos. Note-se que uma boa desinfecção não poderá ser efetuada em águas cuja turvação exceda 1 NTU.

#### 4.2.6. Oxidabilidade ao permanganato de potássio

A oxidabilidade foi determinada seguindo o procedimento do Método Interno n.º 059 (09.06.2008). Para controlo de qualidade analítico foi determinada a oxidabilidade em água destilada (ensaio em branco), num padrão de 1 mg/ml e no duplicado da amostra. A **Tabela 20** apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 20:** Determinação da oxidabilidade na amostra da água de piscina.

Controlo de Qualidade				
	Resultado	Unidade		
<b>Branco</b>	0,1	mg/l O <sub>2</sub>		
<b>Padrão 1</b>	1,96	mg/l O <sub>2</sub>		
Litura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valores recomendado*	Valores Limite*
<b>Oxidabilidade</b>	3,7	mg/l O <sub>2</sub>	---	<b>(a)</b>

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97; **(a)** Não pode ultrapassar em 4 mg/L de O<sub>2</sub> o valor da água que abastece o tanque

A água analisada apresenta um valor de oxidabilidade próximo do valor limite estipulado pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97, recomendando-se que seja aplicada uma estratégia preventiva, de modo a que a água possa apresentar a melhor qualidade possível para os utilizadores ou nadadores. Como estratégia preventiva pode optar-se por melhorar o processo do tratamento da água antes da sua entrada na piscina, nomeadamente, otimizando o processo de filtração; ou por efectuar a lavagem da piscina e a mudança da água mais frequentemente.

#### 4.2.7. Quantificação de Germes totais a 37 °C

A pesquisa de colónias que se desenvolvem em meio nutritivo a 37 °C foi efectuada segundo o procedimento da ISO 6222:1999. Após incubação da placa durante 24 horas à temperatura de 37 °C, procedeu-se à contagem. Verificou-se que houve desenvolvimento de mais de 300 (>300) colónias. O resultado da pesquisa, assim como os limites estabelecidos pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97 são apresentados na **Tabela 21**.

**Tabela 21:** Pesquisa de Germes a 37 °C na amostra de água de piscina

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Valores Limite*
Germes a 37 °C	>300	ufc/ml	100	(a)

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97; (a) Poder-se-á ultrapassar o valor recomendado uma vez por época de abertura ao público

O valor obtido na água analisada é claramente superior ao valor recomendado pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97. A razão da contaminação da água por essa espécie pode estar relacionada com a concentração de matéria orgânica em solução e/ou em suspensão presente na amostra (**Tabela 19**). Para melhoria da qualidade da água pode otimizar-se o método da aplicação do desinfectante residual (tendo em atenção a aplicação do cloro de forma uniforme em toda massa de água); e o processo de filtração (a presença de sólidos na água pode proteger as bactérias da ação do cloro e constituir substrato para o desenvolvimento de bactérias). Caso seja necessário, pode ainda recorrer-se a um tratamento que permita a eliminação total de matéria orgânica presente na água, por exemplo por sobrecloração, mas nesse caso há que interromper o funcionamento da piscina durante este período.

#### 4.2.8. Quantificação de Bactérias Coliformes e *Escherichia coli*

As bactérias coliformes a *E. coli* foram analisados na amostra de água de piscina segundo um procedimento do Método Interno n.º 080 (09.062008) baseado na ISO 9308:2000. Após 24 horas de incubação da respetiva membrana, em placa de petri e à temperatura de

37°C, prosseguiu-se com o processo da observação e contagem, não se tendo verificado o desenvolvimento de qualquer tipo de colónia. O resultado da pesquisa das bactérias coliformes e *E. coli* na água de piscina é apresentado na **Tabela 22**.

**Tabela 22:** Pesquisa de coliformes totais e *E coli* na amostra de água de piscina.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Valores Limite*
<b>Coliformes totais</b>	0	ufc/ml	0	10
<b>Escherichia coli</b>	0	ufc/ml	---	0

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

A ausência de coliformes totais é indicativa de que a água analisada não se encontra poluída, não constituindo um risco para a saúde dos utilizadores. De acordo com os resultados obtidos, também se pode assumir que a água analisada não esteve em contacto, direta ou indiretamente, com fezes, uma vez que não houve desenvolvimento da bactéria *E. coli* na amostra.

Note-se que o Decreto Regulamentar n.º 5/97 indica o valor limite dez (10) para coliformes totais, enquanto que, por se tratar de uma bactéria patogénica, para a *E. coli* o valor paramétrico estabelecido é igual a zero. A avaliação dos dois parâmetros microbiológicos é essencial à boa monitorização da água analisada.

#### **4.2.9. Quantificação *Pseudomonas aeruginosa***

A pesquisa de *pseudomonas aeruginosa* na amostra de água de piscina foi efectuada segundo o procedimento da ISO 16266:2006. Após incubação da placa com a respetiva membrana durante 48 horas a temperatura 37 °C, seguiu-se a observação e contagem de colónias, tendo-se verificado que o meio de cultura não apresentou desenvolvimento de colónias típicas (pigmentos verdes, azuis ou castanho avermelhados; ou fluorescentes), nem desenvolvimento de atípicas (**Tabela 23**).

A possibilidade da *pseudomonas aeruginosa* se desenvolver em feridas ou queimaduras, provocando supurações locais; assim como a possibilidade de provocar infecções nos olhos

e nos ouvidos, nos tratos urinários ou digestivos dos nadadores, é quase nula, uma vez que a amostra da água de piscina não apresentou o seu desenvolvimento.

**Tabela 23:** Pesquisa de *pseudomonas aeruginosa* na amostra de água de piscina.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Valores Limite*
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0	ufc/ml	---	0

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

O valor limite estabelecido pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97 para este parâmetro é de zero (0), uma vez que, sendo uma bactéria patogénica, a sua ausência na amostra de água analisada é condição obrigatória para evitar danos na saúde pública.

#### 4.2.10. Quantificação de Estafilococos totais e coagulase

A pesquisa de estafilococos na amostra de água de piscina foi efectuada segundo o procedimento da NP 4343: 1998. Após incubação da placa de Petri com a respetiva membrana durante 48 horas, à temperatura de 37 °C, procedeu-se à observação e contagem das colónias desenvolvidas no meio de cultura. Verificou-se o crescimento de incontáveis colónias típicas (2 colónias de coloração amarela e >100 de coloração branca). Para a pesquisa de estafilococos totais, cinco colónias de cada tipo foram transferidas para Nutriente Agar e, a partir deste, foram realizados os testes oxidase, tipo respiratório e catalase, tendo os seus resultados confirmado a totalidade das colónias. Para a confirmação de estafilococos produtores de coagulase apenas foi efetuado o teste coagulase, sendo que foi obtido um resultado negativo, ou seja, não se verificou a presença dos microrganismos pesquisados. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 24**.

Como se pode verificar, a amostra de água analisada apresentou um valor de Estafilococos totais muito superior ao valor recomendado pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97, podendo considerar-se que a eficiência do desinfetante residual aplicado é baixa. Assim, para melhorar a qualidade da água analisada deve otimizar-se o método de aplicação do desinfetante residual, tendo em atenção, por exemplo que: a aplicação do cloro deve ocorrer de forma tão uniformemente quanto possível em toda massa de água; a presença de

sólidos na água pode proteger as bactérias da ação do cloro; o valor de pH do meio afecta a desinfecção.

Note-se que o Decreto Regulamentar n.º 5/97 indica que o valor recomendado para os Estafilococos totais pode ser ultrapassado uma vez por época de abertura ao público, pelo que a água analisada apresentou um elevado desenvolvimento dessas bactérias. Uma vez que os Estafilococos totais são consideradas bactérias indicadoras responsáveis por uma grande variedade de situações clínicas, a sua monitorização cuidada é essencial à preservação da saúde dos utentes do recinto.

**Tabela 24:** Pesquisa de estafilococos na amostra de água de piscina.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Limite Lei*
<b>Estafilococos totais</b>	>100	ufc/ml	20	<b>(a)</b>
<b>Estafilococos produtores de coagulase</b>	0	ufc/ml	0	<b>0 (b)</b>

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97; **(a)** Poder-se-á ultrapassar o valor recomendado uma vez por época de abertura ao público; **(b)** 0/100 ml em 90% das amostras

#### 4.2.11. Quantificação Enterococos intestinais

A pesquisa de enterococos na amostra de água de piscina foi efectuada segundo o procedimento específico da ISO 7899-2:2000. Após incubação da membrana durante 48 horas numa estufa à temperatura de 37 °C, procedeu-se à observação e contagem das colónias, tendo-se verificado que a membrana não apresentou desenvolvimento de colónias típicas (colónias com coloração vermelha, castanha ou rosa), nem desenvolvimento de atípicas. O resultado da pesquisa deste parâmetro é apresentado na **Tabela 25**.

**Tabela 25:** Pesquisa de enterococos na amostra de água de piscina.

Ensaio	Resultado	Unidade	Valores Recomendados*	Valores Limite*
<b>Enterococos intestinais</b>	0	ufc/ml	---	0

\* Valores recomendados e Valores Limite imposto pelo Decreto Regulamentar n.º 5/97

A amostra analisada não apresentou desenvolvimento de enterococos, razão pela qual se pode afirmar que a água em causa não apresenta contaminação de origem fecal, ou seja, não esteve em contacto com excreções de animais de sangue quente (classe que inclui o homem e todos os mamíferos). Assim, a probabilidade dos nadadores serem afectados por infeções de trato urinário ou endocardites pela utilização da água desta piscina é baixa.

### **4.3. Água Residual**

Antes da descarga para o meio recetor, a água residual é colhida e analisada, de modo a verificar se não prejudica o meio ambiente e a saúde pública. No presente trabalho, foram colhidas amostras compostas, representativas das características médias da água residual a analisar (proveniente de uma oficina de automóveis), resultantes da junção de um certo volume recolhido em intervalos de tempo regulares, durante 24 horas por um amostrador automático. No sentido de evitar a alteração das características físico-químicas das amostras, estas foram transportadas até ao laboratório, devidamente refrigeradas. No caso da análise de parâmetros em que a atividade experimental não foi iniciada no momento de receção das amostras, estas foram conservadas no frigorífico à temperatura de  $5 \pm 3$  °C. As características/propriedades analisadas nesta amostra foram: pH; condutividade elétrica; Sólidos; Hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras; CQO e CBO<sub>5</sub>. O **ANEXO IX** representa o boletim analítico com os valores obtidos para cada um dos parâmetros analisados, bem como a norma de qualidade aplicada e o método utilizado.

#### **4.3.1. PH**

Através do método Método interno nº 013 (03.05.2011) determinou-se o pH da amostra. Antes da medição deste parâmetro na amostra de água residual procedeu-se à calibração e verificação do potenciométrico em gama baixa, tendo-se obtido valores de pH<sub>0</sub> e de sensibilidade de 6,79 e 100,20%, respetivamente. Depois de assegurado que o pH<sub>0</sub> e a sensibilidade respeitavam o critério de aceitação, a amostra foi analisada. A **Tabela 26** apresenta o resultado do controlo da qualidade medido nos padrões de controlo (pH 4, pH 7) e o resultado do pH medido na amostra.

**Tabela 26:** Determinação de pH na amostra de água residual

Controlo de qualidade				
Calibração	pH 4		pH 7	
Verificação	pH 4	Temperatura (°C)	pH 7	Temperatura (°C)
	4,05	20,3	7,02	20,8
Leitura de amostra				
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor Limite Esperado*	
pH (21 °C)	7,3	Escala de Sorensen	6,0-9,0	

\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

O pH determinado na água está em conformidade com o valor limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98, podendo assumir-se que em relação a este parâmetro a água analisada não apresenta risco para o meio no qual é depositada, ou seja, não provocará alteração do ecossistema aquático, no qual as larvas, pequenas algas e insetos vivem, nem provocará a intoxicação dos peixes e outros animais.

#### 4.3.2. Condutividade eléctrica

Para determinação da condutividade seguiu-se o procedimento do Método Interno n.º 013 (03.05.2011), lendo-se o valor deste parâmetro diretamente no condutímetro. O aparelho de medição foi calibrado e verificado com padrões de controlo, usando uma solução de cloreto de potássio 0,01 D. Depois de executado este procedimento, prosseguiu-se com a leitura da amostra. O valor lido é apresentado na **Tabela 27**.

**Tabela 27:** Determinação da condutividade eléctrica na amostra de água residual

Controlo de qualidade			
	Padrão	Condutividade (µS)	Temperatura (°C)
Calibração	147	133	20,7
Verificação	147	132,9	20,7
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor Limite Esperado
Condutividade eléctrica	0,205	mS/cm a 20 °C	---

\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

Como se pode verificar, a amostra de água analisada apresentou um valor de condutividade de 0,205 mS/cm à temperatura de 20 °C. Este parâmetro não fornece informação directa sobre as quantidades relativas dos componentes, mas pode assumir-se que a amostra analisada apresenta uma concentração considerável de minerais e/ou de sólidos em suspensão e dissolvidos. No âmbito deste caso de estudo, a determinação deste parâmetro serve à verificação da qualidade global das análises químicas efectuadas.

#### 4.3.3. Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis

Para determinação deste parâmetro foi utilizado o método SMEWW 2540 E, recorrendo ao processo de filtração (**Figura 13**) através de filtro de fibra de vidro com porosidade 47 mm.



**Figura 13:**Determinação de sólidos

a) Filtração da amostra (720 ml); b) Cápsula com filtro e resíduo

Para controlo de qualidade analítico foi determinado sólidos suspensos totais, fixos e voláteis numa amostra de água destilada (ensaio em branco), num padrão de 2 mg/ml e num padrão de 10 mg/ml. O processo de secagem, arrefecimento e pesagem foi repetido até se obter uma massa constante entre duas pesagens sucessivas, ou seja, até que a perda de massa fosse inferior a 4%. A **Tabela 28** apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 28:** Determinação de SST, SSV e SSF na amostra de água residual.

Controlo qualidade				
	SST	SSV	SSF	Unidades
<b>Branco</b>	-0,1	-0,1	0	mg/l
<b>P2</b>	2	2	0	mg/l
<b>P10</b>	10,2	10,2	0	mg/l
Leitura da amostra				
Ensaio	Resultado	Unidades	Valor Limite Esperado*	
<b>SST</b>	12	mg/l	60	
<b>SSV</b>	4,7	mg/l	---	
<b>SSF</b>	6,9	mg/l	---	

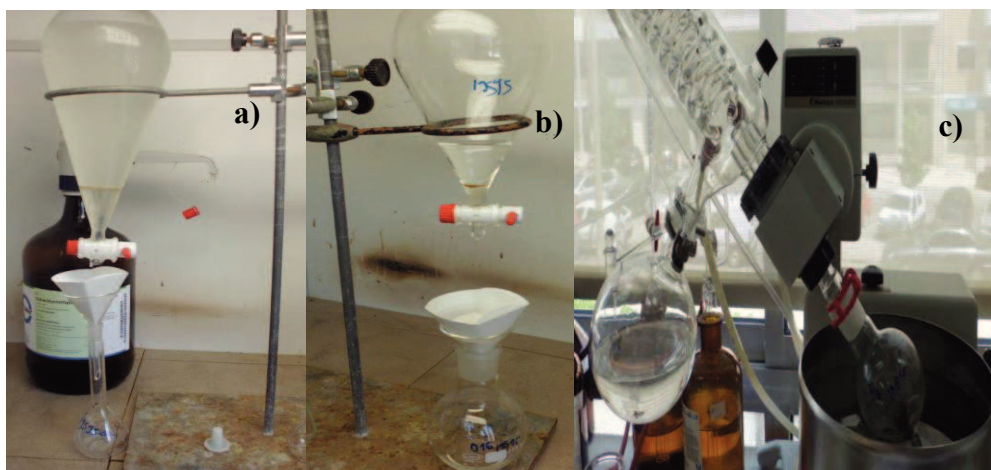
\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

Os resultados obtidos no ensaio em branco e dos padrões P2 e P10 estiveram dentro do critério de aceitação estabelecido pelo laboratório ( $\leq 0,6$  mg/l;  $P2 \pm 10\%$  e  $P10 \pm 5\%$ ), podendo considerar-se que os ensaios foram bem realizados e que a probabilidade dos valores de SST, SSV e SSF determinados na amostra não serem reais é reduzida (Tabela 28 vs Anexo VI).

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 28**, a amostra apresenta uma concentração de sólidos que permanecem na água analisada (matéria inorgânica) superior à concentração de sólidos/substâncias voláteis (matéria orgânica) (SSF vs SSV). O valor de sólidos suspensos totais na água analisada é baixo, atendendo ao valor limite de emissão estipulado pelo Decreto-Lei n.º 236/ 98 ( $SST \leq 60$  mg/l), podendo assumir-se que o tratamento aplicado é eficiente. Apesar de se cumprir o valor limite, é importante verificar se a presença dos sólidos que permanecem na água efectivamente não afecta a qualidade do meio receptor (rio), em particular na zona de descarga.

#### **4.3.4. Hidrocarbonetos totais/Óleos e gorduras (por FTIR e gravimetria)**

A determinação dos hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras foi efectuada com base no método SMEWW 5520 F e SMEWW 5520 B, através de espectrofotometria de infravermelho com correção de Fourier (FTIR) e por gravimetria respectivamente. A **Figura 14** mostra a extração de hidrocarbonetos totais/óleos gorduras pelo processo de FTIR e gravimetria.



**Figura 14:** Extração de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras da amostra

- a) Extração de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras por FTIR usando tetracloreto de etileno como solvente; b) Extração de óleos e gorduras por gravimetria utilizando éter de petróleo; c) Evaporação do éter de petróleo na amostra em evaporador rotativo

O procedimento para determinação deste parâmetro por FTIR incluiu a análise do solvente utilizado na extração dos hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras na amostra de modo a registrar o seu comportamento; a determinar a concentração de compostos interferentes e eliminar o seu efeito. Procedeu-se à leitura da amostra, do ensaio em branco e do padrão.

Para determinação de óleos e gorduras através do processo de gravimetria, procedeu-se à secagem do balão (usado na recuperação da amostra no evaporador rotativo) na estufa à temperatura de aproximadamente 80 °C; arrefecimento e pesagem. Esse processo foi repetido até que se obtivesse uma massa constante entre duas pesagens sucessivas, isto é, até que a perda de massa fosse inferior a 8 %. Os resultados obtidos na análise deste parâmetro por FTIR e por gravimetria são apresentados na **Tabela 29**.

**Tabela 29:** Determinação de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras na amostra de água residual

Controlo de qualidade			
	Resultado	Unidade	
<b>Solvente</b>	0,02	mg/ml	
<b>Branco</b>	6,4	mg/l	
<b>Padrão 7,0</b>	6,9	mg/l	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor Limite Esperado*
<b>Hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras (FTIR)</b>	<3,0	mg/l	15
<b>Óleos e gorduras (gravimetria)</b>	<3,0	mg/l	15

\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

Como se pode verificar, o branco apresentou um valor consideravelmente superior ao valor estabelecido pelo critério de aceitação (Tabela 29 vs Anexo VI). Esta situação poderá estar associada a diferentes factores, nomeadamente: contaminação da mistura utilizada (dicromato) para lavagem dos materiais utilizados nestas análises por hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras presentes em materiais previamente lavados no local; ou, má descontaminação dos materiais (balão volumétrico, ampola) com o solvente tetracloretileno antes da sua utilização. Apesar disso, o valor da concentração de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras (FTIR) obtido para a amostra analisada foi aceite, uma vez que o padrão de controlo apresentou um valor de concentração dentro do esperado e o valor do parâmetro determinado por gravimetria foi idêntico, validando o resultado obtido.

A concentração de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras determinada na amostra pelo FTIR foi inferior ao limite de deteção ou quantificação razão pela qual não houve necessidade de determinar os hidrocarbonetos totais voláteis na amostra (note-se que os hidrocarbonetos voláteis só são determinados quando a concentração de óleos e gorduras é superior ao limite de deteção, ou seja, > 3 mg/l).

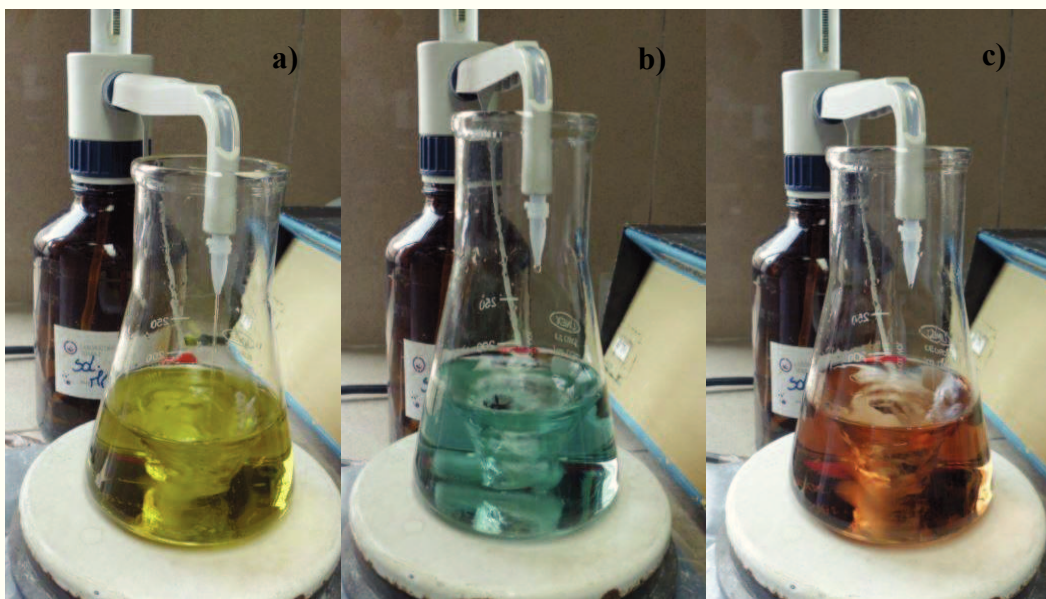
O valor da concentração de hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras obtido pelo FTIR e pela gravimetria está dentro do VMA estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 236/98, podendo assumir-se que o método do tratamento é eficiente, ou seja, a probabilidade do meio recetor ser afetado por este tipo de contaminação é baixa ou quase nula.

No caso das concentrações de hidrocarbonetos/óleos e gorduras serem muito elevadas nas águas tratadas, podem ser usados processos de tratamento alternativos, como por exemplo, a adsorção em carvão activada, que é mais eficiente. No entanto, estes processos, sendo economicamente menos vantajosos são geralmente menos utilizados.

#### **4.3.5. Carência química de oxigénio**

A carência química de oxigénio foi determinada com base no procedimento do Método Interno n.º 073 (15.062009). Depois da digestão da amostra, esta foi arrefecida titulada com solução de Sal de Mhor, determinando-se o volume de de dicromato de potássio que

não foi reduzido pelas matérias oxidáveis presentes nas amostras (excesso de reagente) (Figura 16).



**Figura 15:** Determinação de CQO

a) Cor da amostra antes da titulação; b) Cor azul-esverdeada durante o processo da titulação; c) Cor castanho-avermelhada, final da titulação

Para controlo de qualidade foi determinado CQO em água destilada (ensaio em branco), num padrão de 30 mg/ml e num padrão de 200 mg/ml.

Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 30**, verificando-se que respeitam os critérios de aceitação (**Anexo VI**). O valor de CQO determinado na amostra está em conformidade com o valor limite fixado pelo Decreto-Lei n.º 236/98, podendo assumir-se que o processo de tratamento aplicado é adequado.

**Tabela 30:** Determinação de CQO na amostra de água residual.

Controlo de Qualidade			
	Resultado	Unidade	
<b>Branco</b>	0	mg/l O <sub>2</sub>	
<b>Padrão 30</b>	31,35	mg/l O <sub>2</sub>	
<b>Padrão 200</b>	198,87	mg/l O <sub>2</sub>	
Leitura da amostra			
Ensaio	Resultado	Unidade	Valor Limite Esperado*
<b>CQO</b>	34	mg/l O <sub>2</sub>	150

\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

#### 4.3.6. Carência Bioquímica de Oxigênio

A CBO<sub>5</sub> foi determinada através da aplicação do método de determinação de O<sub>2</sub> consumido após incubação durante 5 dias, a 20 °C. Assumindo o resultado de CQO apresentado na **Tabela 30**, procedeu-se à incubação da amostra no sistema OxiTop (**Tabela 4**), tendo-se registado o resultado apresentado na **Tabela 31**.

**Tabela 31:** Determinação de CBO<sub>5</sub> na amostra de água residual

Ensaio	Resultado	Unidade	Valor Limite Esperado
CBO <sub>5</sub>	11	mg/l O <sub>2</sub>	40

\*Valor Limite imposto pelo Decreto-Lei n.º 236/98

Como se pode verificar, o resultado respeita o valor limite fixado pelo Decreto-Lei n.º 236/98, podendo assumir-se que a probabilidade da água descarregada provocar problemas estéticos no meio recetor, provocar libertação de odor ou impedir a sobrevivência de peixes e outros seres aquáticos é reduzida.

## 5. Conclusão

Para que o processo de colheita, a realização das análises e a interpretação de resultados sejam representativos de uma amostra, há que ter em atenção vários factores, desde o processo de esterilização dos materiais necessários; à lavagem dos materiais do laboratório e dos recipientes de colheita; e à identificação correta de cada recipiente para cada tipo de parâmetro a ser analisado e para cada tipo da água a ser colhida.

Um recipiente que é utilizado para armazenamento de águas residuais, por exemplo, não pode ser utilizado para armazenamento de água de consumo, uma vez que a amostra pode ser alterada; a colheita de amostras destinadas a análise de parâmetros microbiológicos exige a utilização de recipientes previamente esterilizados de modo que a amostra não seja contaminada pelo recipiente.

Do mesmo modo, a realização correta da colheita de amostras (água da torneira do consumidor, piscina ou residual); e a sua refrigeração e conservação apropriada até ao momento da realização da análise, são fatores essenciais para obter um resultado representativo da qualidade da água analisada. Um dos problemas ligados à avaliação da qualidade da água distribuída numa determinada rede, ou descarregada para o rio, resulta dos controlos incidirem sobre amostras pontuais (e sobre parâmetros específicos) realizados em instantes determinados. O ideal seria, sempre que possível, recolher as amostras como amostras compostas, isto é, recolher uma série de amostras simples durante um determinado período de tempo e misturá-las para formar uma única amostra homogeneizada, representativa da água analisada.

No momento de realização das análises, o laboratório deve garantir que todos os procedimentos que possam interferir com os resultados devem ser devidamente controlados. De uma forma geral, este processo denomina-se de “Controlo de Qualidade” e consiste genericamente na aplicação do sistema de análise de ensaios em branco, de réplicas e de materiais de referência.

Todas as análises resultantes da colheita de uma amostra obtida em situações bem definidas, e transportada ao laboratório em condições adequadas, devem dar origem à produção de um documento (boletim analítico) que deverá ser transmitido pelo responsável do laboratório, ao distribuidor dessa água e à entidade sanitária. Os boletins emitidos deverão

indicar os valores obtidos para cada um dos parâmetros analisados, bem como as normas de qualidade aplicáveis e método utilizado.

As amostras analisadas no âmbito do presente relatório, consideradas como caso de estudo por serem representativas do trabalho que foi realizado no Laboratório Tomaz, seguiram as melhores práticas no que se refere à colheita, transporte, conservação e análise.

À exceção do cloro residual livre, todos os parâmetros analisados na amostra de **água de consumo** estão em conformidade com o valor limite estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 306/2007, satisfazendo os requisitos da qualidade Decreto-Lei impostos. No entanto, tratando-se de um resultado isolado, não deve ser considerado como se representasse um valor absoluto, devendo ser integrado no conjunto de informações disponíveis sobre a qualidade dessa água de modo a que se possa avaliar o seu comportamento ao longo de um certo período de tempo; a eficácia ou progresso do tratamento existente, tendo em vista a verificação da conformidade com os valores paramétricos; e identificar situações de ineficiência, de forma a poder fazer as correções necessárias.

À exceção da quantificação de estafilococos, dos Germes a 37 °C e da condutividade elétrica, todos os parâmetros analisados na amostra de **água de piscina** encontram-se em conformidade com o Decreto Regulamentar n.º 5/97. Uma vez que a condutividade, os germes e os estafilococos são parâmetros que constituem apenas um sinal de alerta ou indicativo, a sua não conformidade com o Decreto Regulamentar não exige o encerramento da instituição aos utilizadores.

Os estafilococos fazem parte da microbiota usual do corpo humano, sendo encontrados principalmente na pele. A ausência de duche prévio pelos utilizadores da piscina constitui uma das principais razões para a contaminação da água por esta espécie. A contaminação com Germes a 37 °C, pode estar associada a um sistema de limpeza inadequado e/ou pouco frequente; ou à ineficiência do tratamento efectuado, nomeadamente a filtração e desinfecção. A condutividade depende da quantidade de substâncias dissolvidas e/ou em suspensão na água, sendo necessariamente afectada pelo elevado número de bactérias (estafilococos e Germes a 37 °C) detetado na água, registando valores elevados.

Para melhoria da qualidade da água analisada entende-se que a entidade responsável pelo recinto deve proceder à verificação do método aplicado na desinfecção da água, tendo especial atenção ao facto das partículas em suspensão promoverem o desenvolvimento de agentes biológicos, protegerem as bactérias da ação do desinfetante residual (cloro) e terem o poder de neutralizar o desinfetante residual aplicado.

A amostra composta da **água residual** recolhida apresenta todos os parâmetros em conformidade com o valor limite estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 236/97, podendo ser descarregada para o meio recetor, sem causar danos ao ecossistema aquático e à saúde pública. No sentido de assegurar a qualidade da água tratada e o bom funcionamento do processo de tratamento aplicado, a empresa deverá manter a sua monitorização periódica.

## 6. Bibliografia

Adelaide Pinto; Catela Lopes (2005). Subproduto da desinfecção da água para consumo humano. Universidade de Aveiro – Departamento de Química

Benilde Mendes; J.F. Santos Oliveira (2004). Qualidade da água para consumo humano. Lidel – edições técnicas, lda: Lisboa – Porto – Coimbra.

Célia Alves (2005). Tratamento de águas de abastecimento. Publindústria, edições técnicas

Decreto Regulamentar nº 5/97, 31 de Março, capítulo III, Secção I: Requisitos da qualidade e tratamento de água.

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto

Decreto-lei nº 306/2007, artigo 2º, 27 Agosto.

Direcção-Geral da Saúde, Circular Normativa nº 14/DA, 21/08/09.

Diretiva CNQ Nº 23/93, A qualidade nas piscinas de uso público.

EPA/ 600/R-95/178 Secção XI até ponto 10 – Quantificação de Clostridium perfringens. Laboratório Tomaz

EPAL, Ficha informativa - Dureza (2012).

Ester Santos; Paulo Sales; Marta Duarte (2003). Estudo comparativo entre as técnicas de diluição e manométrica na quantificação da demanda bioquímica de oxigénio.

Gersina Nobre da R. Junior (09/03/2013), Introdução ao tratamento de esgoto, consultada em 09/03/2013 -

[http://www.engenhariaambiental.unir.br/admin/prof/arq/SE\\_aula12.pdf](http://www.engenhariaambiental.unir.br/admin/prof/arq/SE_aula12.pdf)

Guia Nacional de coleta e Preservação de Amostras - Água, sedimento, comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos.

Guia prático para controle e análise de águas (Laboratório-campo) (2001), consultada em 28/02/13. [http://umwelt-sc.com.br/pdfs/doc04-controle\\_agua.pdf](http://umwelt-sc.com.br/pdfs/doc04-controle_agua.pdf)

Guia RELACRE n.º13, 2000 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química.

Guia RELACRE n.º3, 96 – Validação de resultados em laboratórios químicos.

Guia RELACRE n.º6, 2007- Acreditação de Laboratórios de ensaios microbiologia.

Helena Pala de Sousa (2012/2013), Sebenta Gestão da Qualidade da Água. Módulo: processo de tratamento físico-químicos, 1º ano mestrado em engenharia da energia e do ambiente. Escola Superior da Tecnologia e Gestão.

Instituto nacional de saúde Dr. Ricardo Jorge, Ministério da saúde, Administração regional de saúde, Lisboa e vale do Tejo, Técnicas de colheita de amostras.

ISO 19458, First edition 2006-08-01: Water quality – Sampling for microbiological analysis.

ISO 5667-10, Water quality-Sampling-Part 10: Guidance on sampling of waste water.

ISO 6222:1999, Second Edition, Water Quality- Enumeration of viable microorganisms- colony count by inoculation in or on a nutrient agar culture medium.

ISO 7027:1999, Water quality – Determination of turbidity.

ISO 9308-1:2000, water quality - Detection and of Escherichia coli and coliform bacteria, part 1: Membrane filtration method.

ISO 9308-1:2000/cor 1:2007, Water quality – Detection and enumeration of Escherichia Coli and coliform bacteria, Parte 1: Membrane filtration method – Technical corrigendum 1.

ISO 9308-2:1990, Water quality – Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform and presutive Escherichia Coli, part 2: Multiple tube (most probable number) method

ISO 7899-2:2000, Water quality-Detection and enumeration of intestinal enterococci. Part 2: Membrane filtration method

Laboratório de Microbiologia: Procedimentos gerais para a colheita e acondicionamento de amostras de água para análise microbiológica. Instituto politécnico de castelo Branco, Escola Superior Agrária.

Laboratório Tomaz, 035A11/E1; 2013. Orientações para a colocação de um amostrador Automático.

Lawrence H. Keith (Chair), Clifford G. Annis, Gary L. Dekock, Carleton P. Edmunds, Scott J. Mickelson, Mark Wyzalek. Standard Methods for the Examination of water and wastewater 20<sup>th</sup> Edition - Collection and preservation of samples.

Lesson 3, sampling (25/02/2013) Types of samples, composite samples, consultada em 25/02/2013 [http://water.me.vccs.edu/courses/env211/lesson3\\_3.htm](http://water.me.vccs.edu/courses/env211/lesson3_3.htm)

Método Interno n.º 073 (15.06.2009) - Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO). Laboratório Tomaz.

Método Interno n.º 080 (09.06.2008) – Quantificação de coliformes totais e Escherichia coli. Laboratório Tomaz.

Método Interno n.º 129, (05.02.2010) - Determinação da Oxidabilidade ao permanganato de potássio. Laboratório Tomaz.

Michael J. Pelczar Jr.; E.C.S. Chan; Noel R. Krieg (1996) - Microbiologia: conceitos e aplicações, volume II, 2ª edição; MAKRON Books do Brasil Editora Ltda.

N. F. Lightfoot; E. A. Maier – Análise microbiológica de alimentos e água. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian (2003).

NP 424 1966 – Água, determinação das durezas.

NP 4329:1996, Qualidade de água – Determinação da carência química de oxigénio.

NP-731 1969 – Água, determinação da oxidabilidade.

Of time and the river, Turbidity - the period 1931 to 1972, consultada em 05/01/13. [http://www.oftimeandtheriver.org/resources/mid20century/fr1931to1972\\_06.htm](http://www.oftimeandtheriver.org/resources/mid20century/fr1931to1972_06.htm)

PG019 E21- 11.08.2011, Manual de procedimento/PG: Controlo interno da qualidade. Laboratório Tomaz.

Recomendação ERSAR n.º 03/2010. Procedimento para a colheita de amostras de água para consumo humano em sistemas de abastecimento.

Recomendação IRAR n.º 05/2007, Desinfecção da água destinada ao consumo humano, Instituto regulador de águas e resíduos.

Roque Passos Piveli (03/03/2013), Qualidade das águas e poluição: aspetos físico-químicos. Aula 5: características físicas das águas: cor, turbidez, sólido, temperatura, sabor e odor, consultada em 03/03/2013 -

<http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%205%20-%20Caracteristicas%20Fisicas%20das%20Aguas.pdf>

Turbidity Methods and Calibration, Laboratory Fluorometer, consultada em 07/01/2013.  
<http://www.turnerdesigns.com/t2/doc/appnotes/S-0072.pdf>

## 7. ANEXOS

**ANEXO I:** Parâmetros avaliados no CR1, CR2 e CI (Anexo II do Decreto-Lei 306/2007, referente ao nº1 do artigo 10º).

Tipo de controlo	Parâmetros
<b>Controlo de rotina 1</b>	Bactérias coliformes
	Escherichia coli (E.coli)
	Desinfetante residual
<b>Controlo de rotina 2</b>	CR1
	Alumínio
	Amónio
	Cheiro
	Cor
	Condutividade
	PH
	Ferro
	Turvação
	Sabor
	Oxidabilidade
	Manganês
	Nitratos
	Nitritos
	Oxidabilidade
	Número de colónias a 22 e a 37°C
Pseudomonas aeruginosa	
Clostridium perfringens, incluindo esporos	
<b>Controlo de inspeção</b>	CR2
	Antimónio
	Arsénio
	Benzeno
	Boro
	Mercúrio
	Bromatos
	Nquel
	Arsénio
	Benzeno
	Boro
	Cádmio
	Cálcio

**ANEXO I:** Parâmetros avaliados no CR1, CR2 e CI (Anexo II do Decreto-Lei 306/2007, referente ao nº1 do artigo 10º). **(cont.)**

Tipo de controlo	Parâmetro
<b>Controlo de Inspeção</b>	Pesticidas totais
	Cobre
	Níquel
	Mercúrio
	Crómio
	Dureza total
	Enterecocos
	Selénio
	Cloretos
	Tetracloroeteno e tricloroeteno
	Sódio
	Carbono orgânico total
	Sulfatos
	Cloreto de vinilo
	Epiclorigidina
	Acrilamida
Pesticidas Individuais	

**ANEXO II:** Frequência de amostragem (Decreto-Lei 306/2007 Anexo II do Decreto-Lei 306/2007, referente ao nº1 do artigo 10º).

<b>Tipo de controlo</b>	<b>Volume de água fornecida (m<sup>3</sup>/dia)</b>	<b>Número de amostras</b>
<b>Controlo de rotina 1</b>	< 100	6
	≥ 100	12/5000 habitante
<b>Controlo de rotina 2</b>	< 100	2
	> 100 e ≤ 1 000	4
	< 1000	4 + 3 por cada 1000 m <sup>3</sup> / dia + 3 por fração remanescente de volume total
<b>Inspeção</b>	≤ 1000	1
	> 1000 e ≤ 10000	1+ 1 por cada 3300 m <sup>3</sup> /dia + 1 por fração remanescente do volume total
	> 10000 e ≤ 100000	3 + 1 por cada 10000 m <sup>3</sup> /dia + 1 por fração remanescente do volume total
	> 100000	10 + 1 por cada 25000 m <sup>3</sup> /dia e fração remanescente do volume total

**ANEXO III:** (Adaptação ao Anexo II do Decreto-Lei nº 306/2007, referente ao nº 1 do artigo 10º).

Parâmetros	Unidade	Valor paramétrico
Turvação	NTU	4
pH	Escala de Sorensen	$\geq 6,5$ e $\leq 9$
Condutividade	us/cm	2500
Dureza total	mg/l CaCO <sub>3</sub>	500
Oxidabilidade	mg/l O <sub>2</sub>	5
Cloro residual livre	mg/l cl <sub>2</sub>	0,2 – 0,6
Coliformes totais	Ufc/ml	0
E.coli	Ufc/ml	0
Germes totais (37°C)	Ufc/ml	20
Germes totais (22°C)	Ufc/ml	100
Clostridium perfringens	Ufc/ml	0

**ANEXO IV:** Parâmetros do controlo sanitário da água de piscina (Decreto Regulamentar n.º 5/97 de 31 de Março: Anexo II- Parâmetros do controlo sanitário da água).

Parâmetros	Unidade	Valores Recomendados	Valores Limite
Turvação	NTU	---	<6
Ph	Escala de Sorensen	7,4 – 7,6	7 a 8
Condutividade	us/cm	<900	1700
Oxidabilidade	Mg/O2	---	( <sup>1</sup> )
Temperatura	°C	---	<24 °C a 30 °C (para piscinas aquecidas)
Cloro residual livre	Mg/l cl2	---	( <sup>2</sup> )
Cloro residual total	Mg/l cl2	---	( <sup>3</sup> )
Coliformes totais	Ufc/ml	0/100 ml	10/100 ml
E.coli	Ufc/ml	---	0/100 ml
Enterococos intestinais	Ufc/ml	---	0/100 ml
Germes totais (37°C)	Ufc/ml	<100 ml as vinte quatro horas	( <sup>1</sup> )
Pseudomonas aeruginosa	Ufc/ml	---	0/100 ml
Estafilococos totais	Ufc/ml	<20/100 ml	( <sup>1</sup> )
Estafilococos produtores coagulase	Ufc/ml	0	0/100 ml em 90% das amostras

(<sup>1</sup>) Não pode ultrapassar em 4 mg/ml de O2 o valor determinado na água que abastece o tanque;

(<sup>2</sup>) 0,5 – 1,2 com pH de 7 a 7,4; 1,2 – 2,0 com pH de 7,4 – 8,0; 1- 3 nos tanques em que há apoios de boias, embarcações ou outros tipos de equipamentos de flutuação;

(<sup>3</sup>) Cloro residual livre + 0,6;

(<sup>4</sup>) Poder-se-á ultrapassar o valor recomendado uma vez por época de abertura ao público

**ANEXO V:** Valores limite de emissão (VLE) na descarga de água residuais (Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto: Anexo XVIII)

Parâmetros	VLE	Unidade
pH	6,0 – 9,0	Escala de Sorensen
CQO	150	mg/l O <sub>2</sub>
CBO <sub>5</sub>	40	mg/l O <sub>2</sub>
SST	60	mg/l
SSV	---	mg/l
SSF	---	---
Hidrocarbonetos totais	15	mg/l
Óleos e gorduras	15	mg/l

## Anexo VI: Critério de aceitação – Laboratório Tomaz

Nome do método	Branco	Títuloção	Duplicado	Padrão verificação	Padrão calibração
Condutividade	---	---	<500-14 >500-9	1%	---
pH			0,1	P4,01 ± 0,1 P7 ± 0,1 P10 ± 0,1	pH zero= 6,65±0,5
Turvação	≤ 0,06	---	10%	P0,2 ± 10% P1,0 ± 5%	---
Cloro residual (MI nº 129) em campo	---	---	10%	---	P0,3 ±10% P0,2 ± 10%
Cloro residual (MI nº 129) em laboratório	---	---	10%	---	P4,0 ± 10% ou P2,0 ±10%
Hidrocarbonetos totais/óleos e gorduras	< 0,1; < 0,3 *			P7,0 ± 10%	
<b>Ensaio Volumétrico</b>					
Dureza	0	2,5%	2,5%	---	P100 ±2,5%
Oxidabilidade	< 0,6 ml	5%	0,1 ml	P0,7 ± 10%	1,63 a 2,04 ml
CQO	9,5 - 10,5 ml	5%	10%	P30 ±10%	P500±5% P200±10%
<b>Análise Gravimétrica</b>					
Ensaio	Branco	Duplicado	Padrão de verificação	Padrão calibração	
SST	< 0,6	5%	2 ± 10% 10 ± 10%	200 ± 5%	
SSV	< 0,6	5%	2 ± 10% 10 ± 10%	200 ± 5%	

\* Limite de detecção <1 mg/ml; Limite de quantificação > 3 mg/ml

**ANEXO VII: Boletim analítico – Água para consumo humano**

**ANEXO VIII: Boletim analítico – Água de piscina**

**ANEXO IX: Boletim analítico – Água Residual**