



Universidade do Algarve

Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais

Águas do Algarve, S.A.

**Ensaio para redução de bromato por adsorção com
carvão activado em pó**

Ana Filipa Benedito Assunção

Mestrado Integrado de Engenharia Biológica

Faro

2008



Universidade do Algarve

Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais

Águas do Algarve, S.A.

**Ensaio para redução de bromato por adsorção com
carvão activado em pó**

Ana Filipa Benedito Assunção n°23020

Dissertação do Mestrado Integrado de Engenharia Biológica

Dissertação orientada por: Eng.º Helena Lucas, Eng.º Rui Sancho e Prof. Dr. Raúl Barros

Faro

2008

O conteúdo desta dissertação é da exclusiva responsabilidade do autor

Ana Filipa Benedito da Assunção



"Aqui um barril de água vale cinco barris de petróleo. Não é mesmo azar?"

Mohamed Dib, ainda presidente de Bagdad, pouco antes da invasão norte-americana em 2003

**Dedico este trabalho:
À minha avó**

Agradecimentos

O presente trabalho não teria sido possível de realizar sem a colaboração de muitas pessoas a quem quero agradecer.

Agradeço à Eng^a Helena Lucas por me ter proposto a esta dissertação, aceitando supervisioná-la. Agradeço sobretudo por acreditar nas minhas capacidades e por todo o conhecimento e experiência que me transmitiu.

Agradeço ao Eng^o Rui Sancho por toda a atenção e ajuda que me dedicou e por todo o conhecimento transmitido.

Agradeço ao Professor Raúl Barros por ter aceite, mais uma vez, supervisionar a minha dissertação e por tudo o que aprendi com ele (ao longo do curso, principalmente).

Este trabalho não teria sido elaborado com tanto gosto se não fosse o ambiente tão bom entre os colegas na ETA de Alcantarilha. Por isto, e por toda a ajuda prestada quero agradecer à Margarida, à Patrícia, ao Bruno, ao Olivier, ao Paulo, à Diana, à Corália, à Ana Calvino, à Lizete, ao Patrício e ao restante pessoal.

Agradeço também às pessoas do laboratório que me ajudaram, principalmente à Dr^a Isabel e à Sandra.

Um agradecimento muito, muito especial à minha amiga Margarida que me apoiou imenso e que sempre acreditou em mim.

Quero agradecer aos meus pais por tudo o que fizeram por mim ao longo destes anos de Universidade. Também por toda a paciência que tiveram comigo, principalmente nesta recta final. Agradeço por isto também ao meu ‘mano’. Agradeço também à minha tia e à minha avó.

Quero agradecer àquela pessoa especial que até há bem pouco tempo esteve incondicionalmente do meu lado, devo-lhe boa parte da pessoa que sou hoje.

Por fim, e esperando não me esquecer de ninguém, quero agradecer a todos os que contribuíram para a realização deste estágio, fundamentalmente ao meu avô e minha avó, que mesmo longe, conseguiram transmitir a energia e a confiança que eu precisei.

Resumo

Nos dias que decorrem o conceito “água potável” tem-se revelado da maior importância para a humanidade, pelo que a exigência da sua qualidade e distribuição, por todo o planeta, tem sido cada vez maior.

No processo de tratamento da água para consumo humano uma etapa importante (oxidação de matéria orgânica, metais, algas e bactérias) e crítica (forma sub-produtos indesejáveis) é a pré-oxidação. No caso de se utilizar como agente oxidante o ozono e da água a tratar conter o ião bromato de origem natural, forma-se, o bromato, que tem sido considerado potencialmente cancerígeno para o ser humano, pelo que, o valor paramétrico (VP) actualmente imposto por lei, de 25µg/L, será alterado a partir de 25 de Dezembro de 2008, para o VP de 10µg/L, de forma a garantir maior segurança da saúde pública.

Este trabalho, realizado na Águas do Algarve, S.A., nomeadamente na Estação de Tratamento de Água (ETA) de Alcantarilha, que tem como água bruta a tratar a mistura de duas origens de água, superficial e subterrânea e, teve o objectivo de ensaiar laboratorialmente diferentes condições operacionais com diferentes tipos de carvão activado em pó (CAP) e identificar, se possível, aquele que obtém melhores resultados na remoção de bromato, para posterior aplicação à escala real, nos processos de tratamento de água para consumo humano.

Os ensaios realizaram-se em “jar-test”, simulando as condições existentes na ETA, para o caudal máximo e mínimo numa linha de tratamento, testando-se 3 tipos de CAP e um branco (sem CAP), para 3 concentrações de bromato.

Os resultados revelaram que era possível com qualquer um dos 3 carvões estudados remover o ião bromato, mas apenas para concentrações iguais ou superiores a 60µg/L, concluindo-se que o uso destes carvões não seria a melhor opção para remover/reduzir quantidades relativamente baixas ($\leq 15\mu\text{g/L}$), como acontece no caso estudado. Perante tais resultados sugere-se que sejam testadas duas possibilidades para remover/reduzir o ião bromato da água tratada na ETA de Alcantarilha, nomeadamente a separação das origens de água, seguindo processos de tratamento distintos ou a realização de ensaios com carvão activado granular (CAG) ou com filtros de biológicos de carvão activado (BAC) para averiguar a possibilidade da sua aplicação na ETA de Alcantarilha.

Palavras-chave: Pré-oxidação, Ozono, Bromato, Carvão Activado em Pó, “Jar-test”

Abstract

Nowadays the meaning of "drinking water" has become of great importance to all Humanity, so that the demand of its quality and distribution, for all planet, became more important.

On the raw water treatment one important step (in oxidation of organic matter, metals, algae and bacterias) and critical (formation of unwanted by-products) is the pre-oxidation. In the case of using ozone as oxidant agent and if bromide is present in the raw water, bromate ion is formed, that has been considered potentially carcinogen to humans. In consequence of this, the actual parametric value imposed by law, of 25µg/L, was reformulated with effect as of 25th December 2008, the parametric value of 10µg/L, in order to assure better safety in public health.

This work, that took place in Águas do Algarve, S.A., particularly in Water Treatment Plant (WTP) of Alcantarilha, had the finality of testing in laboratory different operationally conditions with different types of powder activated carbon (CAP) and identify, if possible, the one that gives better results in bromate reduction, in order to use it in the future application of the water treatment process.

The tests were made in "jar-test" simulating the conditions existing in WTP, for the maximum and minimum flow of water in a treatment line, having tested 3 (three) types of CAP and 1 (one) without CAP for 3 (three) bromate concentrations.

The results showed that it was possible with any of the 3 studed carbons, to remove the bromate ion, but only on concentrations equal or superior to 60µg/L, having concluded that the use of these carbons would not be the better option to remove/reduce small quantities (15µg/L) as it happens in this case. In addition, the values of the tests without CAP have shown higher percentage of bromate removal, than the values on the tests with CAP.

Due to such results, it is suggested that there should be tested two possibilities in order to remove/reduce the bromate ion in treated water in Alcantarilha WTP:

- to separate water supplies
- realization of tests with granular activated carbon or with biological activated carbon filters in order to find out about the possibility of using one of these systems in the Alcantarilha WTP.

Keywords: Pré-oxidation, Ozone, Bromate, Powder Activated Carbon, "Jar-test"

Abreviaturas

AAB – Alcantarilha Água Bruta

AAT – Alcantarilha Água Tratada

AdA – Águas do Algarve, S.A.

BAC – Biological Activated Carbon (ou filtros biológicos de carvão activado)

CAG - Carvão Activado Granular

CAP – Carvão Activado em Pó

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

CF – Câmara(s) de Floculação

CMR – Câmara(s) de Mistura Rápida

DBP – Produtos Bromatados Dissolvidos

ETA - Estação de Tratamento de Água

HAA – Ácidos Acéticos Halogenados

IHERA - Instituto de Hidráulica e Engenharia Rural e Ambiente

INAG - Instituto da Água

Mn - Manganês

m.o. – microrganismos

MON – Matéria Orgânica Natural

OMS – Organização Mundial de Saúde

THM - Trihalometanos

VP – valor paramético

WTP – Water Treatment Plant

Índice

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
ABREVIATURAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE QUADROS	XIV
ÍNDICE DE DIAGRAMA E REACÇÕES.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	- 1 -
1.1 ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS	- 1 -
1.2 ANÁLISE DO CASO DE ESTUDO	- 2 -
1.3 ÂMBITO LEGAL	- 3 -
1.3.1 Decreto – Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto	- 3 -
1.3.2 Decreto – Lei n.º 243/01 de 5 de Setembro	- 4 -
1.3.3 Decreto – Lei n.º 306/07 de 27 de Agosto	- 5 -
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	- 7 -
2.1 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	- 7 -
2.1.1 Pré-oxidação	- 7 -
2.1.2 Processos pós pré-oxidação.....	- 11 -
2.2 RECURSOS HÍDRICOS.....	- 12 -
2.2.1 Recursos hídricos subterrâneos.....	- 13 -
2.2.2 Recursos hídricos superficiais	- 13 -
2.3 ÁGUAS DO ALGARVE, S.A.	- 14 -
2.3.1 ETA de Alcantarilha e Processo de Tratamento	- 16 -
2.3.1.1 Linha de tratamento de água	17
2.3.1.2 Linha de tratamento de lamas	20
2.3.1.3 Sistema de Supervisão/Telegestão	21
2.4 BROMATO.....	21
2.4.1 Problemática do Bromato	22
2.4.1.1 Toxicidade do bromato.....	22
2.4.2 Características ambientais.....	23
2.4.3 Formação de bromato	23
2.5 ADSORÇÃO	25
2.6 CARVÃO ACTIVADO.....	28
2.6.1 Porosidade do Carvão Activado	28
2.6.2 Produção de Carvão Activado	31
2.6.3 Características adsorptivas do carvão	32

2.6.3.1	Cinética de Adsorção	34
2.6.4	<i>Características de um CAP adequado à remoção de bromato da água tratada</i>	35
2.6.5	<i>Características da água, necessárias à escolha de um CAP</i>	38
2.6.6	<i>Seleção de um Carvão Activado</i>	38
2.6.6.1	Carvão Activado em Pó.....	40
2.6.6.2	Carvão Activado Granular	42
2.6.6.3	CAP vs CAG	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	- 45 -
3.1	PARÂMETROS A CONTROLAR E A VARIAR NOS ENSAIOS LABORATORIAIS	- 45 -
3.2	CONDIÇÕES DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS.....	- 45 -
3.3	CÁLCULOS DAS CONDIÇÕES DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS	- 46 -
3.4	ENSAIOS LABORATORIAIS	- 48 -
3.4.1	Amostras de água.....	- 49 -
3.4.2	Tipos de CAP.....	- 50 -
3.4.3	Coagulante	- 51 -
3.4.4	Floculante.....	- 51 -
3.5	MATERIAL E EQUIPAMENTO	- 51 -
3.5.1	Material	- 51 -
3.5.2	Equipamento – <i>Jar-test</i>	- 52 -
3.5.2.1	Ensaio em <i>Jar-test</i> para optimização da dosagem de CAP.....	- 53 -
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	- 57 -
4.1	CONCENTRAÇÃO DE BROMATO NA ÁGUA OZONIZADA E NA ÁGUA TRATADA	- 57 -
4.2	REMOÇÃO DE BROMATO COM CADA CAP	- 59 -
4.2.1	<i>Concentração de Bromato</i>	- 61 -
4.2.1.1	Sorbopor MV 125.....	- 61 -
4.2.1.2	Acticarbone.....	- 62 -
4.2.1.3	Carbopal	- 63 -
4.2.1.4	Sorbopor MV 118P	- 63 -
4.2.1.5	Sem CAP	- 64 -
4.2.2	<i>Concentração de Carvão Activado em Pó</i>	- 65 -
4.2.2.1	Sorbopor MV 125.....	- 65 -
4.2.2.2	Acticarbone.....	- 66 -
4.2.2.3	Carbopal	- 66 -
4.2.2.4	Sorbopor MV 118P	- 67 -
4.2.2.5	Sem CAP	- 68 -
4.2.3	<i>Tipo de Carvão Activado em Pó</i>	- 69 -
4.2.3.1	Tipos de CAP para uma concentração de 10 mg/L	- 69 -
4.2.3.2	Tipos de CAP para uma concentração de 25 mg/L	- 70 -
4.2.3.3	Tipos de CAP para uma concentração de 50 mg/L	- 70 -
4.2.4	<i>Tempo de retenção</i>	- 71 -
4.2.4.1	Sorbopor MV 125.....	- 71 -
4.2.4.2	Acticarbone.....	- 72 -

4.2.4.3	Carbopal	- 73 -
4.2.4.4	Sorbopor MV 118P	- 74 -
4.2.4.5	Sem CAP	- 74 -
4.2.5	<i>Influência do Coagulante nos ensaios</i>	- 75 -
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	- 77 -
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 81 -
	ANEXOS	- 89 -

Índice de Figuras

Figura 1	– Esquema convencional de tratamento da água bruta (www.aphr.pt, 2007) -	7 -
Figura 2	– ETA de Alcantarilha coberta (AdA, 2007c)	- 16 -
Figura 3	– Perfil hidráulico da ETA de Alcantarilha (in Águas do Algarve, 2007)... -	17 -
Figura 4	– Modelo simplificado de um grão de carvão activado (Henning e Degel, 1990)	29
Figura 5	– Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (adaptado de PUC, 2008).....	29
Figura 6	– Imagens da porosidade do Carvão Activado (Henning e Degel, 1990).....	30
Figura 7	– À esquerda, Carvão Activado Granular (CAG), e à direita, Carvão Activado em Pó (CAP) (Majego, 2008).....	30
Figura 8	– Principais grupos químicos na superfície do carvão activado (adaptado de PUC, 2008).....	33
Figura 9	– As quatro etapas da adsorção (adaptado de PUC, 2008)	34
Figura 10	– Esquema de possíveis pontos de aplicação do CAP em ETA's convencionais. Adaptado de Marchetto e Filho (2005).....	41
Figura 11	– Fotografia do ensaio “Jar-test” realizado	- 53 -
Figura 12	– Representação das concentrações de bromato na água ozonizada e na água tratada da ETA de Alcantarilha, desde Fevereiro de 2007 a Junho de 2008	- 58 -
Figura 13	– Representação das percentagens de remoção de bromato para cada CAP testado, ao longo do tempo	- 60 -
Figura 14	– Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Sorbopor MV 125, ao longo dos ensaios -	61 -

Figura 15 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Acticarbono, ao longo dos ensaios ...	- 62 -
Figura 16 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Carbopal, ao longo dos ensaios	- 63 -
Figura 17 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Sorbopor MV 118P, ao longo dos ensaios	- 64 -
Figura 18 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, não utilizando CAP (branco), ao longo dos ensaios....	- 64 -
Figura 19 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Sorbopor MV 125, ao longo dos ensaios	- 65 -
Figura 20 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Acticarbono, ao longo dos ensaios	- 66 -
Figura 21 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Carbopal, ao longo dos ensaios	- 67 -
Figura 22 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Sorbopor MV 118P, ao longo dos ensaios	- 67 -
Figura 23 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os ensaios sem CAP (brancos), ao longo dos ensaios.....	- 68 -
Figura 24 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbono, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 10mg/L	- 69 -
Figura 25 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbono, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 25mg/L	- 70 -
Figura 26 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbono, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 50mg/L	- 71 -

Figura 27 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Sorbopor MV 125	- 72 -
Figura 28 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Acticarbono	- 72 -
Figura 29 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Carbopal	- 73 -
Figura 30 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 3 barras) e mínimo (últimas 3 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Sorbopor MV 118P	- 74 -
Figura 31 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados sem CAP (brancos)	- 75 -
Figura 32 – Representação da relação entre a concentração de coagulante e a redução de bromato da água ozonizada para a água tratada, desde Fevereiro de 2005 até Janeiro de 2008	- 76 -

Índice de Quadros

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens de desinfectantes usados no processo de desinfecção da água.....	- 8 -
Quadro 2 – Propriedades ideais para um bom desinfectante (adaptado de Metcalf e Eddy, 2003)	- 10 -
Quadro 3 – Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção (adaptado de PUC, 2008)	27
Quadro 4 – Características do CAP ideal para remover bromato da água tratada	37
Quadro 5 – Tempos de retenção na coagulação, floculação e decantação, para os caudais mínimo e máximo da ETA de Alcantarilha.....	- 46 -
Quadro 6 – Base de cálculo e resultados do volume de coagulante e floculante a utilizar nos ensaios.....	- 47 -
Quadro 7 – Condições operacionais dos processos de coagulação e floculação na ETA de Alcantarilha e no laboratório	- 48 -
Quadro 8 – Características das amostras de água ozonizada recolhidas	- 50 -

Quadro 9 – Características dos CAP a utilizar nos ensaios	50 -
Quadro 10– Descrição de cada ensaio	55 -
Quadro 11 - Percentagens das concentrações de Bromato em determinados intervalos de concentrações, para a ETA's de Alcantarilha, desde 05/01/2004 a 21/05/2007	57 -
Quadro 12 – Comparação de algumas percentagens de remoção com a concentração de coagulante aplicada, para o mesmo dia	76 -

Índice de Diagrama e Reacções

Diagrama 1 – Representação esquemática do ensaio laboratorial para uma das três concentrações de bromato	49 -
--	------

Reacção 1.....	24
Reacção 2.....	24
Reacção 3.....	24
Reacção 4.....	24
Reacção 5.....	24
Reacção 6.....	24
Reacção 7.....	25
Reacção 8.....	25
Reacção 9.....	26

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objectivos

A globalização e o crescimento populacional têm proporcionado grandes alterações ao nível de vários sectores, nomeadamente no sector da água. As preocupações ambientais, a escassez de recursos e a necessidade de um desenvolvimento sustentado, vieram requerer uma maior eficiência na utilização de recursos e na qualidade da água para consumo humano.

O tratamento da água para consumo humano passa por diversas etapas e, se por um lado todas eliminam contaminantes e substâncias indesejáveis, por outro lado, por vezes, originam subprodutos igualmente indesejáveis, que devem ser controlados e, se necessário, eliminados ao longo do processo de tratamento.

O bromato é um dos subprodutos da etapa de pré-oxidação. A contaminação da água com bromato (BrO_3^-) pode ser encontrada após ozonização da água bruta contendo brometo. Estudos com roedores permitiram concluir que o bromato é possivelmente cancerígeno para o ser humano, e desde então, em muitos países foi estabelecido um limite para a concentração de bromato na água tratada que pode variar entre $10\mu\text{g/L}$ e $25\mu\text{g/L}$. O bromato é altamente solúvel, estável na água e, difícil de remover usando tecnologias de tratamento convencionais (Butler *et al.*, 2005).

A Águas do Algarve S.A (AdA), com o intuito de minimizar a concentração de bromato na água tratada na Estação de Tratamento de Água (ETA) de Alcantarilha, propôs um estudo de remoção de bromato com Carvão Activado em Pó (CAP). Este estudo surge no seguimento de um trabalho anterior (Assunção, 2007) que admitia que uma das hipóteses possíveis para se conseguir remover/reduzir bromato na água para consumo humano poderia ser o uso de um CAP adequado à adsorção deste ião, uma vez que já existia um sistema de doseamento de CAP nesta ETA.

O objectivo deste estudo é encontrar um tipo de CAP que consiga adsorver o bromato existente na água ozonizada, promovendo uma maior qualidade desta, assim como o cumprimento da legislação a partir de 25 de Dezembro de 2008 ($10\mu\text{g/L}$).

1.2 Análise do caso de estudo

A reacção entre o ozono e o bromato presente na água bruta origina bromato. Este bromato não consegue ser eliminado ao longo do processo de tratamento da água, pelo que se tem vindo a investigar uma forma de o minimizar ou remover.

A ozonização é um processo bastante eficaz, no entanto, a formação de bromato é uma das principais desvantagens, até porque este ião, em certas concentrações, como referido, pode apresentar efeitos cancerígenos, e portanto, tais concentrações devem encontrar-se dentro de um limite de segurança, a nível de saúde, na água para consumo humano.

Na AdA, principalmente na ETA de Alcantarilha, a concentração de bromato na água tratada é por vezes, superior ao limite futuramente estabelecido ($10\mu\text{g/L}$), e, portanto, este trabalho tem como objectivo encontrar uma possível solução para ultrapassar este problema.

Na literatura estão documentadas algumas espécies químicas que podem ser reduzidas na presença de carvão activado granular (CAG). Por exemplo, Razvigorova *et al.* (1998) descobriram que o nitrato reduz-se a nitrito após contacto com um carvão feito de caroço de damasco. Voudrias *et al.* (1983) mostraram que clorito era reduzido a cloreto por CAG. Adicionalmente, Suidan *et al.* (1977) modelaram a redução de cloro livre a cloreto na presença de CAG. Pérez-Candela *et al.* (1995) descobriram que o crómio (VI) pode ser reduzido a crómio (III) por um carvão feito de caroço de azeitona, a redução completa foi conseguida a pH 1.

Desde então, o carvão activado mostrou ser capaz de transferir electrões em reacções de redução. Determinados factores afectam a eficiência da redução de bromato pelo CAG incluindo a química da superfície do carvão, o pH da solução e a presença de matéria orgânica natural (NOM) e de outros iões. Huang *et al.* (2004) conseguiram remover bromato da água por adsorção com CAG. Os resultados indicaram que a capacidade do CAG para remover bromato está dependente das características da superfície do CAG e do tempo de contacto nas câmaras. Para além disso, verificaram que a quantidade de bromato removida mostrou ser proporcional à concentração de bromato afluente.

Estas documentações acrescidas ao facto de já existir um sistema de CAP na ETA de Alcantarilha conduziram à opção deste estudo. Isto é, à realização de ensaios com

diferentes CAP's a diferentes concentrações, assim como testes em água com diferentes concentrações de bromato, com o objectivo de encontrar um CAP que adsorva bromato existente na água.

Os ensaios experimentais foram realizados à escala laboratorial, isto é, por “*Jar-test*”, de forma a garantir a simulação do comportamento hidráulico da ETA de Alcantarilha (tempos de agitação e retenção no processo de tratamento) e manter a similaridade dos processos de coagulação, adsorção, floculação e decantação (tipo e dosagem dos reagentes). Espera-se que os resultados conduzam a conclusões concretas acerca do uso de CAP para remover/reduzir bromato na água para consumo humano e em caso positivo conhecer as características do CAP mais indicado para este efeito.

1.3 Âmbito Legal

A água tratada para consumo humano que chega hoje à torneira do consumidor através da rede de distribuição é avaliada segundo a determinação de parâmetros de qualidade da água, comparados aos valores paramétricos legislados. A AdA garante o fornecimento da água para consumo humano de acordo com o estipulado na legislação nacional e com o aconselhado pela OMS.

1.3.1 Decreto – Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto

A legislação em vigor, admite o *Decreto – Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto*, referente à água de origem, baseia-se em critérios que visam proteger e melhorar a qualidade da água doce superficial utilizada ou destinada a ser utilizada, após tratamento adequado, na produção de água para consumo humano. Os valores normativos estão definidos no *anexo I* (Qualidade das Águas Doces Superficiais Destinadas à Produção de Água para Consumo Humano) deste decreto.

A água superficial que se destina à produção de água para consumo humano, dependendo da sua qualidade, é classificada nas categorias A1, A2 e A3, a que correspondem esquemas de tratamento tipo distintos que a torna apta para consumo humano, definidos no *anexo II*. Segundo este anexo, do referido diploma, à medida que a qualidade da água diminui, o nível de tratamento aumenta:

A1 – tratamento físico e desinfecção;

A2 – tratamento físico e químico e desinfecção;

A3 – tratamento físico, químico de afinação e desinfecção.

A água superficial é considerada em conformidade quando se verifica que satisfaz os valores normativos que lhe dizem respeito.

A água subterrânea considera-se apta a ser utilizada na produção de água para consumo humano, quando apresenta qualidade igual ou superior à da categoria A1 das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (*anexo I*), correspondendo-lhe o esquema de tratamento indicado no *anexo II* para aquela categoria de água, com as devidas adaptações. As águas subterrâneas são, então, consideradas em conformidade quando se verifica que satisfazem os valores normativos que lhes dizem respeito (Mendes e Oliveira; 2004).

1.3.2 Decreto – Lei n.º 243/01 de 5 de Setembro

No que diz respeito à qualidade da água para consumo humano, encontrava-se em vigor desde o dia 25 de Dezembro de 2003 o *Decreto – Lei n.º 243/01 de 5 de Setembro*, que aprova novas normas da qualidade da água para consumo humano, transpondo para o direito interno a *Directiva n.º 98/83/CE*, do Conselho, de 3 de Novembro. Este regulava a qualidade da água destinada ao consumo humano com objectivo de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação, assegurando a sua salubridade, e afirma que, compete à entidade gestora assegurar que a água destinada ao consumo humano satisfaz as exigências de qualidade que constavam do *anexo I*, não podendo, em nenhum caso, apresentar sinais de deterioração da sua qualidade. Este anexo estabelecia valores normativos que visavam permitir o controlo da qualidade da água, isto é, valores paramétricos obrigatórios aplicáveis a estas, nas *partes A e B* e valores paramétricos indicadores na *parte C*. O *anexo II* definia os controlos de rotina e inspecção assim como as frequências mínimas de amostragem e análise da água, fornecidas por sistemas de abastecimento público.

No *anexo I*, do referido diploma, a *parte A* definia valores normativos para parâmetros microbiológicos, a *parte B* para parâmetros químicos e a *parte C* para parâmetros indicadores, enquanto que o *anexo II*, do mesmo diploma, referia-se ao controlo da qualidade da água (*anexo IV*, da presente dissertação).

A concentração de bromato presente na água tratada destinada ao consumo humano, actualmente exigida por lei (25µg/L) foi reformulada pela OMS que recomenda o valor máximo 10µg/L. Este valor deve ser respeitado pelo menos após 10 anos civis da data de entrada em vigor da Directiva nº 98/83, ou seja, até 2008. No período compreendido entre os 5 e 10 anos, após a entrada em vigor desta Directiva, o valor paramétrico para o bromato deverá ser de 10µg/L. Todos estes dados estavam estabelecidos no *Decreto-Lei nº 243/2001*, de 5 de Setembro, permitia assegurar a qualidade da água para consumo humano como objectivo primordial nas sociedades actuais, pondera a sua importância para a saúde e a necessidade de salvaguardar e promover a sua utilização sustentável. O valor normativo apresenta-se neste *Decreto-Lei*, no *anexo I, parte B*, com o referido valor paramétrico (10µg/L) (anexo IV, da presente dissertação).

1.3.3 Decreto – Lei n.º 306/07 de 27 de Agosto

O *Decreto – Lei n.º 306/07 de 27 de Agosto* estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, revogando o *Decreto – Lei n.º 243/2001*, que transpôs, como referido anteriormente, para a ordem jurídica interna a *Directiva n.º 98/83/CE*, do Conselho, de 3 de Novembro.

No *Decreto–Lei n.º 306/07*, para além de outros pressupostos existem alguns importantes de referir, tais como, a necessidade de garantir a desinfeção como processo de tratamento para a redução da ainda elevada percentagem de incumprimentos dos valores paramétricos relativos aos parâmetros microbiológicos, e a definição e a implementação de um programa de controlo operacional, uma vez que é essencial o controlo regular e frequente de todos os componentes do sistema de abastecimento, para que se optimize a qualidade da água.

Para além destas razões, existem outras que, embora de menor importância foram clarificadas no presente decreto-lei.

O artigo 11º deste decreto-lei considera o bromato como parâmetro conservativo, pelo que estabelece o seu controlo obrigatório para as entidades gestoras que produzem água para consumo humano, devendo efectuar-se com a frequência estabelecida para as entidades gestoras em baixa. Para além disto, a entidade gestora que distribui água adquirida exclusivamente a outra entidade gestora está dispensada do controlo destes

parâmetros nas zonas de abastecimento onde ocorra essa aquisição exclusiva (anexo IV, da presente dissertação).

2 Fundamentos teóricos

2.1 Processos de Tratamento de Água para consumo humano

O local onde ocorre o tratamento de água bruta de origem superficial e/ou subterrânea é designado Estação de Tratamento de Água (ETA). Associado a esta existem sistemas distribuição/adução para distribuição da água tratada e entrega ao cliente (os municípios ou o próprio consumidor final).

Existem três sistemas de drenagem de águas residuais ou brutas: o sistema em baixa (constituído por um conjunto de componentes que ligam o sistema em alta ao utilizador final), o sistema em alta (constituído por um conjunto de componentes a montante da rede de distribuição de água, fazendo a ligação do meio hídrico ao sistema em baixa) e o sistema em alta e em baixa (sempre que vincula o meio hídrico a um utilizador final).

O tratamento da água para consumo humano (água bruta) pode ser realizado conjugando processos diferentes e, dependendo das características da água a tratar, pode ir de uma simples desinfecção até a um tratamento mais complexo.

Um tratamento convencional da água bruta envolve as seguintes etapas: pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção final e correcção do pH (se necessário). Este tratamento convencional encontra-se representado na figura 1.

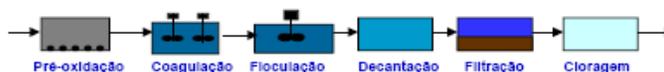


Figura 1 – Esquema convencional de tratamento da água bruta (Franco, A. *et al*, 2007)

Cada etapa, numa ETA, tem um objectivo específico no tratamento da água, contribuindo para a sua qualidade.

2.1.1 Pré-oxidação

A pré-oxidação é, regra geral, o primeiro processo de tratamento da água, ao qual se adiciona um agente oxidante (desinfectante), que pode ser, cloro, permanganato de potássio, dióxido de cloro, ozono ou, ainda, conjugações ozono e peróxido de hidrogénio. A utilização de um determinado agente oxidante depende do tipo de desinfecção que se pretende e das vantagens e desvantagens do mesmo. O quadro 1,

apresenta algumas substâncias utilizadas na desinfecção da água, com as respectivas vantagens e desvantagens.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens de desinfectantes usados no processo de desinfecção da água

Desinfectante	Vantagens	Desvantagens	Notas
Cloro	.Eficiente oxidante e desinfectante	.Condições rigorosas para transporte e armazenamento	Usado no estado gasoso. Requer medidas rigorosas de segurança
	.Eficiente na remoção de gosto e odor		
	.Possui efeito residual		
	.Capaz de controlar o crescimento de algas, biofilmes e m.o.	.Risco potencial para a saúde no caso de fuga	
	.Decompõe contaminantes orgânicos (fenóis...)		
	.Oxidante de ferro e magnésio		
.Decompõe sulfureto de hidrogénio, cianetos, amoníaco e outros compostos azotados	.Formação de subprodutos de desinfecção, tais como clorofórmio, trihalometanos (THMs)		
Hipoclorito	.Efectivo contra a maioria dos microrganismos patogénicos	.Inofensivo contra cistos (<i>Giardia</i> , <i>Cryptosporidium</i>)	Usado na forma líquida ou granulada (concentração comercializada : 10-20%). Pode ser obtido electroquimicamente no local.
		.Perda de actividade durante longos tempos de armazenamento	
	.Relativamente seguro durante o armazenamento e uso	.Potencial perigo de emissão de cloro gasoso durante o armazenamento	
	.Quando obtido on-site, não requer transporte nem armazenamento de produtos químicos	.Forma THMs. Quando gerado on-site, requer ou uso imediato, ou em caso de armazenamento, medidas especiais para purificar a água inicial e deixá-la livre de iões de metais pesados. Quando este desinfectante é gerado on-site, a concentração menor que 450 mg/L de cloro activo não forma cloratos durante o armazenamento	
Dióxido de cloro	.Opera em pequenas doses	.Somente geração on-site	Somente gerado on-site. É o mais efectivo desinfectante e o agente oxidante mais forte entre todos os que contêm cloro.
	.Não forma cloraminas		
	.Não favorece a formação de THMs	.Requer transporte e armazenamento de produtos químicos	
	.Destroi fontes de desagradáveis gostos e odores de fenóis		
	.Oxidante e desinfectante efectivo de todos os tipos de microrganismos, incluindo cistos e vírus	.Na reacção com substâncias orgânicas formam-se subprodutos não orgânicos	
	.Não forma brometos a partir de bromato		
	.Facilita remoção de ferro e magnésio da água por meio da sua rápida oxidação e formação de óxidos precipitados	.Forma cloratos e cloretos	

(continua)

			(continuação)	
Cloraminas	.Características de estabilidade e longo tempo de vida após o efeito	.Desinfectante e agente oxidante fraco, comparando com cloro .Não efectivo contra vírus e cistos	Formadas durante a reacção de amonia com cloro activo. É usado como desinfectante de acção prolongada.	
	.Facilita a remoção de gosto e odores estranhos	.Dosagem considerável e contacto prolongado são requeridos para desinfeção		
	.Reduz o nível de THM e a formação de ácidos orgânicos clorados	.Perigoso para pacientes usando dialisadores, pois é capaz de penetrar na membrana de diálise e afectar eritrócitos		
	.Previne a formação de biofilmes no sistema de distribuição	.Forma subprodutos contendo azoto		
Ozono	.Muito eficiente contra <i>Giardia</i> , <i>Cryptosporidium</i> e outros agentes patogénicos da microflora	.Forma subprodutos incluindo: aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, THM contendo bromo (bromofórmio inclusive), bromato (em presença de bromo): peróxidos, ácido bromo-acético	Usado durante décadas em alguns países europeus como proposta de desinfeção, eliminação de cor, controle de gosto e odor	
	.Efectivo agente desinfectante e oxidante	.Necessita do uso de filtros biologicamente activos para remover subprodutos		
	.Facilita a remoção da turbidez da água	.Não assegura efeito residual para desinfeção		.Requer gastos iniciais significativos para o equipamento
		.Remove gostos e odores estranhos		
	.Não forma THMs contendo cloro	.Quando reage com compostos orgânicos, o ozono desintegra-se em componentes menores, que podem tornar-se um meio de cultura para crescimento de microrganismos no sistema de distribuição de água		

O objectivo principal da pré-oxidação é pré-oxidar substâncias como matéria orgânica, metais, algas e bactérias. Regra geral, a água bruta entra em contacto com o agente oxidante, que é introduzido, através de difusores de fundo ou através de tubagem, respectivamente, em câmaras de contacto ou em tanques.

No quadro 2, apresenta-se as propriedades ideais de um bom desinfectante.

Quadro 2 – Propriedades ideais para um bom desinfetante (adaptado de Metcalf e Eddy, 2003)

Propriedades

Deve estar disponível em grande quantidade e a um preço razoável
Deve remover o odor enquanto desinfecta
Solução uniforme na composição
Não deve ser adsorvido pela matéria orgânica excepto células bacterianas
Não deve corroer metais ou manchar a roupa
Deve ser tóxico para os microrganismos e não tóxico para os humanos e animais
Deve ter capacidade de penetrar nas superfícies
Deve ser seguro no transporte, armazenamento, manuseamento e uso
Deve ser solúvel na água ou em tecidos celulares
Deve ter baixa perda de actividade germicida num tempo de retenção
Deve ser efectivo a altas diluições
Deve ser efectivo numa gama de temperatura ambiente

A utilização de ozono tem sido cada vez mais frequente não só devido a progressos tecnológicos ao nível dos geradores de ozono – ozonizadores – como devido à viabilidade no que respeita a custos – menor consumo de energia. O ozono (O_3) é um gás muito instável, corrosivo e de odor forte, irritante, fortemente oxidante e muito tóxico, pelo que não pode ser facilmente transportado, sendo por isso, produzido no local. A produção de ozono efectua-se geralmente por descargas eléctricas de alta voltagem no ar desumidificado ou em oxigénio puro (por exemplo, oxigénio evaporado), que está armazenado em reservatórios (na fase líquida). O gás de alimentação para a produção de ozono (ar ou oxigénio), circula através de uma fenda de 1 ou 2mm, onde ocorre a descarga. Este gás deve satisfazer certos requisitos de pressão, pureza e constituição, que devem ser variáveis a controlar neste processo. O uso de oxigénio em substituição de ar, reduz o consumo específico de energia para metade e duplica a concentração de ozono na corrente de saída.

Os aspectos críticos da formação de oxidantes são os produtos bromatados dissolvidos (DBP), o manganês (Mn), as cianotoxinas, os microrganismos (m.o.) e os resistentes à oxidação química.

2.1.2 Processos pós pré-oxidação

I. Coagulação

A coagulação tem por objectivo transformar as impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado coloidal e algumas que se encontram dissolvidas, em partículas que possam ser removidas por decantação e filtração.

Ocorre normalmente em câmaras de mistura, nas quais se adiciona, à água, um coagulante que faz com que as partículas sólidas, sobretudo argila, iniciem um processo de aglomeração.

II. Flocculação

Após a coagulação, continua o processo de aglutinação das impurezas na água em movimento, em tanques ou câmaras de flocculação. Neste processo, as partículas transformam-se em flocos mais pesados, uma vez que partículas pequenas combinam-se em partículas maiores, que se separam da água como um sedimento.

III. Decantação

Os flocos, formados nos processos anteriores, sedimentam, em decantadores, por acção gravítica e a água clarificada segue para a próxima etapa.

Os decantadores podem ser de diversos tipos:

i) *lamelares*, decantadores que contêm múltiplas lamelas ou lâminas no seu interior, estas formam placas juntas e dispostas na diagonal, possibilitando uma superfície de contacto muito elevada; aceleram a precipitação dos sólidos sedimentáveis, têm características importantes tais como a resistência, a indeformabilidade e a falta de possíveis obstruções; oferecem uma elevada superfície de decantação ocupando um espaço reduzido;

ii) *circulares*, utilizado na remoção económica e efectiva de lodo decantado; apresentam fluxo radial e são constituídos por pás removedoras de lodo, por uma ponte raspadora e por um sistema central ou lateral de alimentação de afluente; normalmente existem em grupos de 2 ou de 4, as lamas são purgadas pelo fundo do decantador e a água, dependendo do tipo de tratamento, inicia ou continua o processo de tratamento;

iii) *estático*, composto por um tanque com uma parte superior formando um cilindro ou quadrado recto e na parte inferior um tronco de cone com bases paralelas. Na sua parte interna possui um dispositivo que direcciona o fluxo descendente, e uma calha colectora com um removedor de água clarificada.

IV. Filtração

Este processo consiste na remoção, através da passagem de água por filtros de areia, das partículas em suspensão que não ficaram retidas nos decantadores. Os filtros rápidos funcionam por acção da gravidade e sob pressão. São lavados em contra-corrente (inversão de fluxo) com um caudal e um tempo de lavagem que assegurem a eficiência da lavagem.

Os filtros lentos são filtros que eliminam bactérias e vírus durante a filtração e utilizam o crescimento de algas na superfície, para este fim. Para que seja eficaz a água deve passar por areia. Outros materiais como a cerâmica podem ser utilizados.

V. Desinfecção final

A água neste ponto parece ser potável, apenas sob o ponto de vista organoléptico, mas para maior protecção contra o risco de contaminações realiza-se o processo de desinfecção. Pode ser feito através da adição de cloro gasoso ou de outros derivados. Este processo elimina germes nocivos à saúde e garante a qualidade da água até ao consumidor final.

VI. Correção do pH

A correcção do pH surge como sendo a última etapa no processo de tratamento da água. Para tal, adiciona-se cal hidratada ou carbonato de sódio de forma a garantir uma neutralização adequada à protecção das tubagens da rede.

2.2 Recursos hídricos

Em Portugal, e ainda recentemente, o abastecimento de água público tinha origem, essencialmente, em água subterrânea, até ocorrerem problemas de qualidade devido ao uso excessivo de adubos e pesticidas e ao aumento do consumo de água. Este facto conduziu ao desenvolvimento de uma política diferente de abastecimento de água para consumo humano, ou seja, a utilização dos recursos superficiais em detrimento dos recursos subterrâneos. O Algarve foi uma das regiões mais afectadas uma vez que sofria de grandes variações sazonais de consumo de água, devido à sazonalidade da população presente nesta região. Os aumentos no consumo de água conduziam a uma diminuição da sua qualidade.

A Estação de Tratamento de Água de Alcantarilha trata uma mistura de água superficial e subterrânea, sendo que esta última é utilizada em menor quantidade.

2.2.1 Recursos hídricos subterrâneos

As águas de origem subterrânea, normalmente encontram-se protegidas pelas formações geológicas que atravessam, não estando, em contacto com fontes de poluição. Estas águas distinguem-se pela regularidade das suas características ao longo do tempo, o que é uma vantagem visto, por vezes, ser necessário apenas uma desinfeção para que esta água possa ser utilizada. Um recurso hídrico subterrâneo tem, geralmente, uma qualidade superior à de um recurso hídrico superficial (Alves, 2005).

As águas subterrâneas possuem determinadas características que, facilmente, as distinguem das outras, tais como, pouca turvação, baixo índice de cor, níveis baixos ou nulos de microrganismos patogénicos, temperatura constante, elevada dureza, níveis elevados de cálcio e magnésio.

Na região do Algarve existe um importante sistema aquífero devido à sua natureza cársica, à sua espessura e dimensão e à sua capacidade de regularização anual e inter-anual, o sistema aquífero Querença-Silves. Este sistema tem uma localização central, junto aos concelhos onde há maior consumo de água (Albufeira, Lagoa, Loulé e Silves) (Lopes *et al.*, 2005), ocupando uma área de 318 km² e estendendo-se segundo uma faixa de direcção Este-Oeste, entre Estombar e Querença, delimitado por dois tipos de rochas, a norte o ‘Grés de Silves’ e a sul os calcários margosos e margas.

A água subterrânea deste sistema apresenta valores elevados de alcalinidade, dureza, condutividade e cálcio, devido à dissolução de carbonatos neste tipo de água (Almeida *et al.*, 2000).

2.2.2 Recursos hídricos superficiais

As águas superficiais provêm, essencialmente, de rios ou de albufeiras, apresentando uma composição qualitativa bastante variável conforme as características do local e a época do ano. Particularmente no Outono/Inverno apresentam elevada turvação, enquanto, na Primavera/Verão apresentam algas. Estas águas contêm partículas em

suspensão, substâncias químicas e microrganismos que as tornam impróprias para consumo humano, sem que haja um tratamento prévio.

As águas de origem superficial, apresentam determinadas características que as caracterizam, tais como, temperaturas relativamente altas, concentração de matéria orgânica dissolvida elevada (provém da decomposição de vegetação e de resíduos de origem antropogénica), turvação elevada (deve-se aos sólidos suspensos, como matéria orgânica finamente dividida, microrganismos, plâncton, areias, argilas, etc), desenvolvimento, por vezes excessivo, de algas, bactérias, cistos e vírus patogénicos de grande variedade, sabores e cheiros (devido a todos os factores anteriores) (AdA, 2007c).

No Barlavento Algarvio, a barragem do Funcho, concelho de Silves e freguesia de S. Bartolomeu de Messines, integra o aproveitamento hidráulico Odelouca-Funcho, de forma a captar e transportar a água bruta para a rega e para o abastecimento público desta área. A albufeira do Funcho ocupa uma área de aproximadamente 200 km² e comporta-se como uma massa de água estratificada e ligeiramente alcalina, principalmente no Verão, sem influência de descargas de efluentes industriais. Consoante a profundidade e a época do ano, a temperatura desta água pode variar de 12,7 °C a 25,6 °C (Franco e Duarte, 2000).

2.3 Águas do Algarve, S.A.

A Europa é um dos continentes que melhor aproveitamento faz da água. No Sul de Portugal, principalmente no Algarve, o abastecimento de água é relevante devido à variabilidade pluviométrica anual, isto é, anos de seca associados à irregular distribuição dos recursos disponíveis e à forte sazonalidade populacional, que conduzem a um carácter limitante da água e a uma menor qualidade, interferindo no desenvolvimento da região. Principalmente na época balnear e em alturas festivas (Natal, Passagem de Ano e Páscoa), a actividade turística na região aumenta, tal como as exigências de água tratada com qualidade, independentemente das vicissitudes hidrológicas de cada ano. A qualidade desta região, para os turistas passa sempre pela problemática da água. Este problema já advém da década de setenta, altura em que se

reconheceu que a solução para o problema passaria pelo aproveitamento de águas superficiais, considerando-se, para o efeito, a bacia do rio Arade complementada pela bacia da ribeira de Odelouca, no Barlavento Algarvio (Barreiros e Andrade, 2003).

No Barlavento Algarvio, o abastecimento de água é essencialmente feito através de recursos superficiais, a partir das albufeiras do Funcho e Bravura, manifestamente insuficiente para as necessidades. Neste âmbito, existe uma grande falha a nível do armazenamento superficial disponível, pelo que o sistema aquífero Querença-Silves é uma fonte suplementar de água para abastecimento público, pela sua capacidade de armazenamento. Para suprir as necessidades de água de abastecimento às populações, nomeadamente em períodos de seca, recorre-se a este sistema (Lopes *et al.*, 2005).

A barragem de Odelouca, com início de exploração previsto para 2010, resolverá o problema do abastecimento público. A empresa Águas do Algarve, até lá, tem um protocolo com o Instituto de Hidráulica e Engenharia Rural e Ambiente (IHERA) que permite explorar temporariamente os recursos do aquífero de Querença-Silves, tendo iniciado, em Maio de 2004, a captação de água subterrânea a partir desse sistema aquífero, tratando assim, na ETA de Alcantarilha, água de origens diferentes, superficial e subterrânea. No futuro, com esta barragem em funcionamento, caminhar-se-á para uma gestão conjunta dos recursos subterrâneos e superficiais de forma integrada.

A empresa AdA é responsável pelo abastecimento público de água à quase totalidade do Algarve, existindo quatro ETA's nesta região. A Barlavento estão localizadas as ETA's de Alcantarilha e de Fontainhas, e a Sotavento, as ETA's de Tavira e de Beliche.

A ETA de Alcantarilha, tem maior capacidade de tratamento, 259000m³/dia, correspondendo a um caudal de 3m³/s, o que equivale servir uma população de 620000 habitantes. Esta ETA é constituída por três linhas de tratamento em paralelo, com 1m³/s cada. A ETA das Fontainhas tem capacidade para 26000m³/dia, e auxilia o fornecimento de água aos municípios de Lagos, Vila do Bispo e Aljezur. A água da ETA de Alcantarilha tem origens subterrâneas e de superfície, da barragem do Funcho, e futuramente da barragem de Odelouca, enquanto que a água da ETA das Fontainhas tem origem na barragem da Bravura.

A ETA de Alcantarilha e de Fontainhas distribuem em alta (entrega a entidades gestoras na distribuição ao consumidor final - os municípios), água tratada aos municípios de Albufeira, Aljezur, Lagoa, Lagos, Monchique, Portimão, Loulé, Silves e Vila do Bispo.

A área do Sotavento (Alcoutim, Castro Marim, Faro, Loulé, Olhão, São Brás de Alportel, Tavira e Vila Real de Santo António) é abastecida pelas albufeiras de Odeleite e Beliche, as quais alimentam as ETA's de Tavira e do Beliche, sendo que a primeira tem capacidade máxima diária de água tratada de 190000m³ (repartida por duas fases de 95000 m³ cada) o que equivale ao abastecimento de uma população de 530000 habitantes. A segunda, tem capacidade máxima diária de produção de 12960m³ (AdA, 2007c).

O mapa do sistema multimunicipal de tratamento e abastecimento de água ao Barlavento e ao Sotavento Algarvios está em anexo I.

2.3.1 ETA de Alcantarilha e Processo de Tratamento

A ETA de Alcantarilha, em exploração desde 2000, é a Estação de Tratamento de Água, no Algarve, com maior capacidade no que respeita ao tratamento e abastecimento de água (259000 m³/dia). Esta ETA está situada no concelho de Silves, mais especificamente na localidade de Alcantarilha – Gare, a 12km da Barragem do Funcho. Prevê-se que em 2025 sirva uma população de 620000 habitantes.



Figura 2 – ETA de Alcantarilha coberta (AdA, 2007c)

A sazonalidade, como referido, é um factor importante que deve ser considerado nesta região, desta forma a ETA é constituída por três linhas de tratamento em paralelo, que dependendo do caudal de água a ser tratado funcionam em simultâneo ou não.

Em caso de necessidade, o abastecimento ao Barlavento pode ser reforçado a partir do Sotavento, através de uma Estação Elevatória Reversível.

A água superficial é captada a partir da albufeira do Funcho, que no futuro deverá interligar-se com a albufeira de Odelouca, através do túnel Odelouca-Funcho.

A adução de água à estação ocorre graviticamente através de uma conduta de 2,5m de diâmetro que vem desde a albufeira até à ETA, num total de 12km. A partir daqui, inicia-se todo o processo de tratamento dessa água (Águas do Algarve, 2007a).

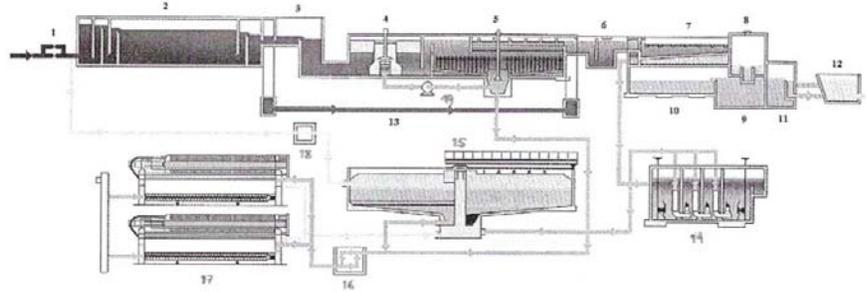


Figura 3 – Perfil hidráulico da ETA de Alcantarilha (in Águas do Algarve, 2007)

Legenda:

- 1 – Câmara de válvulas
- 2 – Câmaras de contacto
- 3 – Distribuidores de caudais
- 4 – Câmaras de floculação
- 5 – Decantadores/ Espessadores
- 6 – Câmaras de coagulação
- 7 – Filtros rápidos de areia
- 8 – Galeria de filtros
- 9 – Cisterna de água de lavagem de filtros
- 10 – Cisterna de água tratada
- 11 – Estação elevatória de água tratada
- 12 – Reservatório de regularização de descargas de emergência
- 13 – “By-pass” à floculação/ decantação (filtração directa)
- 14 – Cisterna de água da lavagem dos filtros
- 15 – Decantador circular
- 16 – Tanque geral de lamas
- 17 – Filtros prensa
- 18 - Tanque de água recuperada
- 19 – Recirculação de lamas

2.3.1.1 Linha de tratamento de água

O fluxograma do Processo de Tratamento de Água na ETA de Alcantarilha apresenta-se em anexo II e descreve-se de seguida:

- 1) Chegada da água bruta

A água tratada pode ser captada na barragem do Funcho, nas captações subterrâneas de Vale da Vila (sistema aquífero de Querença-Silves) ou na ribeira de Odelouca (Águas do Algarve, 2007b).

Antes da chegada da água à estação há um medidor de caudal, que pertence ao INAG (Instituto da Água), que mede a quantidade de água que entra na ETA, ao longo do tempo (caudal).

A água proveniente da barragem do Funcho ou da ribeira de Odelouca chega à estação através de uma conduta de aproximadamente 12km que por sua vez deriva para a conduta de chegada à ETA onde existem duas válvulas paralelas que funcionam alternativamente uma à outra. Estas válvulas e o respectivo autómato permitem a regulação do caudal de entrada com base no caudal registado no medidor referido. No caso de a água ter origem nas captações subterrâneas de Vale da Vila, a adução ocorre através de bombagem para uma tubagem que liga ao adutor de entrada, o qual tem uma válvula. Neste caso, o caudal de entrada é regulado através da alteração dos caudais de exploração dos furos (Águas do Algarve, 2007b).

2) Pré-oxidação

Nesta ETA a pré-oxidação é realizada com ozono. Uma vez que este agente oxidante é perigoso, não pode ser facilmente transportado, sendo produzido no local, a partir de oxigénio líquido, que existe em reservatórios. O ozono em excesso é eliminado num destruidor térmico. Alternativamente, pode usar-se cloro para a pré-oxidação, em situações de emergência.

A água bruta entra em contacto com o ozono que é introduzido, através de difusores de fundo, em duas câmaras de contacto. O processo de pré-oxidação termina e inicia-se o processo de coagulação química (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

O fluxograma da Pré-oxidação da ETA de Alcantarilha encontra-se em anexo III.

3) Coagulação

O processo de coagulação química tem o intuito de destabilizar as partículas coloidais em suspensão de forma a anular as forças repulsivas entre elas. Para tal, adiciona-se à água um agente coagulante, o polihidroxíclorosulfato de alumínio (WAC AB, altamente básico). Este processo efectua-se injectando este coagulante nas câmaras de mistura rápida (CMR), de forma a promover uma mistura homogénea. Também nestas câmaras é adicionado carvão activado em pó, que elimina substâncias indesejadas por adsorção,

e no caso de se detectar a presença de ferro e/ou manganês na água bruta adiciona-se permanganato de potássio para auxiliar a oxidação destes compostos (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

4) Floculação

A etapa seguinte é a floculação, na qual ocorre uma mistura lenta que permite a formação de flocos de maiores dimensões de forma a separá-los da fase líquida. Este processo ocorre em câmaras de floculação (CF), onde se adiciona um polielectrólito aniónico, que facilita a floculação permitindo reduzir a quantidade de coagulante (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

5) Decantação

O processo seguinte é a decantação, que ocorre em decantadores lamelares que funcionam também como espessadores de lamas, uma vez que têm maior profundidade que os convencionais. As caleiras recolhem a água clarificada à superfície, enquanto a ponte raspadora remove as lamas da zona inferior do decantador, estas, posteriormente são acondicionadas num tanque geral de lamas (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

6) Filtração

A água clarificada ainda apresenta partículas e microrganismos (m.o.), pelo que se tem de proceder a uma operação de filtração. A filtração rápida consiste na passagem da água proveniente do processo anterior através de um meio poroso, os filtros rápidos de areia, que retêm os sólidos presentes na água que os atravessa. Estes filtros devem ser lavados frequentemente através da passagem de água e de ar em contra-corrente. Nesta ETA existem duas baterias de sete filtros cada, que funcionam graviticamente.

Também a água de lavagem dos filtros é aproveitada, sendo encaminhada para a cisterna de água da lavagem dos mesmos e daí para dois decantadores circulares.

A redução dos custos de exploração é possível quando a turvação da água bruta é baixa, neste caso faz-se uma filtração directa, ou seja, um “by-pass” à floculação/decantação e a água ozonizada segue directamente para a câmara de coagulação a montante dos filtros rápidos de areia, por um processo denominado coagulação directa sobre filtros (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

7) Ajuste de pH

O pH é medido ao longo de todo o processo, e no caso do pH final da água tratada não corresponder ao pretendido (próximo de 7), pode ser corrigido, através da adição de cal, minimizando o carácter corrosivo/ incrustante, possibilitando o equilíbrio da água (Águas do Algarve, 2007a).

8) Desinfecção

É a fase final do tratamento, pelo que pressupõe a destruição e inactivação de microrganismos patogénicos que ainda possam existir na água, permitindo também uma desinfecção duradoura ao longo do sistema de adução e distribuição até aos municípios e ao consumidor final. A desinfecção realiza-se com cloro, também adicionado no canal de água filtrada.

O cloro para a desinfecção final injecta-se no canal geral de água filtrada e daí a água segue até à cisterna de água filtrada. Através de um analisador em linha mede-se o teor de cloro residual, e dependendo do teor desejado, doseia-se o cloro (Águas do Algarve, 2007b).

9) Água tratada

O sistema de doseamento é automático e funciona em função do caudal de água a tratar e do teor de cloro residual que a água tratada contém. Este sistema é constituído por clorómetros e analisadores (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

2.3.1.2 Linha de tratamento de lamas

As lamas resultantes do tratamento da água, provenientes das purgas dos decantadores lamelares/espessadores e dos decantadores circulares (resultantes da separação sólido-líquido da água de lavagem dos filtros, do filtrado dos filtros prensa e da água de lavagem dos filtros prensa) são encaminhadas para o tanque geral de lamas, seguidamente para duas cubas de estabilização de lamas onde se adiciona cal para o condicionamento das lamas, e por fim, para os filtros prensa onde são desidratadas. Estas lamas são armazenadas para posteriormente serem valorizadas (Cimpor) (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

A água recuperada dos decantadores circulares reintroduz-se no início do processo de tratamento, ou seja, antes da pré-oxidação (Oliveira, 2006).

A água tratada armazena-se em cisternas com capacidade total para 11700m³ e é posteriormente elevada para dois adutores do sistema: Oriental e Ocidental (Águas do Algarve, 2007a).

2.3.1.3 Sistema de Supervisão/Telegestão

O sistema supervisão/ telegestão funciona autonomamente em tempo real, controlando o processo de tratamento e todo o sistema de distribuição de água aos municípios. A telegestão consiste num sistema de comunicações privativo, com base em cabos de fibra óptica. Este sistema encontra-se numa sala de comando no edifício de exploração da ETA e, a partir daí todas as funções de comando e vigilância são controladas. Ao longo do processo de tratamento, do sistema adutor e nos pontos de entrega, o sistema supervisão/telegestão determina, em tempo real, alguns parâmetros de qualidade (Águas do Algarve, 2007a, Oliveira, 2006).

Esta ETA é uma estação coberta porque o Algarve é uma região que ao longo de todo o ano tem horas elevadas de insolação. Se as câmaras de floculação, os decantadores/ espessadores e os filtros não estivessem cobertos poderia ocorrer o crescimento de algas, como cianobactérias produtoras de toxinas, o que conduziria ao retardamento do processo de tratamento (Oliveira, 2006).

Ao longo do dia, nas diferentes etapas do processo de tratamento são efectuadas várias amostragens que são analisadas em duas unidades laboratoriais acreditadas, pertencentes à AdA. Assim sendo, a água tratada é submetida a um rigoroso controle de qualidade de acordo com o *Decreto –Lei n.º 243/01 de 5 de Setembro* (Oliveira, 2006).

2.4 Bromato

O bromato (BrO₃⁻) é um anião inorgânico, estável e solúvel na água, sem cor nem sabor, de volatilidade muito reduzida, que não ocorre naturalmente nas origens de água, resultando da oxidação dos brometos nela presentes.

O ião estudado tem sido considerado um potencial agente cancerígeno, mesmo a níveis de poucos µg/L, classificando-se como pertencente ao grupo que engloba os agentes possivelmente cancerígenos para os humanos.

A contaminação com bromato está normalmente associada à formação de sub-produtos (DBP) da desinfecção, durante o tratamento de ozonização da água contendo brometo. O brometo (Br^-) não é regulado e encontra-se naturalmente na maioria dos sistemas de água (Butler *et al.*, 2005).

2.4.1 Problemática do Bromato

O bromato tem causado a formação de células tumorais renais em ratinhos de laboratório que foram alimentados com uma solução aquosa contendo bromato (Kurokawa *et al.*, 1986). Desde então, o bromato é conhecido como cancerígeno para os animais.

Apesar disso, até aos dias de hoje, não existem evidências de risco para a saúde humana, de água para consumo que contenha bromato. Este risco pode ainda não ser conhecido devido ao facto de não ser imediato. No entanto, o bromato é classificado pela “International Agency for Research on Cancer” (IARC), uma parte da Organização Mundial de Saúde (OMS), como pertencente ao Grupo 2B, o que significa, possivelmente cancerígeno para os humanos. Esta classificação levou as autoridades, da União Europeia (UE) e dos Estados Unidos da América (EUA), a implementar um nível máximo de bromato na água para consumo humano. A Directiva da União Europeia 98/83/EC, adoptada em Novembro de 1998, especifica uma concentração máxima de bromato de $25\mu\text{g/L}$ em 2003 e $10\mu\text{g/L}$ em 2008. Então, todas as águas para consumo humano que contenham concentrações de bromato superiores a $10\mu\text{g/L}$ terão de ver reduzidas tais concentrações para valores iguais ou inferiores a este.

2.4.1.1 Toxicidade do bromato

Em estudos relativos à toxicidade do bromato, têm-se notado evidências de indução de tumores em ratinhos, com uma dose de 0,38 - 2,10 mg/kg por dia para 100 semanas, estimando-se que resulte num aumento de 10% de risco de cancro. Uma concentração correspondente em humanos é limitada a casos de intoxicação aguda acidental, os sintomas incluem irritação gastrointestinal severa, depressão do sistema nervoso central, insuficiência renal, termura muscular, paralização dos nervos sensoriais e motores, colapso e até morte. Para além disto, são fortemente depressivos cerebro-espinais, sendo eliminados lentamente em cada secreção do corpo. Quando ingerido, o bromato pode

ser rapidamente adsorvido pelo tracto gastrointestinal e reduzido a brometo nos tecidos do corpo e possivelmente também a ácido hidrobromico no estômago. Os iões brometo e bromato, em quantidades elevadas e cumulativos no organismo, podem ainda reduzir a acção cardíaca e respiratória, diminuir a acção das células cerebrais induzindo sonolência, diminuir a sensibilidade dos nervos periféricos e causar um característico bafo fétido. O resultado global destas acções denomina-se bromismo.

Outros estudos revelam, no entanto, que o bromato é surpreendentemente estável no corpo humano. A excreção de bromato ingerido ocorre maioritariamente pela urina como bromato e brometo.

A “United States Environmental Protection Agency” (USEPA) previu um risco potencial para um adulto de 70kg e que beba 2L de água por dia com uma concentração de bromato de 5µg/L. O risco de vida foi calculado como sendo 10^{-4} , o que significa que uma pessoa em cada 10000 poderá desenvolver cancro devido à ingestão de bromato (USEPA, 1998).

2.4.2 Características ambientais

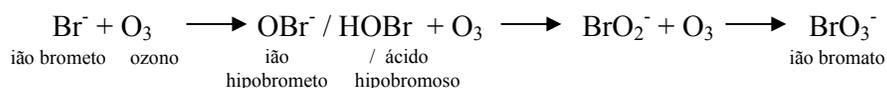
O ião bromato existe como um diverso número de sais, os mais importantes industrialmente são o bromato de potássio ($KBrO_3$) e o bromato de sódio ($NaBrO_3$). Ambos são sólidos brancos e cristalinos que se dissolvem imediatamente na água. Quando em solução, o bromato é altamente estável à temperatura ambiente, não se volatiliza e não é removido por ebulição (Butler *et al.*, 2005).

2.4.3 Formação de bromato

O ião bromato forma-se a partir da reacção de brometo com o carbonato de sódio ou como resultado da desinfecção com ozono. A quantidade de bromato formada é função de factores como a concentração de brometos, o pH, a temperatura, a alcalinidade, o ozono residual e a presença de amónia e de carbono orgânico dissolvido na água. O aumento do tempo de contacto ou da dose de ozono também favorecem a formação deste composto.

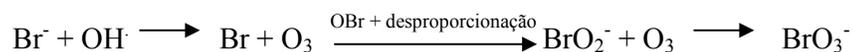
O bromato forma-se a partir do seguinte mecanismo:

Reacção 1



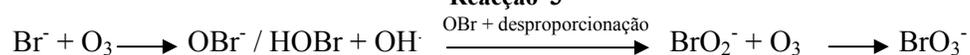
Via Directa

Reacção 2



Via Indirecta/Directa

Reacção 3



Via Directa/Indirecta

No entanto, existem vários mecanismos documentados na literatura, que procuram demonstrar a forma como os iões brometo são oxidados a iões bromato pela acção do ozono. Segundo von Gunten e Hoigné (1992 e 1994), em estudos mecanísticos realizados em amostras de águas simuladas, ‘não naturais’, demonstraram que na presença de um captador orgânico para os radicais OH, a formação do bromato pode ser predicta com exactidão através de uma oxidação directa, mesmo em águas contendo amónia (Gonçalves, *et al*, 2003):

Reacção 4



Reacção 5



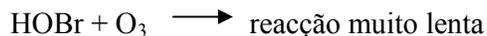
Reacção 6



Reacção 7



Reacção 8



Na ausência destes captos, as reacções radicalares do OH contribuem significativamente para a formação de bromato por oxidação indirecta. O ião bromato pode, então, formar-se tanto por acção directa do ozono molecular, como por acção do radical hidroxilo sobre o ião brometo (AdA, 2007c).

A formação de bromato é mais favorável em águas de zonas costeiras, como é o caso de Portugal, dado que estas têm um teor em brometos mais elevado.

A remoção de brometos da água bruta é extremamente difícil, assim como a remoção dos bromato que se formam a partir dos primeiros.

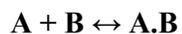
A Directiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água para consumo humano, inclui, pela primeira vez, a determinação do bromato no controlo de inspecção. Devido à toxicidade dos bromato, o referido diploma estabelece o valor paramétrico de 10µg/L na água para consumo humano, de forma a assegurar a protecção da saúde humana.

2.5 Adsorção

A **adsorção** é a habilidade que moléculas contidas no fluido têm para aderir sobre a superfície de um sólido, separando-as desse fluido (Butler *et al.*, 2005). A adsorção não é mais do que um fenómeno físico-químico onde o componente na fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados **adsorvatos**, enquanto a fase sólida onde o adsorvato fica retido é chamada de **adsorvente**. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996). A migração desses componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Normalmente, o adsorvente é composto de partículas que são

empacotadas num leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até não existir mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos com partículas porosas (Borba, 2006).

Letterman (1999) representou a adsorção de moléculas como uma reacção química:



Reacção 9

onde **A** é o adsorvato, **B** é o adsorvente e **A.B** é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente através de diversos tipos de forças químicas, tais como, ligações de hidrogénio, interacções dipolo-dipolo e forças de London ou Van der Walls.

Quando as moléculas de adsorvato, presentes na fase fluida, atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Walls que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende directamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Homem, 2001).

O processo de adsorção pode ser de dois tipos: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. No entanto, em certas ocasiões os dois podem ocorrer simultaneamente (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).

A **adsorção física** ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atracção, chamadas forças de Van der Walls, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interacções têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiosorção corresponde a uma interacção de natureza puramente electrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atracção entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração das orbitais atómicas ou moleculares das

espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (Droguett, 1983).

Entretanto, a **quimiosorção**, corresponde a uma interacção do tipo químico, na qual os electrões de ligação entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo idêntico a uma reacção química. No entanto, nem sempre a alteração electrónica é completa no sentido das ligações químicas comuns, covalentes ou iónicas; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (Droguett, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com excepção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e reversível (PUC, 2008).

Quadro 3 – Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção (adaptado de PUC, 2008)

	Quimiosorção	Fisiosorção
Tipo de Forças	Forças comparáveis a ligações químicas	Forças de Van der Waals
- ΔH_{ad} (Calor de adsorção)	~40 – 1000 kJ/mol	~40 – 10 kJ/mol
Cinética de Activação	Pode ser activado. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de electrões, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente	Não activado. Não há transferência de electrões embora possa haver polarização do adsorvato
Número de Camadas	Monocamada	Multicamada
Reactividade química	Pode causar mudanças na reactividade no adsorvato	Pequenas mudanças

A adsorvidade de um composto depende de determinados parâmetros e consegue-se um aumento desta através do aumento do peso molecular, do grande número de grupos funcionais, tais como, ligações duplas ou compostos halogenados, e do aumento da polaridade da molécula (relativo às nuvens de electrões da molécula) (Chemviron Carbon, 2008).

A quantidade de substâncias adsorvidas e a velocidade de adsorção são factores-chave no processo de adsorção. Estes dependem da superfície exposta às partículas a adsorver, da concentração destas partículas ou contaminante, da temperatura e do pH do líquido.

A força com a qual a substância adsorvida adere ao adsorvente (função inversa da solubilidade) é designada intensidade de adsorção. Entretanto, a quantidade máxima de produto que o adsorvente pode fixar para determinadas condições de temperatura,

concentração, pH, entre outras, designa-se capacidade de adsorção e é expressa em gramas de substância adsorvida por grama de adsorvente (Anónimo, 2003).

2.6 Carvão Activado

O carvão activado é utilizado no tratamento da água há cerca de 2000 anos. No entanto, só começou a ser comercializado no início do século XX e só estava disponível na forma de pó. Inicialmente, o carvão activado utilizava-se maioritariamente para descolorar o açúcar e posteriormente, a partir de 1930, para remover odor e paladar no tratamento da água (Carbochem, 2007).

2.6.1 Porosidade do Carvão Activado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão activado (CA). O carvão activado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área do tratamento de águas é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (Letterman, 1999).

Os carvões activados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, e sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez activado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade.

O exemplo mais comum relativo à área interna dos poros de um carvão activado é que quatro gramas deste possuem uma área aproximada à de um campo de futebol.

A figura 5 ilustra o interior de um grão de carvão activado, o qual apresenta uma infinidade de poros de diferentes dimensões, assim como a classificação dos poros segundo o seu raio.

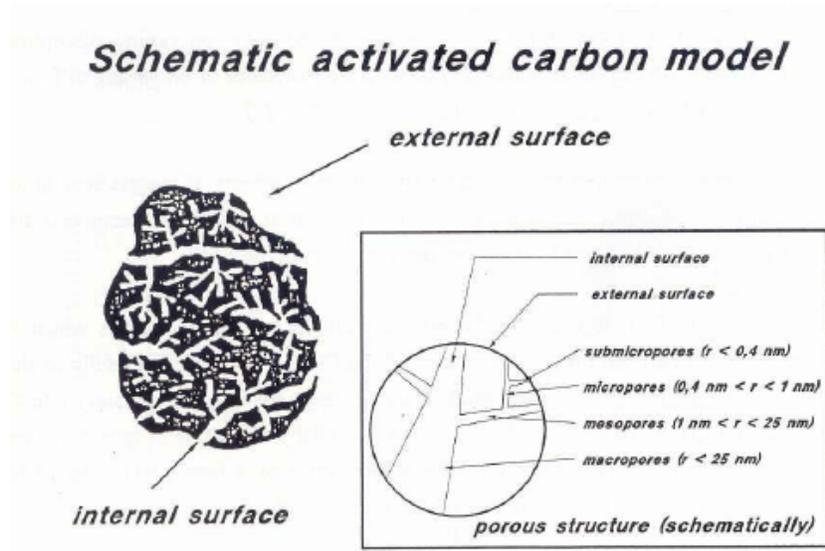


Figura 4 – Modelo simplificado de um grão de carvão activado (Henning e Degel, 1990)

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em 1982, figura 6, os poros podem ser classificados em função do diâmetro, ou seja, macroporos têm um diâmetro superior a 50nm, os mesoporos entre 2 e 50nm, os microporos secundários entre 0,8 e 2nm e os microporos primários têm diâmetro inferior a 0,8nm.

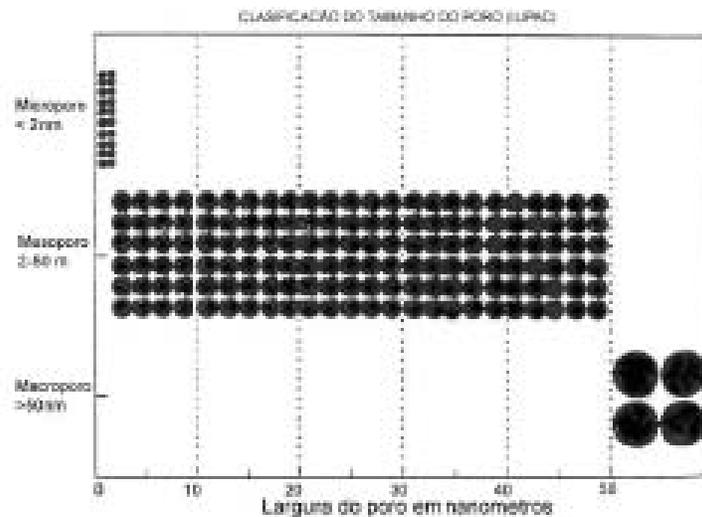


Figura 5 – Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (adaptado de PUC, 2008)

A porosidade do carvão activado encontra-se ilustrada na figura 6.

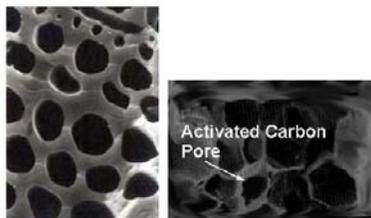


Figura 6 – Imagens da porosidade do Carvão Activado (Henning e Degel, 1990)

A característica incomparável do carvão, tal como referido, é a elevada superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tem lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na selectividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (PUC, 2008).

Em princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (AP) pode ser transformado em CA, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleos. Actualmente, são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliveira, cereja, damasco, pêsego, azeitonas e ossos de animais (Claudino, 2003).

A pequena dimensão dos poros e o seu número elevado no carvão activado, produzem uma grande superfície interna, da ordem de 800 a 2000 m² por grama de carvão, segundo a capacidade deste. No tratamento da água o carvão só tem uma superfície de 900 a 1100 m²/g.

O carvão activado pode ser comercializado em três formas: Carvão Activado Granular (CAG), Carvão Activado em Pó (CAP) e Carvão Activado Prensado. No entanto, o primeiro e o segundo tipos de CA são os mais usuais e encontram-se representados na figura 7.



Figura 7 – À esquerda, Carvão Activado Granular (CAG), e à direita, Carvão Activado em Pó (CAP) (Majego, 2008)

Com o uso de carvão activado em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto que o carvão activado granular (CAG) é utilizado em colunas (filtros), após a filtração em ETA's (Estações de Tratamento de Água) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna.

O CAG é constituído por partículas de forma irregular, com tamanho compreendido entre 0,2 e 5mm. Este tipo de carvão é usado tanto em aplicações na fase líquida como na fase gasosa.

O CAP é um carvão em pó com um tamanho predominantemente menor que 0,18mm. Este é maioritariamente usado em aplicações na fase líquida e para tratamento de gás combustível.

Por fim, o Carvão Activado Prensado apresenta uma forma prensada e cilíndrica, com diâmetro de 0,8 a 5mm. Este é maioritariamente usado em aplicações na fase gasosa devido à sua baixa queda de pressão, à alta resistência mecânica e ao baixo conteúdo de poeira (Chemviron Carbon, 2008).

2.6.2 Produção de Carvão Activado

O carvão activado poderia ser fabricado através de qualquer matéria-prima carbonácea, no entanto, nem todas são economicamente viáveis. Estes podem ter três origens: vegetal (madeiras de pinheiros, acácias e cascas de coco), mineral (hulha e antracite) e animal (ossos de animais) (Mucciacito, 2006).

Os processos de activação de carvão activado são comumente definidos em físicos e químicos. Nos processos físicos de activação, o material carbonáceo é submetido a uma carbonização, na qual a humidade e os materiais voláteis são removidos através do aumento da temperatura sob condições atmosféricas controladas. Segue-se a etapa de activação, na qual os agentes activantes (ar, vapor ou gás carbónico) são injectados no material, à temperatura de 800 a 1000°C. Nesta fase ocorrem reacções e uma mistura de gases, composta principalmente de monóxido de carbono, e o hidrogénio liberta-se. Os gases produzidos são consequência da reacção do agente activante com o material carbonáceo e o consumo do carvão resultante produz a estrutura porosa. Após este

processo o carvão activado é submetido a uma série de etapas sequenciais: arrefecimento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem, polimento, separação granulométrica e embalagem (Mucciaccito, 2006).

No processo químico de activação, o material a activar é colocado em contacto com um agente activante químico, como o ácido fosfórico ou o cloreto de zinco. A mistura é submetida ao aquecimento sob condições controladas para ocorrer a activação. O agente activante remove-se posteriormente pela lavagem do material (Mucciaccito, 2006).

2.6.3 Características adsortivas do carvão

As propriedades texturais dos carvões activados fundamentam-se em duas características importantes: o tamanho do poro e a área superficial.

A interacção adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O carácter não polar da superfície no carvão activado é factor preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo, oxidação), desde que este produza um incremento na interacção superfície- adsorvato (Ying e Guozhong, 2007).

As propriedades do carvão activado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes na sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre a sua superfície.

O mecanismo que torna as superfícies do carvão ácidas ou básicas consiste na reacção do oxigénio com o carbono formando-se um complexo fisico-químico, C_xO_y , de composição variável, de acordo com a temperatura à qual o carvão é exposto ao oxigénio. A decomposição deste complexo origina uma mistura de CO e CO₂ (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).

A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contacto com o carvão a temperaturas que rondam os 300 a 400°C, esta superfície caracteriza o carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte a temperaturas acima de 700°C, esta superfície caracteriza o carvão-H. A superfície

básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado Pirano, conforme o ilustrado na figura 8 (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).

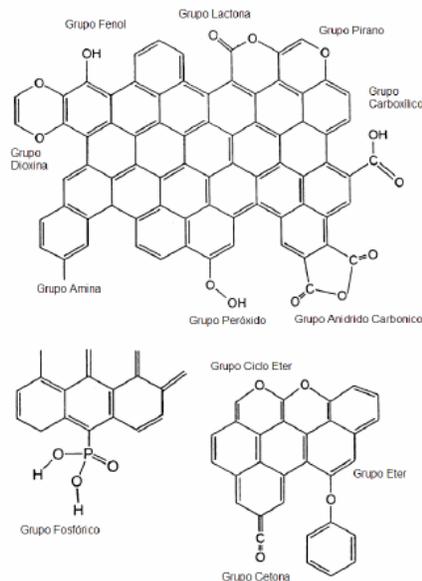


Figura 8 – Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado (adaptado de PUC, 2008)

O carvão ativado é considerado um trocador iónico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela activação química. A superfície do carvão tem tanto cargas negativas (aniónicas) como cargas positivas (catiónicas) para atrair iões livres em solução ou suspensão. O tratamento do carvão com uma base incrementa a capacidade do carvão para a troca com aniões, e a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiónico (Jankowska *et al.*, 1991).

Segundo Chingombe *et al* (2005), o comportamento electrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio que os carvões ativados têm carácter anfotérico, devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e à presença do electrão π , é sempre importante avaliar seu ponto isoeléctrico (PIE).

O ponto isoeléctrico (PIE) pode ser estabelecido através do Potencial Zeta. Esta medida determina o carácter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoeléctrico indica as características catiónicas ou aniónicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da actividade dos iões hidrogénio para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento (ou de corte) é nula. É obtido pela medida do

potencial Zeta na presença de um electrólito indiferente. Considerando um sistema em que iões H^+ e OH^- sejam os iões determinantes do potencial, o ponto isoeléctrico (PIE) é aquele para o qual o potencial zeta é zero (Menendez e Fuertes, 1995).

2.6.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas, figura 9:

1. **Transporte no seio da solução**, envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
2. **Transporte por difusão através da camada limite**, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até à entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. **Transporte através dos poros**, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. **Adsorção**, ligação do adsorvato a um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iónica, precipitação, complexação.

A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas:

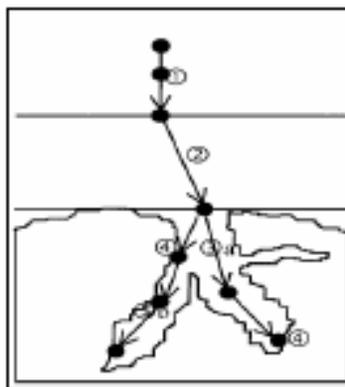


Figura 9 – As quatro etapas da adsorção (adaptado de PUC, 2008)

A cinética da adsorção é importante já que controla a eficiência do processo. Existem diferentes modelos aos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em

relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

2.6.4 Características de um CAP adequado à remoção de bromato da água tratada

O carvão activado é avaliado pelas suas propriedades físicas e por testes empíricos da sua capacidade de adsorção. Os parâmetros que normalmente se utilizam na sua caracterização são os seguintes:

- a) Teor de cinzas, as cinzas são dependentes do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação. Compreende o resíduo após a ignição da substância, sob condições específicas;
- b) Humidade ou perda por secagem, é o resultado da redução do peso quando a substância é aquecida, sob condições específicas;
- c) pH, depende da matéria-prima e do processo de fabricação. É obtido pela análise do extracto aquoso;
- d) Granulometria, é uma forma de expressar o tamanho dos grãos do carvão activado. Deve possuir tamanho de partícula que permita o melhor desempenho de adsorção e, ao mesmo tempo boas condições de filtração. Nos CAP's normalmente é expresso como percentual em peso passante, por uma malha pré-determinada (com malha 325 ou 400 ASTM);
- e) Número de dureza, referente à resistência mecânica, isto é, à decomposição das partículas medidas por testes específicos. É uma forma de avaliar a resistência do carvão quando submetido ao desgaste por atrito com bolas de aço, sob agitação num aparelho denominado Ro-Tap. Permite comparar lotes de carvões activados entre si, e admite-se que o maior valor de dureza expressa um material mais resistente sob aquelas condições a que foram submetidas;
- f) Densidade, é a relação de massa por unidade de volume de carvão activado, incluindo o seu volume de poros e espaços interpartículas;
- g) Número de Iodo, é definido como as miligramas de iodo de uma solução aquosa, adsorvidas por 1 grama de carvão activado, sob condições específicas determinadas pelo método. Fornece um índice de porosidade relativo a pequenos poros;

h) Eficiência relativa ao Melaço, é a avaliação da capacidade adsorptiva de um adsorvente, baseada na comparação dos desempenhos com o adsorvente de referência num teste definido. É um índice de descoloração medido em relação a uma solução de melaço e expressa-se em percentual de descoloramento relativo a um carbono padrão. Refere-se à habilidade do carvão adsorver moléculas de maior tamanho;

i) Índice de Fenol, define-se como a quantidade em gramas de carvão activado necessária para reduzir a concentração de fenol, em solução de 200 para 20 ppm. É um parâmetro utilizado para avaliar a remoção de gosto e cheiro de águas. Quanto menor o índice de fenol, menor será a necessidade de carvão activado;

j) Número de Azul de Metileno, indica a capacidade de adsorção do carvão activado em relação às moléculas de tamanho semelhante às do azul de metileno;

k) Área superficial, é a área superficial total do carvão activado, calculada pela equação B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller), pelos dados de adsorção e dessorção de nitrogénio, sob condições específicas. É expressa, comumente, em m^2/g CA;

l) Volume de poros, é o volume de poros na unidade de peso do adsorvente. Pode ser obtido através da adsorção de mercúrio nos poros sob alta pressão. É expresso, comumente, em cm^3/g CA;

A capacidade de adsorção é classificada como a quantidade de um determinado componente adsorvido de um fluido. Pode ser medida através de testes com o fluido a purificar, obtendo-se curvas de adsorção para aquelas condições específicas.

Normalmente a classificação do carvão activado está relacionada com o diâmetro médio e quantidade de poros e é feita através de três tipos de testes, são eles: adsorção de iodo (mede micro poros); adsorção de azul de metileno (mede meso poros); e adsorção de melaço (mede macro poros).

Os CAP's podem apresentar características ligeiramente diferentes consoante o contaminante que se pretende adsorver. No corrente estudo, pretende-se encontrar um tipo de CAP que seja eficaz na remoção de bromato da água ozonizada. Após alguma pesquisa sugere-se que o CAP adequado à remoção de bromato tenha características próximas das apresentadas no quadro 4.

Quadro 4 – Características do CAP ideal para remover bromato da água tratada

Características do CAP ^(*)		Justificação
Material (origem)	Torbanite (mineral) ou Casca de coco (vegetal)	carvão animal– menor poder adsorvente que o carvão vegetal carvão vegetal– menor potencial energético e menor teor em cinzas que o carvão mineral
Tamanho médio das partículas	(< 200 US Mesh = 74µm → > 90%)	Tamanho que permite melhor desempenho de adsorção de bromato
Área de superfície (m ² /g)	> 1050	Deve ser tão elevada quanto possível para este tipo de carvão, para poder adsorver em toda essa área
Nº Iodo (mg/g)	> 1000	Medida do índice relativo a pequenos poros (adequadas à adsorção de bromato); quanto maior mais elevada a qualidade do carvão (continuação)
Dureza (%.min)	> 90 %	Deve ser suficientemente resistente à passagem de água
Densidade Aparente (g/mL)	0,40 – 0,50	A densidade aparente de um CAP ronda os 0,3-0,6 (a densidade aparente de um CAG vai até os 0,9)
Cinzas (%)	< 3%	O resíduo após a ignição da substância deve ser mínimo (carvão vegetal tem menor percentagem de cinzas)
pH _{pzc}	7 – 8	O pH no ponto isoeléctrico deve ser mais alcalino (> 7) uma vez que se pretende a troca de aniões (o anião bromato)
Grupos ácidos (m _{eq} /g C)	0,18	Tratamento do carvão com ácido incrementa a capacidade para trocar catiões (o valor deve ser baixo porque o bromato é um anião)
Grupos básicos (m _{eq} /g C)	0,71	Tratamento do carvão com uma base incrementa a capacidade para trocar aniões (o valor deve ser alto porque o bromato é um anião)

^(*) As características do CAP podem variar segundo o tipo de água a tratar

Siddiqui *et al.* (1996) indicam que a remoção do anião bromato depende, essencialmente, do ponto isoeléctrico e do número de grupos ácidos e básicos da superfície do carvão, isto é, carvões com elevado número de grupos básicos e elevado ponto isoeléctrico apresentam uma maior capacidade de remoção de bromato.

2.6.5 Características da água, necessárias à escolha de um CAP

A escolha do CAP a utilizar no tratamento de uma determinada água depende, significativamente, das características dessa água. Sendo assim, as características da água a considerar são: o pH, a alcalinidade, a turvação, a condutividade, a concentração de brometo e a concentração de bromato (da água ozonizada e da água tratada).

Outros dados importantes a ter em atenção são o tempo de agitação e o tempo de contacto.

2.6.6 Selecção de um Carvão Activado

A selecção do tipo de carvão activado deve considerar determinados factores, nomeadamente, a forma física do carvão, isto é, granular ou em pó.

Para além deste factor também outros são considerados importantes, como sendo a intensidade e capacidade de adsorção do carvão, a sua dureza, permeabilidade, solubilidade, densidade, a possibilidade de existir adsorção competitiva, o caudal de água a tratar, o tempo de contacto entre o carvão e a água a tratar e a temperatura da água (Anónimo, 2003).

A compilação de diversos artigos científicos revelou que a minimização da quantidade de bromato na água pode ser conseguida através de algumas possibilidades, tais como:

- i) Selecção de uma nova origem de água

Uma origem de água deve ser seleccionada, quando possível, em alternativa à existente, com menor teor em brometos.

- ii) Remoção de matéria orgânica e minimização da quantidade de oxidante utilizada

A quantidade de matéria orgânica presente na água deve ser minimizada, uma vez que esta determina a quantidade de oxidante necessária. Podem utilizar-se os seguintes meios: optimização das operações de coagulação e filtração, remoção de matéria orgânica através dum filtro de carvão activado granular (CAG), optimização dos processos de eliminação da matéria orgânica coagulada com recurso a membranas de filtração, remoção física da matéria orgânica (sem coagulação prévia) através da nanofiltração e remoção da matéria orgânica em simultâneo com a dureza carbonatada, por adição de cal hidratada em quantidade suficiente, para elevar o pH até 10.

iii) Optimização do processo de desinfecção

A quantidade de bromato formados pode depender também do desinfectante utilizado na operação de desinfecção e da localização do ponto de aplicação do agente desinfectante. Na desinfecção com ozono, a alteração do ponto de aplicação do ozono para um local a jusante da etapa de remoção de matéria orgânica (por exemplo, após a coagulação) pode contribuir para a diminuição da quantidade de ozono necessária. Também, o fraccionamento da quantidade de ozono utilizada, recorrendo a múltiplos pontos de aplicação, poderá reduzir as relações ozono/COD e ozono/brometos e, conseqüentemente, a formação de bromato e compostos organobromatados.

iv) Diminuição do pH e adição de amónia

A diminuição do pH de 8,2 para 7,5 ou para 6,5, por adição de ácido, reduz a formação de bromato em 30% e 80%, respectivamente (Kirisits *et al*, 2001).

A amónia, durante a ozonização, tem um efeito menor para valores mais baixos de pH. A sua adição reduz a formação de bromato de 60% e 80% a pH 7,5 e 8,5, respectivamente. Um menor tempo de contacto na ozonização, com a simultânea adição de amónia, potencia uma diminuição na formação de bromato e de compostos organobromatados. A adição de amónia em dose inferior a 0,5mg/L de azoto, possibilita uma maior eficiência na minimização da formação de bromato durante a ozonização, sem que haja alteração do potencial de oxidação/desinfecção do ozono (IRAR, 2005).

A osmose inversa constitui actualmente o único processo eficaz para a remoção de bromato mas, para além do elevado custo, tem o inconveniente de remover todos os restantes sais presentes na água (IRAR, 2005).

A remoção de bromato deve ser a última escolha, e se as medidas anteriores não tiverem efeito.

Miller *et al.* (1996) e Siddiqui *et al.* (1996), observaram que à medida que o pH diminuía, a redução de bromato pelo CAG aumentava. Siddiqui *et al.* (1996) atribuíram estes resultados à redução nas cargas da superfície do carvão e à elevada reactividade do bromato a um pH baixo. Tais protões (H^+) são adicionados ao carvão, o número de grupos de carga negativa no carvão diminui, e consegue-se uma interacção electrostática favorável entre o carvão e o bromato. Portanto, a atracção electrostática entre o bromato e o carvão irá depender do pH da solução, assim como do tipo de carvão. Uma

diminuição do pH também irá aumentar a reactividade do bromato. Meijers e Kruithoj (1993), descobriram que a pH 1, o bromato e o brometo reagem instantaneamente para formar bromo livre na ausência de carvão activado.

2.6.6.1 Carvão Activado em Pó

O Carvão Activado em Pó tem partículas de tamanho entre 1-150 micron e é utilizado no tratamento de água para resolver problemas sazonais ou a curto ou médio prazo. A sua principal função é a remoção de paladar, odor e micropoluentes orgânicos, tais como pesticidas. Este tipo de carvão activado, devido à sua versatilidade, pode ser usado na maioria das aplicações em fase líquida, e os equipamentos usados são simples. O CAP aplica-se em processos do tipo contínuo ou descontínuo. São indicados para os seguintes casos: dosagens variadas, variações no processo, dificuldades operacionais para a utilização em colunas ou em situações em que a regeneração não é indicada. Quando se trabalha em tanques o doseamento pode ser feito directamente neste ou através de mistura prévia com líquido e adição por bombeamento conforme as necessidades. Os sistemas de CAP são providos de agitação para manter o pó em suspensão com o líquido a tratar, de forma a ocorrer contacto eficiente e o maior aproveitamento possível do carvão activado. Após a adsorção, o pó é separado do líquido por centrifugação, filtração, decantação ou a combinação destes.

O CAP também pode ser utilizado directamente num filtro, formando uma pré-capa de clarificação. O líquido a ser purificado é bombeado através desta camada filtrante, onde ocorre a adsorção (Mucciacito, 2006).

Para melhor aproveitamento do carvão activado, deve evitar-se a presença de substâncias coloidais, uma vez que estas podem obstruir os poros ou os canais de passagem, reduzindo a eficiência de adsorção (Mucciacito, 2006).

A aplicação do CAP no tratamento de água pode ocorrer em vários locais, sendo os mais comuns os indicados na figura 10.

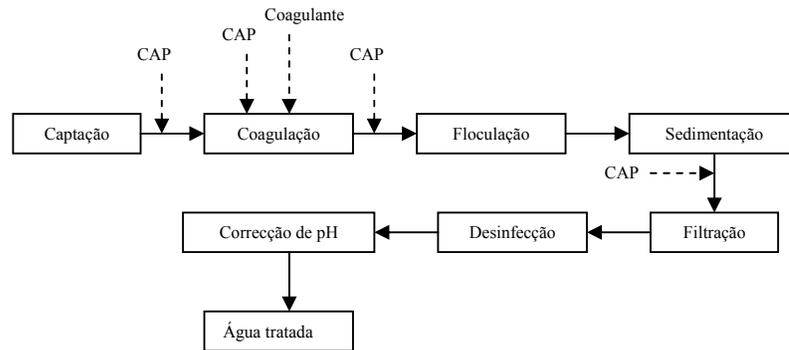


Figura 10 – Esquema de possíveis pontos de aplicação do CAP em ETA's convencionais. Adaptado de Marchetto e Filho (2005)

Existem, evidentemente, vantagens e desvantagens entre cada um deles e a sua definição para uma ETA específica é função da sua concepção, associada à cinética do processo de adsorção. Enquanto, do ponto de vista cinético do processo de adsorção, o melhor local de aplicação do CAP pode ser na captação, de forma a permitir um maior tempo de contacto deste com a fase líquida, é possível que, dependendo das características da água bruta, outros componentes orgânicos, além daqueles causadores de odor e sabor, sejam adsorvidos pelo CAP reduzindo, desta forma, a sua capacidade de adsorção (Filho, 2006).

A aplicação do CAP imediatamente antes da adição do coagulante pode reduzir a cinética do processo de adsorção. No entanto, tal conclusão é, ainda, muito polémica pois outros pesquisadores não têm evidenciado tal influência (Najm *et al.*, 1991).

Segundo, Sontheimer *et al.* (1988), o melhor ponto de aplicação do CAP será após os decantadores e antes do processo de filtração. Isto porque a competição de prováveis compostos orgânicos de origem natural que podem ser adsorvidos no CAP será minimizada através da sua remoção no processo de coagulação por mecanismos de co-precipitação.

No entanto, esta concepção do sistema de dosagem de CAP é viável apenas quando do projecto de novas ETA's uma vez que as já existentes dificilmente teriam condições de garantir um tempo de contacto adequado entre o CAP e a fase líquida, bem como em muitas delas seria inexecutável a construção de um sistema de dosagem de CAP num ponto de aplicação que é, muitas vezes, de difícil acesso a novas tubagens, acessórios e instalações. Além disso, nos casos de unidades de filtração, estas terão de ser muito bem

dimensionadas e operadas de modo a não permitir que as partículas de CAP atravessem o meio filtrante e apareçam na água filtrada.

Uma vez que a adsorção é um processo cinético, ou seja, não há o equilíbrio imediato do adsorvato com o adsorvente, certos pontos de aplicação de CAP podem ser melhores do que outros, em função de determinadas características da água bruta, do adsorvato e do adsorvente (Filho, 2006).

O CAP tem diversas potencialidades como a flexibilidade (a dosagem e o tipo são adaptados às necessidades actuais), o baixo custo de investimento (separação do CAP ocorre em passos de separação de sólidos já em uso), a alta eficiência para compostos específicos e o custo efectivo (Norit, 2007).

2.6.6.2 Carvão Activado Granular

O Carvão Activado Granular (CAG) apresenta partículas de forma irregular, com tamanho compreendido entre 0,2 e 5mm. Este tipo de carvão é usado tanto em aplicações na fase líquida como na fase gasosa.

Nos dias de hoje, na Europa, este carvão activado é o modelo para o tratamento de água para consumo humano de origem superficial e subterrânea. O CAG promove a qualidade da água para consumo por remoção de compostos que originam paladar e odor, de subprodutos como pesticidas, de cor, de trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção, de algas e toxinas e de hidrocarbonetos clorados.

O CAG no tratamento de água para consumo Humano necessita de uma estrutura porosa para permitir a adsorção de grande parte dos compostos orgânicos incluindo micropoluentes específicos e matéria orgânica natural. O CAG pode também possuir uma quantidade considerável de poros transportadores que permitem que as moléculas sejam transportadas até ao local de adsorção. Parâmetros tais como o número de iodo indicam a porosidade total do carvão, mas não podem ser usados para estimar a desempenho nas aplicações de água para consumo. A melhor forma para avaliar o desempenho do CAG é levar a cabo no local um teste piloto, modelando directamente a proposta de fábrica. O carvão activado granular pode ser usado em filtros gravíticos rápidos, em filtros lentos de areia móveis ou fixos.

O CAG na água para consumo humano necessita de alta resistência mecânica para: água em contra-corrente, ar de lavagem, reactivação, movimentação e transporte (Chemviron Carbon, 2008).

2.6.6.3 CAP vs CAG

A escolha entre CAP e CAG é função não somente de factores técnico-económicos, mas também da funcionalidade operacional da ETA, bem como dos aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção. Caso ocorram problemas de odor e sabor praticamente durante o ano todo, do ponto de vista económico, a melhor opção será a utilização do CAG pelo facto deste ser melhor utilizado no processo de adsorção, uma vez que a sua utilização é prolongada (permite várias passagens da água pela coluna) podendo ainda ser regenerado (Najm *et al.*, 1991). No entanto, para ETA's já existentes, pode ser praticamente impossível a sua aplicação por problemas de ordem operacional (inexistência de mão-de-obra qualificada, concepção do sistema de filtração, entre outros), o que, forçosamente, irá fazer com que a aplicação do carvão activado seja na forma de pó (CAP). Por outro lado, uma vez que os problemas de odor e sabor sejam sazonais, a melhor alternativa acabará recaindo no CAP, ainda que sua aplicação e utilização não sejam tão eficientes quanto do CAG. Isto porque muito dificilmente é atingido o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, o que faz com que as dosagens a serem utilizadas tenham de ser maiores do que as calculadas através da utilização de isotérmicas de adsorção. Aliás, a possibilidade de aplicação do CAP no processo de tratamento de água apenas durante os períodos considerados críticos é a grande vantagem deste quando comparado com o CAG.

O CAP tem vantagens na flexibilidade e disponibilidade. O CAG requer estruturas mais complexas e de maior custo inicial de instalação, assim como necessidade periódica de regeneração do carvão activado uma vez esgotada a sua superfície de adsorção (Filho, 2006).

No tratamento com carvão activado, é muito importante o tempo de contacto entre a água e o carvão, pois o carvão (em função das suas características), requer tempos de contacto diferentes para adsorver as substâncias da água.

As vantagens e desvantagens da utilização de CAP e de CAG são as seguintes:

- a) o CAP permite escolher a capacidade e o tipo que se pretende utilizar, assim como as doses a aplicar em função do contaminante que se pretende eliminar, isto é, o uso de CAP oferece grande flexibilidade
- b) a dose de CAP depende da concentração de equilíbrio do contaminante residual na água, isto é, depende da percentagem de contaminante que se pretende remover. Se se pretende eliminar percentagens entre 80% e 98% do contaminante inicial, é mais aconselhado o uso de CAG em filtros
- c) o uso de CAP requer instalações simples semelhantes às usadas para os outros produtos sólidos usados no tratamento da água
- d) o CAG é mais afectado pelas variações de concentração dos contaminantes
- e) nos filtros de CAG pode ocorrer a proliferação de determinados microrganismos.

Portanto, pelas razões já referidas anteriormente, este estudo de remoção de bromato por adsorção num carvão activado, é realizado com CAP.

Siddiqui *et al.* (1996), estudaram, para várias condições operacionais, a remoção do ião bromato através de CAP em modo batch e de GAC em modo contínuo. Para o CAP, a remoção cinética mostrou-se exageradamente lenta, com elevadas doses de CAP, melhorando com a diminuição do pH e da matéria orgânica natural (NOM). Também o CAG é influenciado pelas mesmas condições, assim como pelo tempo de contacto nos leitos. Estes investigadores também concluíram que o ião bromato reduz-se a ião brometo e nem todo o brometo proveniente do bromato foi recuperado, suportando a teoria de que a redução de bromato envolve um desequilíbrio no mecanismo sorção-redução.

3 Materiais e Métodos

3.1 Parâmetros a controlar e a variar nos ensaios laboratoriais

Os ensaios laboratoriais têm o objectivo de encontrar um CAP que remova bromato da água pré-oxidada, garantindo uma concentração dentro do valor paramétrico legislado ($10\mu\text{g/L}$), em vigor a partir de 25 de Dezembro de 2008.

Os ensaios laboratoriais devem simular as condições existentes no tratamento de água da ETA de Alcantarilha, onde decorreu o estudo. É essencial o controlo de determinadas condições, como o pH e a temperatura da água, a concentração de bromato, o tempo e a velocidade de agitação (Huang, 2004).

A remoção de bromato, com CAP, da água pré-oxidada, envolve a variação de uma série de parâmetros. Estes devem ser avaliados de forma a encontrar as melhores condições para se atingir o objectivo proposto. Sendo assim, determinou-se que os parâmetros a variar nos ensaios laboratoriais são: os tipos e as doses de CAP, o tempo de retenção e a concentração de bromato na água (Huang, 2004).

Um estudo realizado anteriormente, na ETA de Alcantarilha, revelou que determinadas condições operacionais podem afectar a formação de bromato. Esses parâmetros foram analisados, desde que se monitoriza a concentração de bromato na água ozonizada na ETA de Alcantarilha, entre Janeiro de 2004 e Maio de 2007 e averiguou-se, através de correlações e análise estatística, a influência que cada condição operacional tinha na formação de bromato. As condições estudadas que parecem influenciar a formação de bromato são o pH, a alcalinidade, o ozono residual e o tempo de retenção (da água bruta a tratar nas câmaras de contacto). Para além destas, também a turvação e a condutividade devem ser considerados (Assunção, 2007).

3.2 Condições de realização dos ensaios laboratoriais

Os ensaios realizados à escala laboratorial utilizaram um aparelho de “*Jar-test*”. Este aparelho permitiu simular o comportamento hidráulico da ETA de Alcantarilha (tempos de agitação e retenção no processo de tratamento) e manter a similaridade dos processos de coagulação, adsorção, floculação e decantação (tipo e dosagem dos reagentes), como referido anteriormente. As condições operacionais a que se realizaram os ensaios (tipos e

concentrações de CAP, concentração de bromato e tempo de retenção) foram calculadas e apresentam-se de seguida.

Os resultados da concentração de bromato foram determinados por cromatografia iónica, num cromatógrafo iónico DX-120 da Dionex.

3.3 Cálculos das condições de realização dos ensaios laboratoriais

Os caudais que se pretendem estudar e, consequentemente, o tempo de retenção da água nas câmaras de mistura rápida (CMR) e na câmara de floculação (CF) são os parâmetros mais importantes a considerar nos ensaios laboratoriais. O tempo de retenção depende directamente do volume da câmara e inversamente do caudal, desta forma, este parâmetro pode ser calculado através da equação 1:

$$t_r = \frac{V}{Q}$$

Equação 1

onde,

t_r – tempo de retenção (s)

V – volume da câmara (m³)

Q – Caudal de água (m³/s)

Os tempos de retenção no laboratório, para os processos estudados – coagulação, floculação e decantação – são iguais aos calculados na ETA e estão representados no quadro 5.

Quadro 5 – Tempos de retenção na coagulação, floculação e decantação, para os caudais mínimo e máximo da ETA de Alcantarilha

Caudais	Tempo de retenção (minutos)		
	Coagulação	Floculação	Decantação
Máximo (650L/s)	1,78	15,27	33,24
Mínimo (250L/s)	4,64	39,70	86,42

A dose de coagulante e de floculante aplicada na ETA deverá ser a mesma aplicada a nível laboratorial. Sabendo que a dose de coagulante aplicada na ETA, na altura dos ensaios, é de 45 ppm e que a dose de floculante é de 0,05 ppm, pode assumir-se que a dose de coagulante no laboratório deverá ser de 45 mg/L e que a concentração de floculante será de 0,05 mg/L.

Uma vez que se sabe o volume de amostra a utilizar, 0,6 L, pode facilmente determinar-se a quantidade de coagulante e de floculante de forma a se obter a concentração pretendida. Com o conhecimento destas quantidades de coagulante e de floculante e conhecendo as soluções de partida (iniciais), determina-se o volume a aplicar. Os resultados estão presentes no quadro 6.

Quadro 6 – Base de cálculo e resultados do volume de coagulante e floculante a utilizar nos ensaios

	Concentração no “jar-test” (mg/L)	Quantidade (mg) para V=0,6L	Solução inicial (g/L)	Volume a adicionar ao “jar-test” (μL)
Coagulante	45	27	1200	22,5
Floculante	0,05	0,03	0,5	60

O gradiente de velocidade na ETA terá que ser igual ao gradiente de velocidade no laboratório, ou seja, a velocidade de agitação está relacionada com o diâmetro do agitador e com a distância das pás deste à parede do copo, desta forma, através da equação 2, uma vez que se conhecem todos os dados na ETA, pode-se calcular a velocidade de agitação no “jar-test”, para os processos de coagulação e floculação.

$$\left(\frac{D \times N}{x} \right)_{ETA} = \left(\frac{D \times N}{x} \right)_{Lab}$$

Equação 2

onde,

D – diâmetro do agitador (m)

N – velocidade de agitação (rpm)

x – distância do agitador à parede (m)

Quadro 7 – Condições operacionais dos processos de coagulação e floculação na ETA de Alcantarilha e no laboratório

Processos	Coagulação			Floculação		
	D (m)	N (rpm)	x (m)	D (m)	N (rpm)	x (m)
ETA	1,4	98	1,1	2,5	25	4
Laboratório (“Jar-test”)	0,075	21 (30*)	0,0125	0,075	3 (10*)	0,0125

*Velocidades utilizadas nos ensaios

Nos ensaios variaram-se as concentrações de bromato na água ozonizada, ou seja, testaram-se amostras de água com concentrações de bromato de 15µg/L, 60µg/L e 100µg/L. Para tal, partiu-se de uma solução inicial de bromato de 1g/L.

Para determinar o volume desta solução que se tem que colocar em balões volumétricos de 1L e de 2L (que serão divididos pelos jarros – 0,6 L em cada um dos 4 jarros utilizados para cada ensaio), utiliza-se a equação 3.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

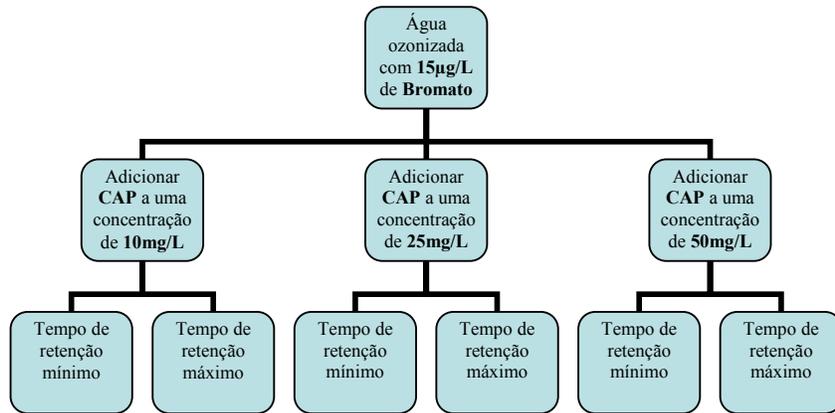
Equação 3

3.4 Ensaio laboratoriais

O estudo de um CAP que remova bromato da água envolve a realização de ensaios laboratoriais para determinação de parâmetros analíticos que possam influenciar a formação de bromato, assim como, a nível da sua eficiência e aplicabilidade à escala real.

Os ensaios a realizar inicialmente pressupunham o uso de 72 amostras de água pré-oxidada, de 3 tipos de CAP a 3 concentrações diferentes nessa água, de um branco (processo sem carvão), do coagulante (WAC AB) e do floculante (polielectrólito, acrilamida) aplicados no processo de tratamento de água nesta ETA para tempos de retenção máximo e mínimo (caudais mínimo e máximo, respectivamente), e de 3 concentrações de bromato na água ozonizada (15, 60 e 100µg/L). O esquema que se apresenta no diagrama 1 permite visualizar a sequência dos ensaios.

Diagrama 1 – Representação esquemática do ensaio laboratorial para uma das três concentrações de bromato



O ensaio representado no diagrama 1 deve ser realizado igualmente para as concentrações de bromato de 60µg/L e 100µg/L. Para cada um dos testes referenciados neste diagrama utilizam-se 4 frascos que correspondem à utilização dos 3 tipos de CAP e de um branco (teste sem carvão).

No entanto, perante os resultados obtidos através destes ensaios resolveu-se fazer ensaios adicionais com o CAP utilizado na ETA de Alcantarilha. Estes ensaios utilizaram 12 amostras de água pré-oxidada, 2 concentrações diferentes desse CAP nesta água, de um branco (processo sem carvão), do coagulante (WAC AB) e do floculante (polieletrólito, acrilamida) aplicados no processo de tratamento de água nesta ETA para tempos de retenção máximo e mínimo (caudais mínimo e máximo, respectivamente), e de 2 concentrações de bromato na água ozonizada (15 e 60 µg/L).

3.4.1 Amostras de água

Cada um dos 3 CAPs foi analisado para 6 ensaios diferentes, com a mesma amostra de água com uma das concentrações de bromato, garantindo as características e condições em todos os ensaios com os 3 tipos de CAP. Este procedimento é repetido para mais duas amostras de água com concentrações de bromato diferentes. Cada amostra está devidamente caracterizada no quadro 8.

Para os ensaios com o CAP actualmente em uso na ETA de Alcantarilha utilizou-se uma amostra de água ozonizada diferente, apresentando-se as suas características no quadro 8.

Quadro 8 – Características das amostras de água ozonizada recolhidas

Data de recolha da amostra	pH	Ozono Residual (mg/L)	Turvação (NTU)	Condutividade (µS/cm)	Concentração de bromato (µg/L)
23/07/08	7,1	0,23	4	450	13,1
23/07/08					60,5
23/07/08					100,3
18/09/08	7,2	0,20	0,9	520	24,0
18/09/08					70,0

3.4.2 Tipos de CAP

Os quatro tipos de CAP utilizados nos ensaios foram o Sorbopor MV125, o Acticarbhone, o Carbopal e o Sorbopor MV 118P, as suas especificações apresentam-se no quadro 9. As fichas de especificação de cada um destes CAP encontram-se no anexo VI.

Quadro 9 – Características dos CAP a utilizar nos ensaios

	SORBOPOR™ MV 125	ACTICARBONE BB 104	Carbopal CCP 90	SORBOPOR™ MV 118/P
Empresa que comercializa / fabricante	Mapril / SFN ITALIA	Quimitejo / ACTICARBONE	EuroMateq / DONAU CARBON	Mapril / SFN ITALIA
Tipo de Activação	Física	Física		Física
Material (origem)	Vegetal	Provavelmente (pela % de cinzas), é Mineral	Vegetal	Vegetal
Tamanho médio das partículas (µm)	< 74 (<200 US Mesh) (>90%)	100 (90%)	< 40 (50%)	< 74 (<200 US Mesh) (>80%)
Área superficial total (m ² /g)	> 1100	> 1000 (normalmente 1050)	1000	> 1050
Nº Iodo (mg/g)	> 1050	> 1000 (normalmente 1005)	> 1000	> 1000
Humidade (quando embalado) (%)	< 4	< 8 (normalmente 6)	< 8	5
Densidade Aparente (g/L)	300 ± 50	450 ± 50		500 ± 50
Cinzas (%)	< 8	< 13 (normalmente 9,5)	< 6	< 10
Azul de metileno (%)	> 21	> 11 ml/0,1g (normalmente 12 ml/0,1g)		> 21

Com os carvões, previamente pesados, elabora-se uma solução que, posteriormente, será adicionado a cada copo (cada carvão num copo), arrastando-se o carvão com um pequeno volume de água.

3.4.3 Coagulante

O coagulante utilizado na ETA de Alcantarilha, e igualmente utilizado nos ensaios foi o polihidroxiclorosulfato de alumínio (WAC AB, altamente básico). A solução deste coagulante foi feita de forma a se obter a concentração aplicada na ETA em estudo no dia da recolha da amostra ozonizada.

3.4.4 Floculante

O floculante utilizado na ETA de Alcantarilha, e utilizado nos ensaios é um polielectrólito aniónico. Tal como para o coagulante, a solução de floculante foi feita de forma a se obter a mesma concentração aplicada na ETA no dia de recolha da amostra de água pré-oxidada.

3.5 Material e Equipamento

3.5.1 Material

No decorrer da experiência houve determinado material indispensável à sua realização.

O material a utilizar foi: as amostras de água pré-oxidada com 3 concentrações diferentes de bromato (15, 60 e 100µg/L); o coagulante, o floculante, os vários tipos de CAP (Sorbopor MV125, Acticarbhone, Carbopal e Sorbopor MV 118P), a água Milli-Q (para preparação das soluções), a solução de 1g/L de bromato (para fazer as concentrações de bromato pretendidas), a etilenodiamina (para preservar as amostras).

O restante material de laboratório são: copos de 1000mL para utilizar no “*Jar-test*” (para fazer os ensaios), copos de 50mL para recolha do coagulante, do floculante e para pesagem e preparação das soluções de carvão, pipetas volumétricas de 50mL e 100mL, balões volumétricos de 1000mL e de 2000mL, gobelés de 1000mL, frascos de 500mL para recolha das amostras, cronómetro, termómetro, micropipetas e espátula.

3.5.2 Equipamento – *Jar-test*

Os equipamentos utilizados na realização deste ensaio foram uma balança de precisão AG 204 – Mettler Toledo (para pesagem dos carvões), um termómetro digital (para controlar a temperatura), um cromatógrafo iónico DX-120 da Dionex usando uma coluna Ionpac AS9-HC (4x250mm) em conjunto com a pré-coluna Ionpac AG9HC (4x50mm) e é efectuada uma supressão eléctrica pelo supressor aniónico ASRS 300 (4mm) (para determinar a concentração de bromato nas amostras de água) e um aparelho *Jar-test*.

O *Jar-test* é utilizado no estudo como equipamento que simula o tratamento de água. Embora este equipamento funcione em ‘batch’ e o processo na ETA funcione em contínuo, é o aparelho que melhor representa as três fases em estudo: coagulação, floculação e decantação. Assim, as principais diferenças entre estes três processos consistem em, entre a coagulação e a floculação, haver uma redução na velocidade de agitação e um aumento no tempo de retenção, e entre a floculação e a decantação, a paragem da agitação. Resumindo, um ensaio em *Jar-test* pretende representar numa Estação de Tratamento de Água a mistura rápida (coagulação), a formação de flocos (mistura mais lenta – floculação) e a sedimentação dos flocos (decantação).

Os ensaios são realizados para 1 linha de tratamento, para os caudais mínimo e máximo de 250 L/s e 650 L/s, respectivamente, e os valores utilizados para o cálculo da dose de coagulante são correspondentes ao período entre 01/2008 e 05/2008.

Na coagulação, ocorre a adição do coagulante e do adsorvente (CAP). A câmara de mistura rápida tem um volume de 69,6 m³ e varia-se o tempo de agitação (tempo de agitação máximos e mínimos de 4,64 minutos e 1,78 minutos) para a dose de coagulante estudada (45 ppm). A rotação estimada do agitador para os ensaios laboratoriais foi de 21 rpm, no entanto, a rotação aplicada no ensaio é de 30 rpm porque o aparelho só permite as seguintes velocidades de agitação: 0, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 200 rpm.

Na floculação, ocorre a adição de floculante, pretendendo-se que se formem flocos de maiores dimensões, que se separam da fase líquida. A câmara de floculação tem um volume de 595,35 m³ e o tempo de agitação para a dose de floculante aplicada será de 39,70 minutos e mínimo de 15,27 minutos. A mistura nesta etapa é mais lenta, pelo que se reduzem as rotações para 10 rpm (segundo os cálculos deveria ser para 3 rpm, mas a velocidade mais baixa que o aparelho promove é 10 rpm). Posteriormente, pára-se a agitação e inicia-se o processo de decantação.

Na decantação, ocorre a deposição dos flocos e a clarificação em cada copo, após um tempo máximo de 86,42 minutos e um tempo mínimo de 33,24 minutos estimado para este processo à escala real de acordo com um caudal a tratar de 250 L/s e 650 L/s (para 1 linha), respectivamente.



Figura 11 – Fotografia do ensaio “Jar-test” realizado

3.5.2.1 Ensaio em *Jar-test* para optimização da dosagem de CAP

Os testes laboratoriais pretendem verificar qual o tipo de CAP e a sua concentração óptima a utilizar na ETA de Alcantarilha para remover bromato da água ozonizada. Durante a realização destes ensaios o pH deve estar entre 6,5 e 8,5. Os tempos de retenção máximos e mínimos aplicados correspondem, respectivamente, aos caudais mínimo (250L/s) e máximo (650 L/s) existentes na ETA de Alcantarilha, para 1 linha de tratamento. Os ensaios *Jar-test*, estão representados resumidamente no quadro 10, realizam-se, numa hote, de acordo com o que se descreve de seguida:

- A. Em quadro das seis porções existentes no aparelho *Jar-test* da ETA de Alcantarilha, colocam-se 4 copos de 1 L cada, com uma amostra de água pré-oxidada de 0,6L, e o agitador a meia altura do volume desta amostra;
- B. Prepara-se, em dois balões volumétricos de 2 L e de 1 L, a amostra de água com concentrações de bromato que se pretende, isto é, 15, 60 e 100 µg/L.
- C. Adiciona-se 22,5 µL de coagulante em cada copo ao mesmo tempo que se inicia uma agitação de 30 rpm. Esta quantidade e velocidade de agitação é aplicada para cada um dos tempos de agitação (máximo e mínimo) de 4,64 minutos e 1,78 minutos, como mostra o quadro 10. O quarto copo será utilizado como controlo, isto é, sem CAP (0 mg/L de CAP).

- D. Pesa-se, para cada CAP 6 mg, 15 mg e 30 mg, dissolve-se cada quantidade em 1mL de água e adiciona-se a cada copo consoante a concentração de CAP que se pretende, 10, 25 ou 50 mg/L, respectivamente, como mostra o quadro 10. Este procedimento efectua-se por arrastamento com um pequeno volume da amostra de água. A aplicação da suspensão de CAP realiza-se em simultâneo em todos os copos.
- E. No final da coagulação, de forma a simular a floculação, adiciona-se uma solução de floculante (dose existente na ETA no dia do ensaio) de 0,05 ppm (0,05 mg/L), ou seja, 60 µL, e promove-se uma agitação mais lenta, 10 rpm, durante um tempo máximo de 39,70 minutos e um tempo mínimo de 15,27 minutos (para os caudais mínimo e máximo respectivamente).
- F. O movimento das pás pára no final da floculação e deixa-se sedimentar durante os tempos máximo e mínimo estabelecidos para a sedimentação, 86,42 minutos e 33,24 minutos, respectivamente;
- G. Cada clarificado é recolhido (evitam-se as partículas à superfície e os sedimentos) para 1 (um) frasco de 0,5 L, com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Identificam-se devidamente os frascos;
- H. A cada frasco por cada 100 mL de amostra adiciona-se 100 µL de etilenodiamina para preservar a amostra, para posterior análise de bromato;

Quadro 10– Descrição de cada ensaio

Ensaio	Concent. CAP (mg/L)	mg de CAP a pesar para 1mL de água	Dose de coagulante / floculante (mg/L)	Volume de amostra (mL)	Coagulante / floculante a aplicar (µL)	Tempo de retenção (min) Coag/Floc/Dec	Veloc. de rotação (rpm) Coag/Floc
2.	CAP's a utilizar nestes ensaios: SORBOPOR MV 125; ACTICARBONE BB 104; Carbolpal CCP 90 e Concentração de Bromato de 15µg/L						
2.1	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
2.2	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
2.3	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
2.4	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
2.5	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
2.6	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
3.	CAP's a utilizar nestes ensaios: SORBOPOR MV 125; ACTICARBONE BB 104; Carbolpal CCP 90 e Concentração de Bromato de 60µg/L						
3.1	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
3.2	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
3.3	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
3.4	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
3.5	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
3.6	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
4.	CAP's a utilizar nestes ensaios: SORBOPOR MV 125; ACTICARBONE BB 104; Carbolpal CCP 90 e Concentração de Bromato de 100µg/L						
4.1	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
4.2	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
4.3	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
4.4	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
4.5	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	30/10
4.6	50	30	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	30/10
5.	CAP a utilizar nestes ensaios: SORBOPOR MV 118/P Concentração de Bromato de 15µg/L						
5.1	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	21 / 3
5.2	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	21 / 3
5.3	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	21 / 3
5.4	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	21 / 3
6.	CAP a utilizar nestes ensaios: SORBOPOR MV 118/P Concentração de Bromato de 60µg/L						
6.1	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	21 / 3
6.2	10	6	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	21 / 3
6.3	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	4,64 / 39,70 / 86,42	21 / 3
6.4	25	15	45 / 0,05	600	22,5 / 60	1,78 / 15,27 / 33,24	21 / 3

NOTA: Para os ensaios 2, 3 e 4 realizaram-se 6 ensaios, para cada um dos 3 tipos de CAP (cada ensaio tem que ter um branco – sem CAP, o que significa que é mais 1 copo por ensaio) e para cada um destes testaram-se 3 concentrações diferentes de bromato na água ozonizada. Assim, o total de testes que se realizaram foi 72. Em cada ensaio utilizou-se 0,6 L de amostra (água ozonizada), o que significa que devia recolher-se 43,2 L de amostra, como podia ter que se efectuar repetições ou ensaios adicionais, recolheu-se 50 L.

Para os ensaios 5 e 6 terei de fazer 4 ensaios, para cada concentração de bromato na água ozonizada (2 concentrações de bromato a testar), mais 1 branco para cada concentração. Assim, o total de testes a realizar será de 10 e terei que enviar para análise a água ozonizada com cada uma das concentrações de bromato (12 amostras para análise). Cada ensaio utiliza 0,6 L de amostra (água ozonizada), o que significa que teria que recolher 10 L de amostra uma vez que se pode ter que efectuar repetições ou ensaios adicionais.

4 Resultados e Discussão

A concentração de bromato nas várias amostras de água foi determinada num cromatógrafo iónico devidamente caracterizado no capítulo anterior.

Os resultados obtidos pretendem avaliar a percentagem de remoção/redução de bromato para cada um dos carvões activados em pó testados (Sorbopor MV 125, Acticarbhone BB 104, Carbopal CCP 90 e Sorbopor MV 118P), para diferentes concentrações (10, 25 e 50 mg/L), comparar essas percentagens para os tempos de retenção mínimos e máximos, também avaliados. As concentrações de bromato na água ozonizada utilizadas foram 15 µg/L, 60 µg/L e 100 µg/L, e o objectivo foi comparar as percentagens de remoção de cada CAP para águas com diferentes concentrações iniciais de bromato. De notar, mais uma vez, que os ensaios realizados com o Sorbopor MV 118/P foram semelhantes ao descrito anteriormente com excepção dos testes com a concentração de bromato de 100 µg/L e com a concentração de CAP de 50 mg/L.

4.1 Concentração de bromato na água ozonizada e na água tratada

Os quadros e os gráficos que se seguem, mostram a distribuição real das concentrações de bromato na água tratada, em intervalos de concentrações, para a ETA de Alcantarilha.

De acordo como o trabalho anterior (Assunção, 2007) as percentagens de valores de concentração de bromato distribuídos em três intervalos de concentração de bromato estão representadas no quadro 11. Os intervalos permitem averiguar a percentagem de concentrações acima de 25 µg/L, VP actual, assim como a percentagem de valores abaixo e iguais a 10 µg/L, VP em vigor a partir de 25 de Dezembro de 2008.

Quadro 11 - Percentagens das concentrações de Bromato em determinados intervalos de concentrações, para a ETA's de Alcantarilha, desde 05/01/2004 a 21/05/2007 (Assunção, 2007)

[BrO ₃ ⁻] (%)	≤ 10µg/L	10µg/L < [BrO ₃ ⁻] < 25µg/L	> 25µg/L	Total (%)
Água Tratada (AT)	57	36	7	100

A análise estatística dos valores de concentração de bromato na ETA de Alcantarilha baseou-se numa amostra de 162 valores, num intervalo de tempo compreendido entre

05/01/2004 e 21/05/2007. Nesta ETA o valor de concentração média de bromato foi de 12 µg/L, com um desvio-padrão de 9,52 µg/L (Assunção, 2007).

Da análise ao quadro 11, pode afirmar-se que 43% dos valores de concentração de bromato na água tratada estão acima da concentração de 10 µg/L, assim como a concentração média para esta ETA. A concentração de bromato a reduzir na água tratada será relevante para o cumprimento do valor paramétrico a partir de Dezembro de 2008 (Assunção, 2007).

Perante este cenário e segundo o objectivo deste estudo avaliaram-se, desde Fevereiro de 2007 a Junho de 2008, os valores de concentração bromato por forma a comparar a concentração deste ião na água ozonizada e na água tratada. Esta análise encontra-se representada na figura 12.

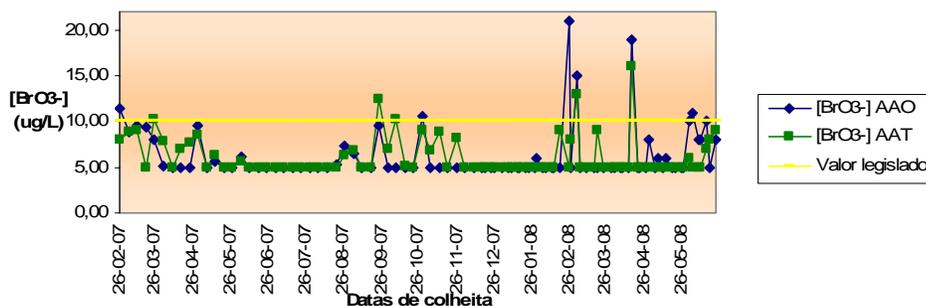


Figura 12 – Representação das concentrações de bromato na água ozonizada e na água tratada da ETA de Alcantarilha, desde Fevereiro de 2007 a Junho de 2008

A linha amarela na figura 12 representa o valor paramétrico (VP), 10 µg/L, que deverá ser respeitado a partir de 25 de Dezembro de 2008. Como se pode observar existem 6 valores de concentração de bromato na água ozonizada e 5 valores de concentração de bromato na água tratada acima deste VP.

O facto de determinadas amostras de água tratada apresentarem valores de concentração de bromato superiores aos da água ozonizada, para o mesmo dia, pode ser justificado pela existência de condições propícias à formação de bromato (por exemplo elevada alcalinidade, etc.), variáveis no tempo, e não reproduzíveis em amostras representativas.

Na maioria das amostras verifica-se, como seria de esperar, uma relação directa entre a concentração de bromato na água ozonizada e a concentração de bromato na água tratada, correlação de 0,54 (de Fevereiro de 2007 a Junho de 2008).

4.2 Remoção de bromato com cada CAP

A água ozonizada utilizada nos ensaios foi a água ozonizada da ETA de Alcantarilha do dia 23/07/2008. A concentração de bromato nesta água era reduzida, no valor de 6,5 µg/L, para se poderem fazer ensaios de remoção/redução do CAP, uma vez que o limite de quantificação do ensaio laboratorial é 5 µg/L em caso de remoção de bromato. Assim, dado querer testar-se três concentrações de bromato, adicionou-se uma quantidade de bromato à água ozonizada de forma a obter cada uma das concentrações a testar, isto é, 15, 60 e 100 µg/L. Estas amostras seguiram para análise de concentração de bromato para confirmar as concentrações de cada uma das amostras. A amostra à qual foi adicionado bromato numa concentração de 15 µg/L, tinha na realidade 13,1 µg/L (uma recuperação de apenas 44%, o que é pouco, tendo como critério 80-120%), a amostra à qual foi adicionado bromato numa concentração de 60 µg/L, tinha na realidade 60,5 µg/L (uma recuperação de 90%, o que é aceitável, tendo em conta o critério referido) e por fim, a amostra à qual foi adicionado bromato numa concentração 100 µg/L, tinha na realidade 100,3 µg/L (uma recuperação de 94%, o que novamente é aceitável, tendo como critério de aceitabilidade 80-120%). Estes resultados sugerem que para baixas concentrações de bromato só uma pequena percentagem da quantidade do ião adicionada é integrada na amostra, sendo a recuperação menor nesses casos.

As percentagens de remoção de bromato foram calculadas com base nestas concentrações iniciais (13,1 µg/L, 60,5 µg/L e 100,3 µg/L) e nos resultados obtidos de concentração de bromato, para cada CAP nas várias condições.

Na figura 13 estão representadas as percentagens de remoção de bromato inicialmente estudadas para os 3 CAP's seleccionados, Sorbopor MV125 (C1), Acticarbone (C2) e Carbopal (C3) ao longo dos vários ensaios.

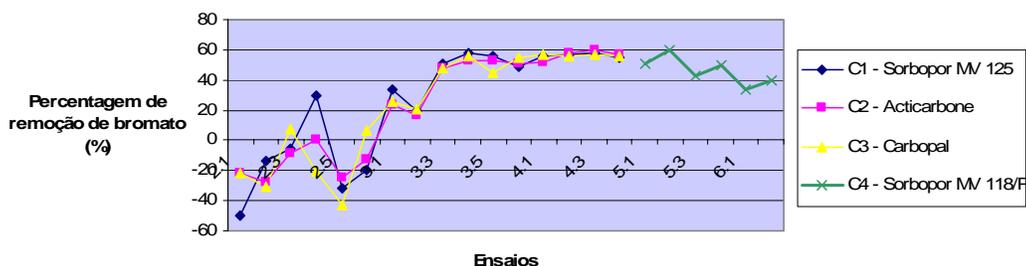


Figura 13 – Representação das percentagens de remoção de bromato para cada CAP testado, ao longo do tempo

Os ensaios 2 (de 2.1 a 2.6) apresentam uma concentração de bromato na água ozonizada de 13,1 µg/L, os ensaios 3 (de 3.1 a 3.6) apresentam uma concentração de 60,5 µg/L e os ensaios 4 (de 4.1 a 4.6) apresentam uma concentração de bromato na água ozonizada de 100,3 µg/L.

Ao comparar os ensaios 2, 3 e 4, verifica-se que a percentagem de remoção do ião bromato da água aumenta com o aumento da concentração de bromato na amostra de água ozonizada, isto é, ocorre maior adsorção de bromato no CAP, para maiores concentrações deste ião na água.

Os três tipos de CAP, Sorbopor MV125, Acticarbone e Carbopal, têm comportamentos semelhantes em água com concentração de bromato iguais ou superiores a 60 µg/L. Apenas em água cuja concentração de bromato é próxima dos 15 µg/L, os CAP's se comportam de forma diferente e pouco linear. O Sorbopor MV 125 pareceu apresentar maior remoção para menores tempos de retenção (para caudais superiores). Neste caso, os CAP's Acticarbone e Carbopal parecem ter comportamentos tão pouco lineares que nada se pode concluir.

O Sorbopor MV 118/P (ensaio 5 e 6) foi o único CAP que aparentemente conseguiu maior remoção de bromato para baixas concentrações deste ião na água (15µg/L).

Os parâmetros que se fizeram variar nestes ensaios foram estudados individualmente para cada um dos carvões estudados assim como para o branco (ensaios sem CAP), apresentando-se de seguida esses resultados.

De notar que os resultados correspondentes aos ensaios com uma amostra de água de 100 µg/L de bromato e em que se utilizou uma concentração de CAP de 50 mg/L (ensaios 4.5 e 4.6), não serão analisados neste estudo uma vez que devido a problemas com o cromatógrafo estes resultados só foram analisados 1 mês após o seu ensaio, revelando resultados pouco fiáveis, provavelmente devido a deteoração das amostras. O mesmo aconteceu para os ensaios com o Sorbopor MV 118/P a uma concentração de 25 mg/L, numa amostra de água de 60 µg/L de bromato (ensaios 6.3 e 6.4).

4.2.1 Concentração de Bromato

As concentrações de bromato estudadas foram 15 µg/L, 60 µg/L e 100 µg/L, exceptuando os ensaios efectuados com o Sorbopor MV 118P (C4), aplicado na ETA de Alcantarilha. Estes ensaios surgiram numa fase final na sequência dos resultados obtidos com os outros CAP's. Desta forma e uma vez que se trataram de ensaios extra teve que se limitá-los, reduzindo-os aos ensaios mais relevantes, neste caso testaram-se apenas as concentrações de bromato de 15 µg/L e de 60 µg/L.

As figuras 14 a 18 ilustram, para cada um dos CAP's estudados (Sorbopor MV125, Acticarbon, Carbopal e Sorbopor MV 118P) e para o branco a variação das percentagens de remoção com as concentrações de bromato ensaiadas.

4.2.1.1 Sorbopor MV 125

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 125 estão representados na figura 14.

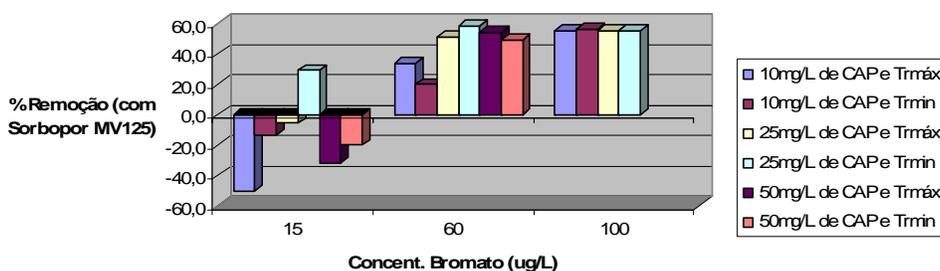


Figura 14 – Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Sorbopor MV 125, ao longo dos ensaios

Segundo a figura 14 o Sorbopor MV 125 parece não adsorver bromato para baixas concentrações deste ião na água ozonizada (próximas de 15 µg/L). Para concentrações relativamente elevadas (100 µg/L) parece não existir diferenças significativas na percentagem de remoção (ensaios 4), que é elevada (cerca de 50%), mesmo variando-se outros parâmetros como o tempo de retenção e a concentração de CAP.

Os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de 100 µg/L não acompanham os resultados obtidos para esta concentração. Parece ser causa deste resultado o facto destas duas últimas amostras só poderem ter sido analisadas por cromatografia 1 mês depois dos ensaios devido a problemas no cromatógrafo.

4.2.1.2 Acticarbono

Os resultados relativos ao Acticarbono estão representados na figura 15.

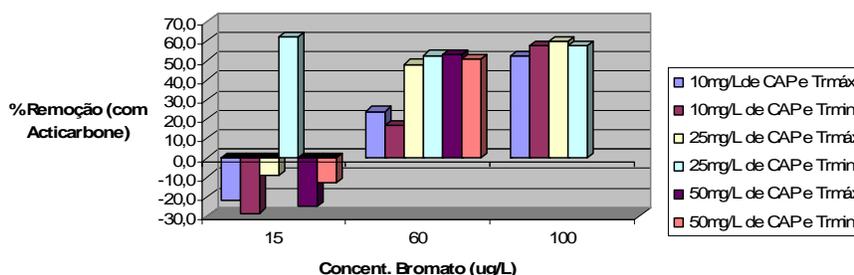


Figura 15 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Acticarbono, ao longo dos ensaios

Os resultados parecem ser semelhantes aos resultados obtidos com o Sorbopor MV 125, ou seja, o Acticarbono não adsorve bromato para concentrações deste ião na água ozonizada próximas de 15 µg/L. Enquanto que para concentrações iguais ou superiores a 60 µg/L parece ocorrer adsorção e conseqüente remoção de bromato da água. A concentrações de bromato de 100 µg/L não existem diferenças relevantes (mesmo para condições diferentes de ensaios) na percentagem de remoção, que é relativamente elevada e próxima de 55% .

Mais uma vez, os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de 100 µg/L não acompanham os resultados obtidos para esta concentração. Desta forma, o facto destas duas últimas amostras só poderem ter sido analisadas por cromatografia 1 mês

depois dos ensaios, devido a problemas no cromatógrafo, reforça a ideia de que estes resultados não são relevantes.

4.2.1.3 Carbopal

Os resultados obtidos para o Carbopal acompanharam os resultados do Sorbopor MV 125 e do Acticarbono, sendo a análise da figura 16 que se segue muito semelhante às análises das figuras 14 e 15.

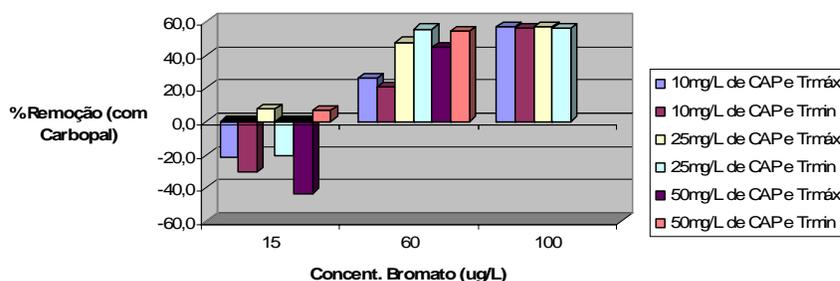


Figura 16 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Carbopal, ao longo dos ensaios

Segundo a figura 16 o Carbopal parece não adsorver bromato para baixas concentrações deste ião (próximas de 15 µg/L). Para concentrações relativamente elevadas de bromato (100 µg/L) parece não existir diferenças significativas na percentagem de remoção, sempre elevada e próxima de 50%, mesmo variando-se outros parâmetros.

Os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de 100 µg/L, mais uma vez confirmam a suspeita de que o tempo de espera para análise da amostra deteorou o seu teor.

4.2.1.4 Sorbopor MV 118P

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 118P estão representados na figura 17.

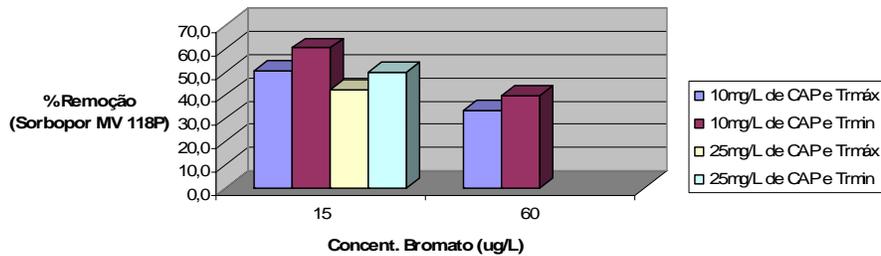


Figura 17 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, utilizando o Sorbopor MV 118P, ao longo dos ensaios

Contrariamente aos resultados obtidos com os CAP anteriores (Sorbopor MV125, Acticarbon e Carbopal), por análise da figura 17, verifica-se que o Sorbopor MV 118P (aplicado actualmente na ETA de Alcantarilha) parece conseguir adsorver melhor o bromato para concentrações mais baixas (próximas de 15 $\mu\text{g/L}$).

4.2.1.5 Sem CAP

Os resultados obtidos com o branco, ou seja, sem CAP encontram-se apresentados na figura 18.

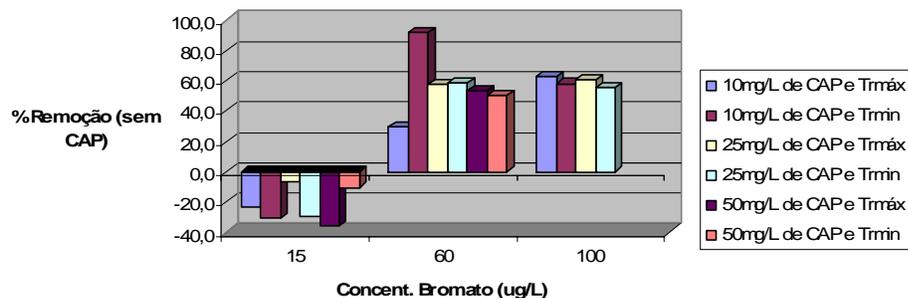


Figura 18 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração de bromato testada, não utilizando CAP (branco), ao longo dos ensaios

Nesta figura pode observar-se resultados tão bons ou melhores que os resultados obtidos com os CAP estudados, embora a remoção de bromato, também neste caso, tenha sido conseguida para concentrações de bromato iguais ou superiores a 60 $\mu\text{g/L}$. Mais uma vez, os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de bromato de 100 $\mu\text{g/L}$ não acompanham os resultados obtidos para esta concentração.

4.2.2 Concentração de Carvão Activado em Pó

As concentrações de CAP estudadas foram 10 mg/L, 25 mg/L e 50 mg/L, exceptuando os ensaios efectuados com o Sorbopor MV 118P, aplicado na ETA de Alcantarilha, que tal como referido no tópico anterior foram reduzidos e portanto testaram-se apenas as concentrações de CAP de 10 mg/L e de 25 mg/L.

As figuras 19 a 23 ilustram, para cada um dos CAP's estudados (Sorbopor MV125, Acticarbono, Carbopal e Sorbopor MV 118P) e para o branco a variação das percentagens de remoção com as concentrações de bromato ensaiadas.

4.2.2.1 Sorbopor MV 125

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 125 estão representados na figura 19.

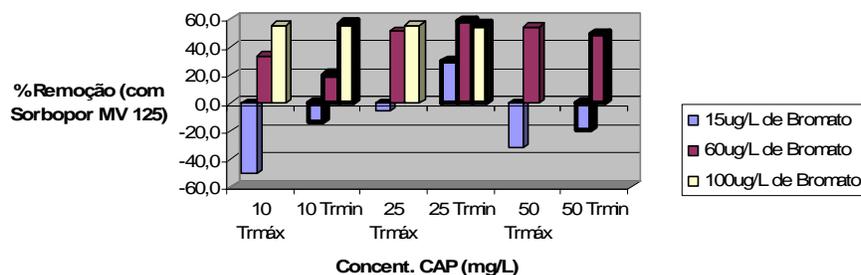


Figura 19 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Sorbopor MV 125, ao longo dos ensaios

De lembrar que os ensaios 2, 3 e 4, distinguem-se pelo uso de diferentes concentrações de bromato na água ozonizada, 15 µg/L, 60 µg/L e 100 µg/L, respectivamente.

As concentrações de Sorbopor MV 125 aplicadas, segundo a figura 19, parecem não ter muita influência na percentagem de remoção de bromato. No entanto, podem ser influenciadas pela concentração de bromato na água ozonizada. Verifica-se que com qualquer uma das concentrações de CAP não se consegue adsorver bromato numa água com apenas 15 µg/L desse ião. Uma concentração de CAP de 25 mg/L consegue remover bromato de forma significativa (aproximadamente 50%) para concentrações deste ião na água iguais ou superiores a 60 µg/L.

Os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de 50 mg/L deveriam acompanhar os resultados obtidos para a concentração de CAP de 25 mg/L.

Pensa-se que tal não acontece devido ao explicado anteriormente, ou seja, a estas amostras só terem sido analisadas por cromatografia 1 mês depois dos ensaios devido a problemas no cromatógrafo (possível degradação da amostra).

4.2.2.2 Acticarbone

Os resultados relativos ao Acticarbone estão representados na figura 20.

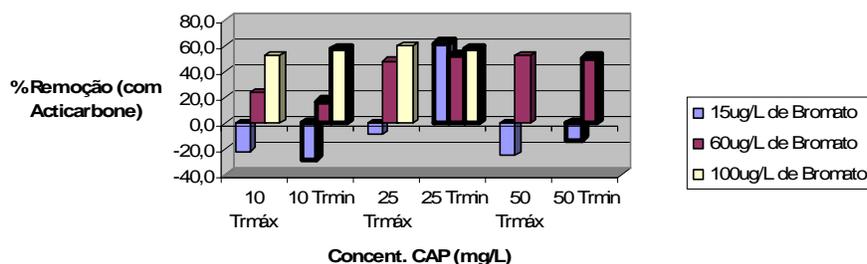


Figura 20 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Acticarbone, ao longo dos ensaios

As percentagens de remoção de bromato relativas às concentrações de Acticarbone aplicadas encontram-se representadas na figura 20, que parece indicar que para concentrações deste CAP de 10 mg/L a adsorção, pelo menos para água com concentrações de bromato inferiores a 60 µg/L, é nula ou muito reduzida. Também com as concentrações de CAP de 25 mg/L e de 50 mg/L não se consegue adsorver bromato numa água com apenas 15 µg/L desse ião. Uma concentração de Acticarbone de 25 mg/L consegue adsorver bromato, em cerca de 50%, para concentrações deste ião na água iguais ou superiores a 60 µg/L.

Tal como se verificou para o Sorbopor MV 125, também para o Acticarbone os resultados obtidos nos últimos dois ensaios com a concentração de 50 mg/L não acompanharam os resultados obtidos para a concentração de CAP de 25 mg/L, provavelmente por degradação destas amostras.

4.2.2.3 Carbopal

Os resultados obtidos para o Carbopal acompanharam os resultados do Sorbopor MV 125 e do Acticarbone, sendo a análise da figura 21 muito semelhante à análise das figuras 19 e 20.

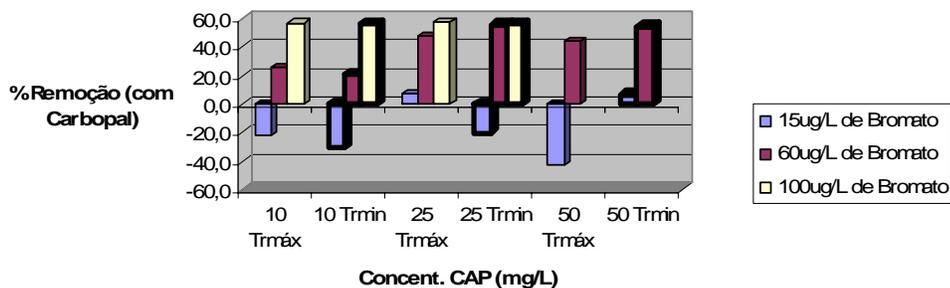


Figura 21 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Carbopal, ao longo dos ensaios

Segundo a figura 21 para qualquer concentração de Carbopal, este carvão parece não adsorver bromato para baixas concentrações deste ião (próximas de 15 µg/L). Para concentrações relativamente elevadas de bromato (100 µg/L – ensaio 4) parece não existir diferenças significativas na percentagem de remoção (próxima de 50%), pelo menos para concentrações de Carbopal de 10 mg/L e de 25 mg/L.

Os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de 100 µg/L, mais uma vez confirmam a suspeita de que o tempo de espera para análise da amostra deteorou o seu teor.

4.2.2.4 Sorbopor MV 118P

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 118P estão representados na figura 22.

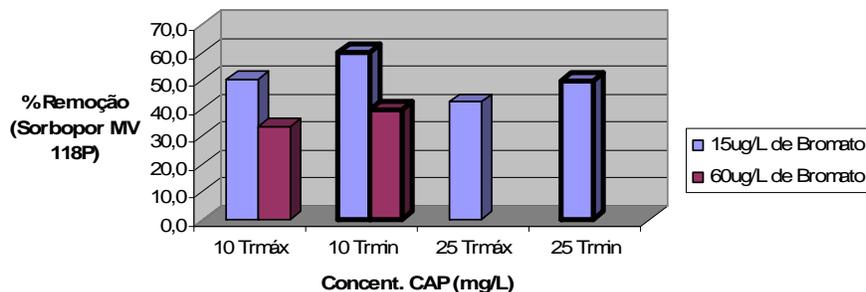


Figura 22 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada concentração testada do Sorbopor MV 118P, ao longo dos ensaios

Por análise da figura 22 pode afirmar-se que os resultados obtidos com uma concentração de 10 mg/L e de 25 mg/L de Sorbopor MV 118P parecem indicar que se consegue adsorver bromato para concentrações mais baixas deste ião (próximas de 15 µg/L). A aplicação de 25 mg/L de Sorbopor MV 118P numa água com uma concentração de bromato de 60 µg/L, não ocorreu remoção. Isto pode advir do facto desta amostra só ter sido analisada 3 semanas após o ensaio laboratorial.

4.2.2.5 Sem CAP

Os resultados obtidos com o branco (sem CAP) encontram-se apresentados na figura 23. Nesta figura os resultados da percentagem de remoção de bromato estão em função da concentração de CAP, no entanto nestes ensaios não foi utilizado CAP, isto significa apenas o acompanhamento do branco ao longo dos ensaios para as concentrações de CAP testadas.

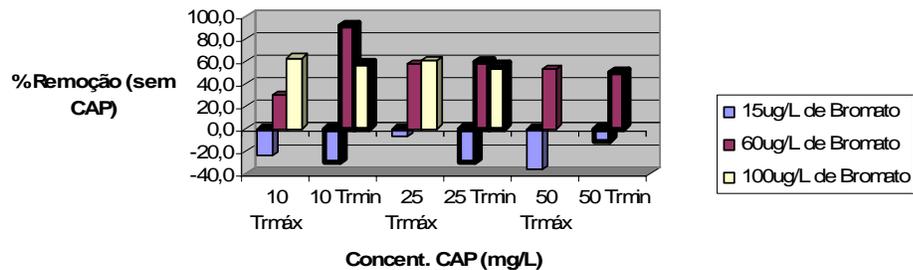


Figura 23 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os ensaios sem CAP (brancos), ao longo dos ensaios

Na figura 23 pode observar-se, mais uma vez, resultados tão bons como os obtidos com os CAP estudados, embora a remoção, também neste caso, tenha sido conseguida para concentrações de bromato iguais ou superiores a 60 µg/L.

O facto de não se utilizar CAP nestes ensaios deve-se a se pretender controlar as condições do ensaio e, tal como seria de esperar, os resultados são muito semelhantes, exceptuando os resultados obtidos para os últimos dois ensaios com a concentração de bromato de 100 µg/L. Supõe-se que este facto esteja relacionado com a deteriorização da amostra.

4.2.3 Tipo de Carvão Activado em Pó

Os tipos de carvão activado em pó estudados foram o Sorbopor MV125, o Acticarbon e o Carbopal e o Sorbopor MV 118P.

As figuras 24 a 26 ilustram, para cada concentração de CAP estudada (10 mg/L, 25 mg/L e 50 mg/L) a variação das percentagens de remoção com os vários tipos de CAP ensaiados.

4.2.3.1 Tipos de CAP para uma concentração de 10 mg/L

Os resultados relativos aos vários tipos de CAP estudados, para uma concentração destes de 10mg/L estão representados na figura 24.

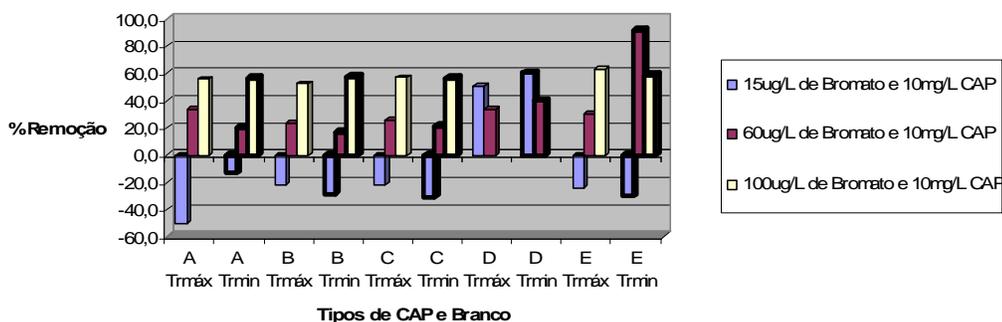


Figura 24 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbon, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 10mg/L

Segundo a figura 24 o Sorbopor MV 125, o Acticarbon e o Carbopal apresentam resultados de remoção de bromato muito semelhantes.

O Sorbopor MV 118P apresenta percentagens de remoção de bromato significativas principalmente quando a água ozonizada apresenta cerca de 15 µg/L de bromato.

Os resultados obtidos para o branco indicam que, em condições em que o CAP esteja ausente, não se consegue remover bromato em água em que as concentrações de bromato sejam relativamente baixas (aproximadamente de 15 µg/L), mas em água com concentrações de bromato iguais a 60 µg/L consegue-se. Mais uma vez confirma-se que mesmo não se utilizando carvão (branco) consegue obter-se remoção de bromato. Este facto pode indicar uma ineficiência do CAP aquando na presença de coagulante.

4.2.3.2 Tipos de CAP para uma concentração de 25 mg/L

Os resultados relativos aos vários tipos de CAP estudados, para uma concentração destes de 25mg/L estão representados na figura 25.

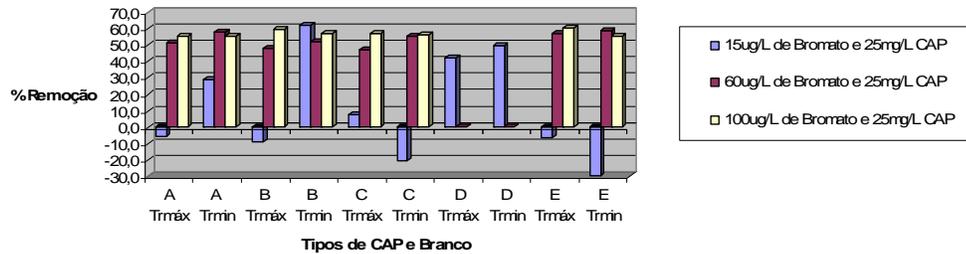


Figura 25 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbone, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 25mg/L

Na figura 25 pode observar-se que o Sorbopor MV 125, o Acticarbone e o Carbopal apresentam resultados de remoção de bromato muito semelhantes quando se utiliza concentrações de CAP de 25 mg/L na água com uma concentração de bromato de 60 e 100 µg/L (ensaios 3 e 4). Os resultados relativos a água com 15 µg/L de bromato foram inconclusivos, uma vez que a percentagem de remoção de bromatos oscila de forma pouco linear.

O branco apresenta percentagens de remoção de bromato significativas em água ozonizada com 15 µg/L de bromato e com 100 µg/L.

O Sorbopor MV 118P consegue adsorver bromato quando este está presente na água a uma concentração igual a 60 µg/L, caso se utilize 25 mg/L deste carvão.

4.2.3.3 Tipos de CAP para uma concentração de 50 mg/L

Os resultados relativos aos vários tipos de CAP estudados, para uma concentração destes de 50mg/L estão representados na figura 26.

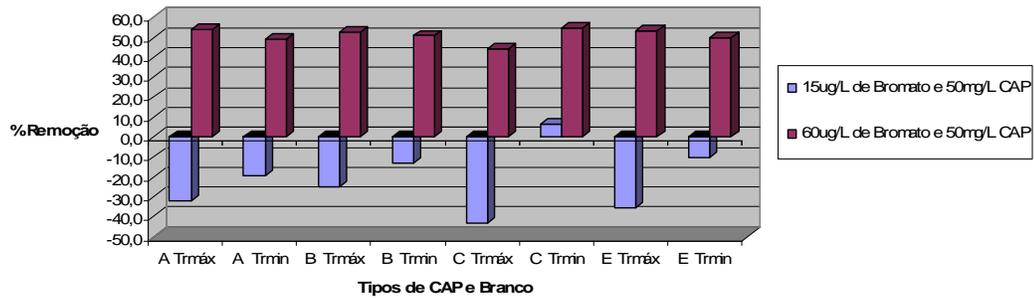


Figura 26 - Representação das percentagens de remoção de bromato para cada tipo de CAP (A - Sorbopor MV 125, B - Acticarbone, C - Carbopal e D - Sorbopor MV 118/P) e para o branco (E), ao longo dos ensaios realizados com concentrações de CAP de 50mg/L

Na figura 26 pode observar-se que o Sorbopor MV 125, o Acticarbone, o Carbopal e o branco apresentam resultados de remoção de bromato muito semelhantes (cerca de 50%), ocorrendo remoção de bromato apenas com uma água com 60 µg/L de bromato, no caso em que se utiliza uma concentração de carvão de 50 mg/L (ensaio 3).

4.2.4 Tempo de retenção

Nos ensaios considerou-se um tempo de retenção mínimo e um tempo de retenção máximo. Estes tempos de retenção podem ser extrapolados e representar os caudais, máximo e mínimo, respectivamente, utilizados na ETA.

As figuras 27 a 31 ilustram, para cada tipo de CAP estudado (Sorbopor MV125, o Acticarbone, o Carbopal e o Sorbopor MV 118P) a variação das percentagens de remoção de bromato com os tempos de retenção ensaiados. Nestas figuras as barras com contorno reforçado representam os ensaios para tempos de retenção máximos, enquanto as barras com contorno simples representam ensaios para tempos de retenção mínimos.

4.2.4.1 Sorbopor MV 125

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 125 estão representados na figura 27. Neste gráfico com barras de cores iguais correspondem a condições operacionais iguais para os dois tempos de retenção estudados.

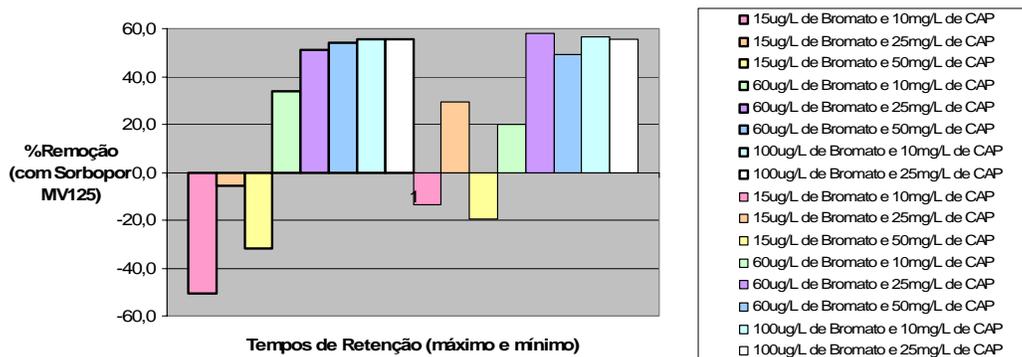


Figura 27 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Sorbopor MV 125

Os resultados obtidos permitem afirmar que utilizando o Sorbopor MV 125, não parece existir diferenças significativas nas percentagens de remoção entre os ensaios com um tempo de retenção máximo e os com um tempo de retenção mínimo.

As primeiras três barras correspondem a ensaios com uma água com 15 µg/L de bromato. Este facto realça, mais uma vez, que para água com concentração de bromato reduzida (próxima de 15 µg/L) a adsorção de bromato é difícil.

A última barra para cada um dos tempos de retenção (máximo e mínimo) não acompanha a evolução das amostras anteriores, enaltecendo o facto desta amostra poder estar deteriorada, devido ao elevado tempo para análise.

4.2.4.2 Acticarbonone

Os resultados relativos ao Acticarbonone estão representados na figura 28.

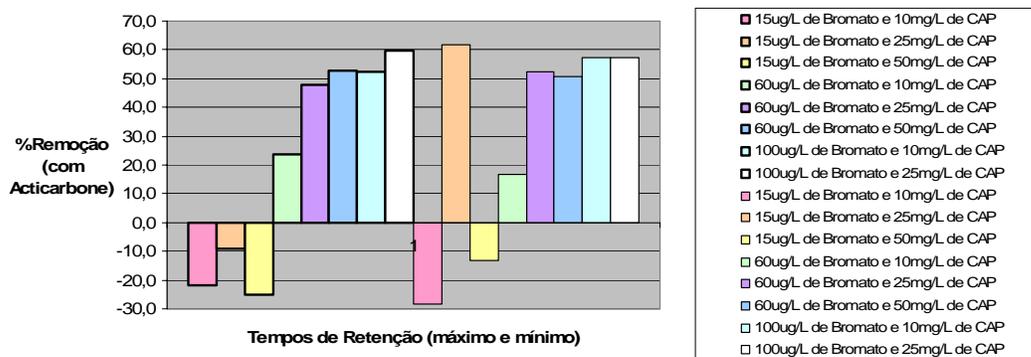


Figura 28 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Acticarbonone

Os resultados obtidos com o Acticarbone foram muito semelhantes aos resultados obtidos com o Sorbopor MV 125, não parecendo existir diferenças significativas nas percentagens de remoção entre os ensaios com um tempo de retenção máximo e os com um tempo de retenção mínimo. Também neste caso as primeiras três barras correspondem a ensaios com uma água com 15 µg/L de bromato, indicando inexistência de adsorção para este caso. A última barra para cada um dos tempos de retenção (máximo e mínimo) pode indicar deteoração da amostra aquando da sua análise.

4.2.4.3 Carbopal

Os resultados obtidos para o Carbopal acompanharam os resultados do Sorbopor MV 125 e do Acticarbone, sendo a análise da figura 29 semelhante à análise das figuras 27 e 28.

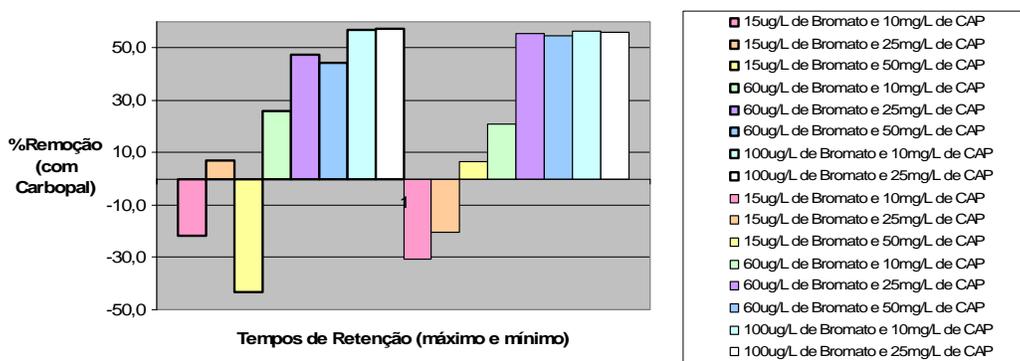


Figura 29 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Carbopal

De igual forma neste caso, não parece haver uma diferença significativa nas percentagens de remoção entre os ensaios com um tempo de retenção máximo e os com um tempo de retenção mínimo. Mais uma vez, as primeiras três barras correspondem a ensaios com uma água com 15 µg/L de bromato, ou seja, difícil adsorção a esta concentração de bromato na água. A última barra indica novamente possível deteoração da amostra, devido ao tempo que demorou a ser analisada.

4.2.4.4 Sorbopor MV 118P

Os resultados relativos ao Sorbopor MV 118P estão representados na figura 30.

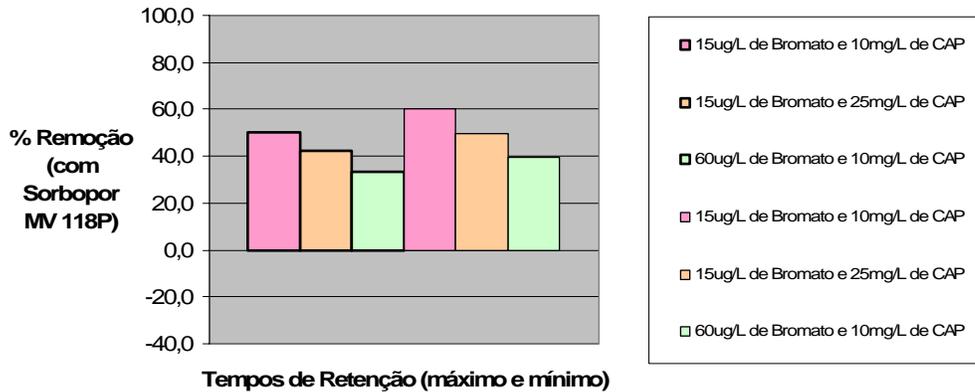


Figura 30 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 3 barras) e mínimo (últimas 3 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados com o Sorbopor MV 118P

Os resultados obtidos com o Sorbopor MV 118P indicam uma remoção de bromato ligeiramente maior para tempos de retenção mínimos quando comparado com os resultados obtidos para tempos de retenção máximos. Os ensaios efectuados com água ozonizada 15 µg/L de bromato (2 primeiras barras de cada um dos tempos testados) parecem indicar que nestas condições, com este carvão, consegue-se maior percentagem de remoção de bromato. O facto da quarta barra de cada um dos tempos testados ser zero também pode estar relacionada com o facto de a amostra, aquando da análise, já não se apresentar em boas condições.

4.2.4.5 Sem CAP

Os resultados obtidos com o branco (sem CAP) encontram-se apresentados na figura 31.

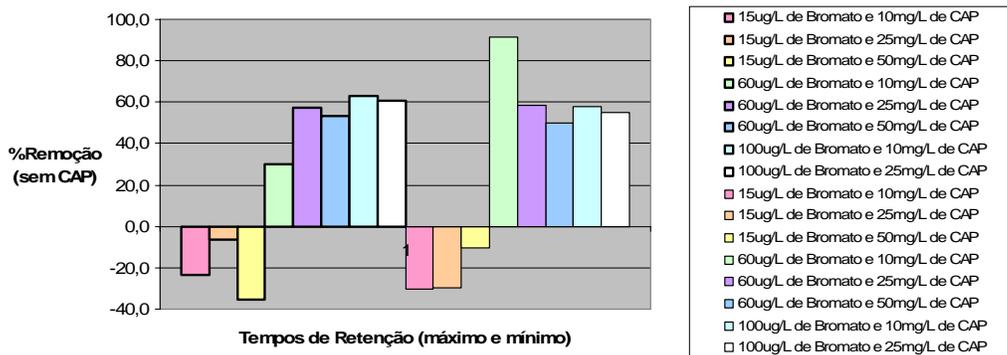


Figura 31 - Representação das percentagens de remoção de bromato para os tempos de retenção máximo (primeiras 8 barras) e mínimo (últimas 8 barras) estudados, ao longo dos ensaios realizados sem CAP (brancos)

Na figura 31 pode observar-se resultados tão bons aos resultados obtidos com os CAP estudados, sendo que a remoção de bromato ocorre apenas para água com concentrações de bromato iguais e superiores a 60 µg/L. Mais uma vez, os resultados obtidos para a última barra não acompanham os resultados obtidos anteriormente.

4.2.5 Influência do Coagulante nos ensaios

Os resultados obtidos teriam elevado significado se não se tivesse obtido melhores resultados nos ensaios em que não se utilizou CAP, mas apenas coagulante e floculante. Este facto parece indicar que o processo sem CAP poderá conseguir tão bons ou melhores percentagens de remoção de bromato do que o processo com CAP.

Assim resolveu estudar-se a possível influência do coagulante e do floculante na adsorção do bromato. Infelizmente, não foi possível, por falta de dados, estudar-se a relação do floculante nestes ensaios. Mas pôde averiguar-se a influência do coagulante. O quadro 12 pretende comparar se a concentração de coagulante teria algum efeito na remoção de bromato, comparando-se alguns valores em que se tinham conseguido remoções significativas de bromato com a concentração de coagulante aplicada nesse mesmo dia.

Quadro 12 – Comparação de algumas percentagens de remoção com a concentração de coagulante aplicada, para o mesmo dia

Datas	[BrO ₃ ⁻] (µg/L) AO/AT	Percentagem de remoção (%)	Coagulante (ppm)
10/10/05	89 / 41	53,9	35
17/10/05	110 / 54	50,9	35
24/10/05	75 / 54	28,0	35
31/10/05	58 / 58	0,0	35
26/02/07	11,44/8,05	29,6	110
25/02/08	21,0/5,0	76,2	80
16/04/08	19,0/16,0	15,8	60

Apesar de não existirem mais evidências e deste facto não ser em nada conclusivo, pode verificar-se que quando existe uma das mais elevadas percentagem de remoção (76,2%) a concentração de coagulante também era relativamente elevada (80 ppm).

Perante estes resultados, compararam-se os valores de concentração de bromato na água tratada, a percentagem de remoção de bromato e a concentração de coagulante, desde Fevereiro de 2005 até Janeiro de 2008, de forma a confirmar a influência do coagulante na remoção de bromato, como mostra o figura 32.

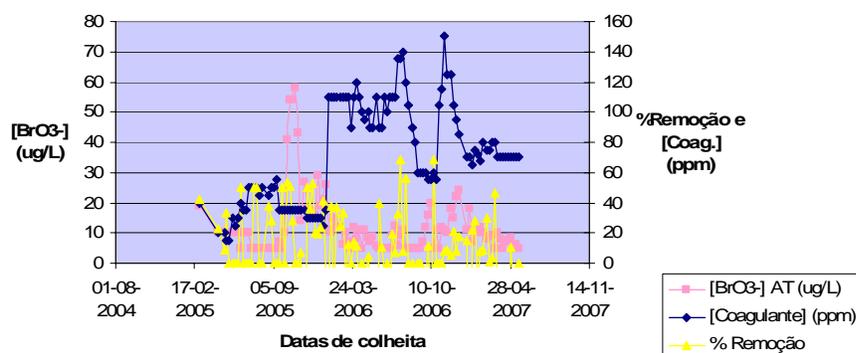


Figura 32 – Representação da relação entre a concentração de coagulante e a redução de bromato da água ozonizada para a água tratada, desde Fevereiro de 2005 até Janeiro de 2008

À escala real, ou seja, na ETA de Alcantarilha, não parece existir uma relação directa entre a concentração de coagulante aplicada e a diminuição de bromato da água ozonizada para a água tratada, uma vez que a correlação entre estes dois parâmetros, entre Janeiro de 2005 e Maio de 2007, é de -0,10, ou seja, inexistente.

5 Conclusões e Perspectivas futuras

Como referido, este estudo surgiu na sequência de estudos anteriores (Assunção, 2007) que sugeriam, para a ETA de Alcantarilha, a remoção/redução de bromato através de alterações tecnológicas no processo de tratamento da água. Estas alterações poderiam ser: a escolha de um CAP adequado à adsorção de bromato, uma vez que já existe um sistema de CAP nesta ETA (bastava substituir o CAP actualmente aplicado); ou como segunda opção a separação das duas origens de água a tratar.

Na presente dissertação avaliou-se a remoção/redução de bromato com 3 tipos de CAP. Os 3 CAP's estudados foram escolhidos de acordo com as características consideradas como sendo as adequadas à adsorção (remoção) de bromato. Este facto pode justificar a obtenção de resultados semelhantes para os 3 tipos de CAP na remoção de bromato.

Para além disto, as características seleccionadas, neste estudo, para a escolha dos CAP's parecem estar adequadas à adsorção (remoção) de bromato, pelo menos para concentrações de bromato na água superiores a 60 µg/L.

Para além destes três CAP's também foi estudado o CAP aplicado actualmente na ETA de Alcantarilha e os brancos (ensaios sem CAP) de cada ensaio realizado.

Perante os resultados obtidos com o Sorbopor MV125, o Acticarbono, o Carbopal e com o branco pode concluir-se que afinal as remoções obtidas para estes CAP's não ocorreu ou não têm significado, uma vez que na ausência dos mesmos conseguiu remover-se bromato em percentagens semelhantes. Isto indica que estes CAP's não são adequados à adsorção de bromato.

Os resultados obtidos aquando da comparação da percentagem de remoção de bromato e das três concentrações de bromato testadas, assim como os resultados obtidos através da comparação da percentagem de remoção de bromato com a concentração de CAP, permitem concluir que os carvões seleccionados (Sorbopor MV125, o Acticarbono e o Carbopal) conseguem remover/reduzir bromato quando este se apresenta na água ozonizada a uma concentração igual e superior a 60 µg/L. Para água com uma concentração de bromato relativamente baixa (15 µg/L) a remoção/redução é dificultada. Este facto pode dever-se aos iões bromato encontrarem-se em tão reduzida quantidade na água que a sua adsorção torna-se bastante difícil. A concentração de CAP de 25 mg/L revelou resultados mais consensuais, bem como uma elevada adsorção.

Assim, de forma geral, pode concluir-se que para uma água ozonizada com 60 µg/L de bromato e para os ensaios em que se aplicam concentrações de CAP de 25 mg/L e de 50 mg/L, as percentagens de remoção são superiores às dos ensaios em que se aplicam concentrações de CAP de 10 mg/L.

Os resultados obtidos com o Sorbopor MV 118P permitem concluir que se consegue remover bromato, na ordem dos 40-50%, para baixas concentrações deste ião na água ozonizada (15 µg/L), assim como para uma água com 60 µg/L de bromato. No entanto, os resultados com este CAP numa água com 60 µg/L de bromato não são totalmente conclusivos uma vez que a amostra demorou 3 semanas para ser analisada suspeitando-se de deterioração da mesma.

Os resultados obtidos para uma água com 100 µg/L de bromato e utilizando-se 50 mg/L de CAP podem não retratar a realidade uma vez que para além de não acompanharem os resultados anteriores, como seria de esperar, a amostra parece estar deteriorada uma vez que só foi analisada 1 mês após o ensaio, devido a problemas no cromatógrafo (o bromato não se conserva na água por muito tempo, mesmo com a etilenodiamina).

Relativamente aos resultados obtidos para tempos de retenção máximos e mínimos pode concluir-se que utilizando o Sorbopor MV 125, o Acticarbono, o Carbopal e o branco não parece existir diferenças significativas nas percentagens de remoção entre os ensaios com um tempo de retenção máximo e os com um tempo de retenção mínimo.

Os resultados obtidos com o Sorbopor MV 118P indicam uma remoção de bromato ligeiramente maior para tempos de retenção mínimos quando comparado com os resultados obtidos para tempos de retenção máximos.

A suspeita de uma correlação entre a concentração de coagulante e a remoção de bromato não se confirmou, no entanto, o coagulante parece diminuir a eficiência de remoção de bromato por parte do CAP.

As principais conclusões deste estudo os CAPs estudados, Sorbopor MV 125, Acticarbono e Carbopal só conseguem adsorver bromato existente na água, quando este se apresenta em concentrações iguais ou superiores a 60 µg/L. Nestes casos a percentagem de remoção de bromato da água pode atingir os 60%. No entanto, os resultados obtidos nos ensaios sem CAP apresentaram-se muito semelhantes aos resultados referidos anteriormente, podendo afirmar-se que à partida o uso de CAP será desnecessário, pelo

menos nas condições estudadas. Isto indica que a escolha do tipo de CAP influencia largamente os resultados.

Em situações em que a concentração de bromato na água para consumo humano é relativamente baixa (cerca de 15 µg/L) estes carvões não são adequados à adsorção de bromato. No entanto, o Sorbopor MV 118P parece conseguir adsorver algum bromato nestas condições, chegando a percentagens de remoção próximas de 50%.

Como averiguado os resultados revelaram inexistência de relação entre a concentração de coagulante e a remoção de bromato (ao contrário do que se suspeitava), no entanto, o coagulante ou o floculante (coloidal) parece diminuir a eficiência de remoção de bromato por parte do CAP.

Estas conclusões permitem sugerir que o Sorbopor MV 118P seja mantido no processo de tratamento na ETA de Alcantarilha.

Perante os resultados obtidos sugere-se que sejam testadas duas possibilidades para remover/reduzir o ião bromato da água tratada:

- separação das origens de água, tratando-se a água bruta superficial no processo normal de tratamento, com alterações de determinados parâmetros (redução da alcalinidade, do pH e do tempo de retenção), enquanto a água bruta subterrânea, uma vez mais alcalina e menos turva, tratar-se-ia por um processo físico, como por exemplo ultra-violetas. Esta água entraria a jusante do processo de pré-oxidação, e dependendo das suas características poderia entrar no processo de filtração;

- realização de ensaios com carvão activado granular (CAG) (apesar da sua aplicabilidade à escala real estar muito limitada) ou com filtros biológicos de carvão activado (BAC) (por exemplo, usando organismos desnitrificantes aptos a reduzir o bromato, demonstrando a readução de bromato num bioreactor desnitrificante alimentado com metanol) e averiguar a possibilidade de aplicar um sistema destes na ETA de Alcantarilha.

De salientar que, a Águas do Algarve, S.A., na ETA de Alcantarilha, está a conseguir através do controlo de diversas condições operacionais (reflectidas em parte no Plano de Segurança da Água) controlar o parâmetro bromato. Para além disso, o presente estudo, assim como o estudo de Assunção (2007) estão elaborados de acordo com o pior cenário possível, isto é anos de seca (como o ano de 2005, considerado nestes trabalhos) em que a

pré-oxidação foi reforçada (com maiores doses de ozono) e consequentemente obtiveram-se maiores concentrações de bromato na água.

Referências Bibliográficas

- ◆ Águas do Algarve, S.A., Folheto de “Estações de Tratamento de Água”, 2007a
- ◆ Águas do Algarve, Procedimento de Trabalho “Controlo do Processo de Captação e Tratamento de Água na ETA de Alcantarilha”, 2007b
- ◆ Águas do Algarve, S.A., “Sistemas Multimunicipais”, 2005 - <http://www.aguasdoalgarve.pt>, consultado a Junho de 2007c
- ◆ Almeida, C.; Mendonça, J.; Jesus, M.; Gomes, A.; “Sistemas Aquíferos de Portugal Continental”; Centro de Geologia, Instituto da Água; Lisboa, 2000
- ◆ Alves, C.; “Tratamento de Águas de Abastecimento”; Publindústria; Edições Técnicas; Porto, 2005
- ◆ Anónimo; “Carbón activo en el tratamiento de aguas”, Revista Ambientum, Edición Marzo, 2003 - http://www.ambientum.com/revista/2003_03/carbon.htm
- ◆ Assunção, A.; “Estudo das Condições Operacionais e Tecnológicas adequadas à remoção de Bromatos, nos processos de tratamento de água utilizados na Águas do Algarve, S.A.”; Relatório de Estágio da Licenciatura de Engenharia Biotecnológica, Universidade do Algarve, Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Faro, 2007
- ◆ Barreiros, A.; Andrade, F.; “Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água do Algarve”, Resumos das comunicações do Encontro Nacional de Entidades Gestoras de Água e Saneamento; Lisboa, 2003
- ◆ Borba, C.; “Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo”; Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química; 2006

- ◆ Butler, Ray; Godley, Andrew; Lytton, Lucy; Cartmell, Elise; “Bromate Environmental Contamination: Review of Impact and Possible Treatment”; Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 35, nº3, pag. 193-217, May-June 2005
- ◆ Carbochem, “Activated Carbon Decolorizing Properties”, 2007 - <http://www.carbochem.com>, consultado a Maio de 2008
- ◆ Cheremisinoff, P.; Ellerbusch; “Carbon Adsorption Handbook”; Ann Arbor Science Publishers, Inc. MI.; 1978
- ◆ Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.; “Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon”, Carbon, vol. 43, pág. 3132-3143, 2005
- ◆ Claudino, A.; “Preparação de Carvão Activado a partir de Turfa e sua utilização na remoção de poluentes”, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, FL, 2003
- ◆ *Diário da República – I Série-A*, Ministério do Ambiente, *Decreto – Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto*
- ◆ *Diário da República – I Série-A*, Ministério do Ambiente e do Ornamento do Território, *Decreto – Lei n.º 243/01 de 5 de Setembro*
- ◆ Droguett, S.; “Elementos de Catalisis Heterogenea”, Serie de Química; Secretaria General de la organización de los Estados Americanos; monografía nº 26; 1983
- ◆ Engber, D.; “How does activated carbon work? – what peach pits and molasses have to do with safe drinking water”, Slate Magazine, 28 of November 2005

- ◆ Filho, S. S.; “Optimização da aplicação do carvão activado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento”, Relatório de Pesquisa junto do Laboratório de Saneamento ‘Lucas Nogueira Garcez’, Universidade de São Paulo, 2006
- ◆ Franco, A.; Duarte, C.; “Caracterização da Qualidade da Água da Albufeira do Funcho”, Resumos das comunicações do 5º Congresso da Água, APRH; Associação Portuguesa de Recursos Hídricos; Lisboa, 2000 - <http://www.aphr.pt>, consultado em Agosto de 2007
- ◆ Gonçalves, M. E.; Camões, M. F.; Paiva, J. M.; Benoiel, M. J.; Carneiro, R. N.; “Validação do método de determinação simultânea dos iões brometo e bromato por cromatografia iónica em águas de consumo humano”; Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2003
- ◆ Hauck, D.; “What contaminants do activated carbon filters remove from water?”; North Dakota State University and U.S. Department of Agriculture cooperating; February 1992
- ◆ Henning, K.; Degel, J.; “Purification of air, water and off gas – Solvent recovery”; Paper presented at the Meeting of the European Rotogravure Association Engineers Group Multihouse/ France, 20/21 March, 1990
- ◆ Homem, E. M.; “Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em zeólita utilizando Sistema de Leito Fluidizado”; Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química; 2001
- ◆ Huang, W. J.; Chen, C. Y.; Peng, M. Y.; “Adsorption/ reduction of bromate from drinking water using GAC: Effects on carbon characteristics and long-term pilot study”; Water SA 30; Water Research Commission, vol. 30, nº3, table of contents 11, July 2004

- ◆ Huang, W. J.; Peng, H. S.; Peng, M. Y.; Chen, C. Y.; “Removal of bromate and assimilable organic carbon from drinking water using granular activated carbon” Water Science and Technology 50, pag. 73-80, England, 2004
- ◆ IRAR, “Controlo dos Bromatos na Água para Consumo Humano”, Recomendação IRAR nº 07/2005 – Instituto Regulador de Águas e Resíduos; 2005
- ◆ Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J.; “Active Carbon”, Ellis Horwood Limited, 1991
- ◆ Kappel, F. I.; Balbino, N. S.; Schneider, R. de C.; Rodriguez, A. L.; Mählmann, C. M.; Bergonzi, R.; “Avaliação da Produção de Carvão Ativado a partir da torta residual do processo de extracção de óleo de girassol”; 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil
- ◆ Kirisits, M.; Snoeyink, V.; Kruithof, J.; “The reduction of bromate by granular activated carbon”; Water research, vol. 34, nº17, pág. 4250-4260, 2000
- ◆ Kirisits, M.; Snoeyink, V.; Inan, H.; Chee-sanford, J.; Raskin, L.; Brown, J.; “Water quality factors affecting reduction in biologically active carbon filters”; Water research, vol. 35, nº4, pág. 891-900, 2001
- ◆ Kurokawa, Y.; Takayama, S.; Konishi, Y.; Hiasa, Y.; Asahina, S.; Takahashi, M.; Maekawa, A.; Hayashi, Y.; “Long-term in vivo carcinogenicity tests of potassium bromate, sodium hypochlorite, and sodium chlorite conducted in Japan”; Environmental Health Perspectives, vol. 69, pág. 221-235, 1986
- ◆ Leitão, Herlander L., “Eficácia das estações de tratamento de águas residuais municipais”, DGA, Abril de 1996

- ◆ Letterman, R. D.; “Water quality and treatment: a handbook of community water supplies”; 5th Edition, New York: MacGraw – Hill: American Water Works Association; 1999
- ◆ Lopes, A.; Rodrigues, R.; Orlando, M.; “O Aproveitamento Sustentável dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Sistema Aquífero Querença-Silves na Seca de 2004/2005”, Direcção de Serviços de Recursos Hídricos; Instituto da Água; Lisboa, 2005
- ◆ Majego, “Produtos – Cárbon Activado”, 2008 - <http://www.majego.com>, consultado em Agosto de 2008
- ◆ Marchetto, M.; Filho, S. S.; “Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão activado em pó”; Artigo Técnico; Eng. San. Ambient.; vol. 10, nº3, pp 243-252, Julho a Setembro 2005
- ◆ Masel, R.; “Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces”; Wiley series in chemical engineering; 1st Edition, 1996
- ◆ Meijers, R. e Kruithof, J.; “Potential treatment options for restriction of bromate formation and bromate removal”, Atelier International Workshop – Bromate and Water Treatment, Paris, França, 1993
- ◆ Mendes, B.; Oliveira, J.; “Qualidade da Água para Consumo Humano”; Lidel, Edições Técnicas, Lda.; Lisboa, 2004
- ◆ Menendez, I.; Fuertes, A.; “Aging of carbon membranes under different environments”, Carbon, vol. 39, pág. 733-740, 2001

- ◆ Metcalf & Eddy; “Wastewater Engineering – Treatment and Reuse”; 4th ed. McGraw-Hill, International Edition; New York, 2003
- ◆ Miller, J. ; Snoeyink, V. ; Harrell, S. ; “The effect of granular activated carbon surface chemistry on bromate reduction”, *Disinfection By-Products in Water Treatment – The Chemistry of their Formation and Control*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996
- ◆ Mucciaccito, J. C.; “Conceitos e Aplicações do Carvão Activado”; in “Revista Meio Filtrante”, Ano V – Edição nº 22 - Setembro/Outubro 2006 – www.meiofiltrante.com.br
- ◆ Najm, I.N., V.L. Snoeyink, B.W. Lykins, and J.Q. Adams, "Powdered Activated Carbon for Drinking Water Treatment: A Critical Review," *Journal AWWA*, **83**:1, pag. 65-76, 1991
- ◆ Norit, “Norit Activated Carbon”, 2007 - <http://www.norit.com> e <http://www.norit.info>, consultado a Maio de 2008
- ◆ Oliveira, Nuno; Relatório de Projecto “Estudo da tratabilidade da água (resultante da mistura: superficial/ subterrânea) numa ETA convencional”, Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária, Beja, 2006
- ◆ Pérez-Candela, M.; Martín-Martínez, J.; Torregrosa-Maciá, R.; “Chromium (VI) removal with activated carbons”; *Water Res.* 29 (9), pag. 2174-2180; 1995
- ◆ PUC, “Adsorção em Carvão Activado e outros materiais”; PUC – Rio – Certificação Digital Nº 0511121/CA, pag. 34-52; Brasil, 2008

- ◆ Razvigorova, M.; Budinova, T.; Petrov, N.; Minkova, V.; “Purification of water by activated carbons from aricot stones, lignites and anthracite”; Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences; Elsevier, 27 August 1998
- ◆ Siddiqui, M.; Amy, G.; Ozekin, K.; Zhai, W.; Westerhoff, P.; "Alternative strategies for removing bromate", Journal - American Water Works Association, vol. 86, nº10, pág. 81-96, 1994
- ◆ Siddiqui, M.; Zhai, W.; Amy, G.; Mysore, C.; "Bromate ion removal by activated carbon", Water Research, vol. 30, nº7, pág. 1651-1660, July 1996
- ◆ Sontheimer, H.; Crittenden, J.; Summers, R.; “Activated Carbon for Water Treatment”; DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Univ. Karlsruhe, Fed. Rep. of Germany, 1988
- ◆ Suidan, M.; Snoeyink, V.; Schmitz, R.; "Reduction of Aqueous HOCl with Granular Activated Carbon"; Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, 103, EE4, pag. 677-691; 1977
- ◆ Suidan, M.; Snoeyink, V.; Schmitz, R.; "Reduction of Aqueous Free Chlorine with Granular Activated Carbon - pH and Temperature Effects"; Environmental Science and Technology, 11, 8, pag. 785-789; 1977
- ◆ USEPA, “Health risk assessment/characterization of the drinking water disinfection by-product bromate”, Office of Science and Technology, Office Water, 13 March 1998
- ◆ von Gunten, U.; Hoigné, J.; “Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters”; Aqua 41, pag. 299-304; 1992

- ◆ von Gunten, U.; Hoigné, J.; “Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions”; Environ. Sci. Technol. 28, pag. 1234-1242; 1994

- ◆ von Gunten, U.; Hoigné, J.; Bruchet, A.; “Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters”; Water Supply, 13, pag. 45-50; 1995

- ◆ Voudrias, E.; Dielmann, L.; Snoeyink, V.; Larson, R.; McCreary, J.; Chen, A.; “Reactions of Chlorite with Activated Carbon and with Vanillic Acid and Indan Adsorbed on Activated Carbon”; Water Res., 17:9, pag. 1107-1114, Setembro 1983

- ◆ Ying, W.; Guozhong, C.; "Synthesis and electrochemical properties of InVO₄ nanotube arrays"; Journal of Materials Chemistry 17, 894–899, 2007

Anexos

Anexo I - Mapa do sistema multimunicipal de tratamento e abastecimento de água ao Barlavento e ao Sotavento Algarvios

Anexo II – Fluxograma do Processo de Tratamento de Água na ETA de Alcantarilha

Anexo III – Fluxograma do processo de Pré-oxidação, na ETA de Alcantarilha

Anexo IV – Fichas Técnicas dos CAP utilizados

