



Fábio Alexandre Marques Almeida

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Contribuição para o estudo da remoção de Selénio em águas residuais

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária

Orientador: António Pedro de Macedo Coimbra Mano,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.

Co-orientador: Mestre Luís Ghira, Águas de Santo André

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Vogal: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano
Vogal (Arguente): Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2014



Fábio Alexandre Marques Almeida

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

Contribuição para o estudo da remoção de Selénio em águas residuais

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária

Orientador: António Pedro de Macedo Coimbra Mano,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa.
Co-orientador: Mestre Luís Ghira, Águas de Santo André

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Vogal: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano
Vogal (Arguente): Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2014

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA REMOÇÃO DE SELÉNIO EM ÁGUAS RESIDUAIS

Copyright © Fábio Alexandre Marques Almeida, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, avós e irmãs por terem sempre acreditado em mim e me prestarem dia-após-dia momentos de alegria e ensinamentos valorosos. Um Obrigado especial aos meus pais por me terem dado esta oportunidade de ingressar no ensino superior.

Quero expressar a minha gratidão à minha namorada pelo apoio, motivação e paciência que sempre demonstrou e pela ajuda fundamental na formatação da dissertação de mestrado.

Agradeço ao professor António Pedro Mano pela disponibilidade que sempre prestou, pela sinceridade nas suas críticas construtivas e rapidez na resposta a dúvidas pontuais.

Agradeço ainda aos Engenheiros Luís Ghira, Filipe Lopes e Ângela Romão pela forma que me receberam nas Águas de Santo André, por todos os conhecimentos que me transmitiram, pela simpatia e disponibilidade para me ajudar e esclarecer, e ainda pela oportunidade de visitar e conhecer não só todo o funcionamento da ETAR, ETA e do RESIM, mas também dos sistemas de captação e distribuição de água e dos sistemas de recolha e rejeição de efluentes.

Agradeço ainda ao Eduardo, ao Morais, ao Abrantes e a outros funcionários da Águas de Santo André que permitiram que os acompanhasse, e que me elucidaram das suas tarefas diárias e de alguns problemas com que se deparam no dia-a-dia.

Por fim mas não menos importante, agradeço aos meus colegas e amigos da faculdade pelo companheirismo e também pela aprendizagem extra que adquiri graças a eles.

RESUMO

O selénio é um elemento essencial numa reduzida faixa de concentrações e que pode originar efeitos adversos nos seres vivos, quer por se apresentar em excesso ou, inversamente, em caso de deficiência. A especiação do selénio é complexa, podendo encontrar-se na natureza sob vários estados de oxidação, o que dificulta a sua remoção dos efluentes.

A presente Dissertação incluiu a revisão do estado da arte dos processos e tecnologias que removem selénio de águas residuais e, também a forma de limitar a sua presença nas lamas. A estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Ribeira dos Moinhos, Sines, foi utilizada como caso de estudo, tendo-se procurado avaliar qual ou quais as soluções que melhor permitirão fazer face à presença de selénio nas lamas da ETAR.

Apesar de não ter sido identificada nenhuma tecnologia que permita a resolução do problema, foram definidas várias hipóteses. Por um lado, a solução pode envolver a utilização de uma tecnologia no pré-tratamento do efluente da Petrogal, como o ZVI, com o objectivo de limitar as interferências de outros compostos que estejam presentes nas águas residuais mais a jusante. Por outro lado, a aplicação de hidróxido ferroso às lamas mistas criando condições redutoras e a estabilização de lamas com cal viva poderão permitir a fixação do selénio à fase sólida, reduzindo o selénio no eluato das lamas.

Termos-chave: Selénio, tecnologias, remoção, eluato da lama, especiação, monitorização

ABSTRACT

Selenium is an essential element in a reduced range of concentrations and that may cause adverse effects on live organisms, either by presenting in excess or, inversely, in case of deficiency. The speciation of selenium is complex and may be found in nature on various oxidation states, which difficult their removal from the effluents.

This Thesis included a review of the state of the art of processes and technologies that remove selenium from wastewater and also the form to limit their presence in sludge. The wastewater treatment plant (WWTP) of Ribeira dos Moinhos, Sines, was used as a case study, having sought evaluate which the solutions that best will allow to face the presence of selenium in WWTP sludge.

Despite not having been identified no technology that allow the resolution of the problem, several hypotheses were defined. On the one hand, the solution may involve the use of one technology in pre-treatment of the Petrogal effluent, as ZVI, with the aim to limit interferences from other compounds which are present in wastewater further downstream. On the other hand, the application of ferrous hydroxide to the mixed sludge creating reducing conditions and the sludge stabilization with lime may allow the attachment of selenium in the solid phase, reducing the selenium in the eluate of the sludge.

Keywords: Selenium, technologies, removal, eluate of sludge, speciation, monitoring

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABMet™ – Remoção Biológica Avançada de Metais

ABSR – Sistema por Algas bacterianas

CBO – Carência Bioquímica de Oxigênio

COT – Carbono Orgânico Total

FBR – Reactor de leito fluidizado

GAC – Carvão activado granular

HG-AAS – Espectrometria de adsorção atômica com geração de hidretos

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado

ICP-OES – Espectrometria óptica de emissão com plasma indutivo acoplado

O&G – Óleos e Gorduras

ORP – Potencial de oxidação-redução

SeClear™ – Processo de desionização capacitivo

GC-MS – Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa

SRB – Bactérias redutoras de sulfato

SST – Sólidos Suspensos Totais

TROG – Tanque de Remoção de Óleos e Gorduras

U.S.G.S. – *U.S. Geological Survey*

UASB – Reactor anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente

USEPA – *U.S. Environmental Protection Agency*

VLE – Valor Limite de Emissão

VMA – Valor Máximo Admissível

VMR – Valor Máximo Recomendável

XAFS – Estrutura fina de absorção de raio-X

XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XRD – Espectroscopia de difracção de raio-X

ZVI – Ferro de valência zero

ÍNDICE

1.	Introdução	1
1.1.	Aspectos gerais	1
1.2.	Objectivos.....	1
1.3.	Organização da dissertação.....	2
2.	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1.	Introdução.....	3
2.2.	Química do selénio.....	7
2.3.	Monitorização e avaliação da especiação do selénio	10
2.4.	Exposição ao selénio: Causas e conseqüências na saúde	11
2.5.	Principais tecnologias de remoção de selénio em efluentes	12
2.5.1.	Processos Físico-químicos	13
2.5.1.1.	Nanofiltração e Osmose inversa	13
2.5.1.2.	Lagoas de evaporação	14
2.5.1.3.	Sistema avançado de evaporação	15
2.5.1.4.	Adsorção por ferridrita	16
2.5.1.5.	Adsorção por NanoFe	17
2.5.1.6.	Adsorção por carvão activado.....	17
2.5.1.7.	Adsorção por alumina activada	18
2.5.1.8.	Adsorção por electrocoagulação.....	18
2.5.1.9.	Adsorção por cascas de amendoim.....	19
2.5.1.10.	Sistema de filtração <i>Katchall</i> em meio LLC.....	19
2.5.1.11.	Adsorção por turfa e oxi-hidróxidos férricos.....	20
2.5.1.12.	Processo de desionização capacitivo (SeClear™)	20
2.5.1.13.	Adsorção por permuta iónica	20
2.5.1.14.	Adsorção por Jacobsite (MnFe ₂ O ₄).....	21
2.5.1.15.	Quimiossorção.....	21
2.5.1.16.	Redução por hidróxido ferroso	21
2.5.1.17.	Redução química por ferro de valência zero (ZVI)	22
2.5.1.18.	Fotorredução	23
2.5.1.19.	Carbohidrazida	23

2.5.2.	Tratamentos Biológicos	23
2.5.2.1.	Zonas húmidas	24
2.5.2.2.	Reactor bioquímico passivo	26
2.5.2.3.	Remoção Biológica Avançada de Metais (ABMet™)	27
2.5.2.4.	iBIO®	28
2.5.2.5.	Sistema por Algas bacterianas (ABSR)	29
2.5.2.6.	Assimilação por algas.....	30
2.5.2.7.	Reactor anaeróbio de manto de lamelas de fluxo ascendente (UASB)	30
2.5.2.8.	Reactor de leiteo fluidizado (FBR)	32
2.5.2.9.	Reactor biológico de membrana baseado em hidrogénio (MBfR)	32
2.5.2.10.	Outros sistemas convencionais que permitem remover selénio.....	33
3.	Legislação	35
4.	Caso de estudo	39
4.1.	Descrição da linha de tratamento da ETAR de Ribeira dos Moinhos	39
4.1.1.	Fase líquida	39
4.1.2.	Fase sólida	44
4.2.	Análise crítica à linha de tratamento	45
4.3.	Características quantitativas e qualitativas	46
5.	Discussão dos resultados	53
6.	Conclusões.....	57
7.	Bibliografia.....	59
	ANEXOS.....	65
	ANEXO I	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Preço do selénio em Euros por tonelada, no período de 1910-2012	4
Figura 2.2 – Ciclo global do selénio	5
Figura 2.3 – Locais com elevada contaminação de selénio identificados a partir de 2004.....	6
Figura 2.4 – Diagrama Pourbaix da especiação de selénio	7
Figura 2.5 – Ciclo bioquímico do selénio sendo a) Redução desassimilativa, b) Redução assimilativa, c) Alquilação, d) Desalquilação, e) Oxidação, f) Precipitação bioinduzida e g) Dismutação.....	9
Figura 2.6 – Lagoa de evaporação de <i>Tulare Lake Drainage District, San Joaquin Valley, CA</i> ..	15
Figura 2.7 – Sistema avançado de evaporação.....	16
Figura 2.8 – Diagrama do processo por electrocoagulação seguida de microfiltração	19
Figura 2.9 – Zonas húmidas construídas de fluxo superficial (A) e de fluxo subsuperficial (B)..	25
Figura 2.10 – Configuração de um reactor bioquímico passivo de fluxo descendente com regulador do nível de água.....	26
Figura 2.11 – Diagrama da tecnologia ABMet™ materializada por dois biorreactores	28
Figura 2.12 – Diagrama relativo à linha de tratamento da tecnologia iBIO®.....	29
Figura 2.13 – Tecnologia <i>Light Immersion Technology</i> ™	30
Figura 2.14 – Reactor UASB.....	31
Figura 2.15 – Diagrama esquemático de uma linha de tratamento para a remoção biológica de nutrientes.....	33
Figura 2.16 – Diagrama esquemático de uma linha de tratamento por lamas activadas.....	34
Figura 4.1 – Diagrama linear da ETAR de Ribeira dos Moinhos	39
Figura 4.2 – Grade grossa mecânica e respectivo parafuso transportador.....	40
Figura 4.3 – Classificador de areias (à esquerda) e desarenador (à direita)	40
Figura 4.4 – <i>Step-screen</i> e respectivo parafuso compactador	41
Figura 4.5 – Vista aérea dos dois TROG, estando um deles em manutenção	41
Figura 4.6 – Vista interior de parte de um TROG em manutenção com 6 hidroinjectores visíveis.....	42
Figura 4.7 – Tanque de homogeneização	42
Figura 4.8 – Vista aérea dos 2 decantadores primários	42
Figura 4.9 – Vista parcial do reactor biológico.....	43
Figura 4.10 – Vista geral de um dos decantadores secundários.....	43

Figura 4.11 – Vista aérea dos dois flutuadores por ar dissolvido	44
Figura 4.12 – Espessador gravítico.....	44
Figura 4.13 – Vista lateral de uma das centrífugas no edifício da desidratação	45
Figura 4.14 – Concentração de selénio (mg/L) na água residual afluyente à ETAR e na água residual tratada.....	48
Figura 4.15 – Concentração média de selénio (mg/L) ao longo da linha de tratamento da ETAR para o período 2010-2012.....	49
Figura 4.16 – Selénio precipitado e solúvel ao longo da linha de tratamento da ETAR para o período 2010-2012	50
Figura 4.17 – Selénio lixiviado e selénio na lama desidratada no período de amostragem entre 2010 e 2012.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Compostos de selénio e respectivas aplicações industriais.....	3
Tabela 2.2 – Espécies de selénio presentes em efluentes de refinaria antes da introdução de tecnologias de remoção	6
Tabela 3.1 – Valores limite de emissão (VLE) de parâmetros em Água Residual Industrial	36
Tabela 3.2 – Valores limite de emissão (VLE) de parâmetros em água residual salina	37
Tabela 3.3 – Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais tratadas pela ETAR de Ribeira dos Moinhos	37
Tabela 4.1 – Valores de CBO ₅ e Óleos e gorduras admitidos à entrada e valores esperados à saída de acordo com as eficiências de remoção expectáveis	46
Tabela 4.2 – Contributo de água residual urbana, industrial e doméstica para a água residual total que aflui à ETAR em termos de caudal médio diário anual de 2010-2013 e respectiva percentagem.....	46
Tabela 4.3 – Parâmetros da água residual afluyente à ETAR e da água tratada	47
Tabela 4.4 – Caudal médio diário, concentração média, carga média diária e anual de selénio por fonte emissora e respectivo contributo percentual	48
Tabela 4.5 – Valores de pH, caudal (m ³ /dia), concentração (mg/L), carga (kg/dia) e percentagem de retenção de selénio (%)	50
Tabela 4.6 – Valores de selénio residual na lama desidratada e correspondente lixiviado em mg/kg de matéria seca, obtidos entre 2010 e 2012	51

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

O selénio foi descoberto em 1817 por Jöns Jakob Berzelius, sob a forma elementar, na lama de uma câmara de chumbo utilizada na produção de ácido sulfúrico. A sua presença vestigial associada ao telúrio é encontrada frequentemente em minérios de ouro, prata, cobre, zinco e chumbo (Wiberg *et al.*, 2001).

O selénio é comercializado para diversos fins, sofrendo oscilações na sua valorização consoante a oferta e a procura (U.S.G.S., 2013). Por outro lado, é um elemento sob o qual ainda pouco se sabe. Encontra-se na natureza sob o estado sólido, líquido e gasoso, estando presente no solo, nas rochas, no ar e na água, podendo afectar os seres vivos (Séby *et al.*, 2001; Sandy e DiSante, 2010). Deste modo, os efeitos do selénio no ambiente e nos seres vivos têm gerado elevadas preocupações.

O Homem influencia a mobilidade do selénio, principalmente através da produção de águas residuais domésticas que podem conter compostos orgânicos de selénio, da produção e combustão de combustíveis fósseis, de actividades mineiras e da utilização de fertilizantes, ampliando os perigos inerentes ao selénio (Heninger *et al.*, 1997; Sandy e DiSante, 2010). Por um lado, a exposição do Homem a uma excessiva concentração de selénio pode provocar efeitos adversos tais como náuseas, vómitos, sintomas cardiovasculares e asfixia. Por outro lado, a deficiência de selénio no organismo também provoca efeitos negativos como a dificuldade de locomoção, paralisia, perda de cabelo e defeitos nas unhas e pele, pois este elemento também é essencial nos seres vivos (USHHS, 2003).

Existe, pois, uma necessidade acrescida de determinar a concentração de selénio e as espécies em que este se converte, com o objectivo de avaliar a sua perigosidade para os seres vivos. No entanto, a identificação das espécies em que o selénio aparece é difícil, pois estas alteram-se em função de diversos factores (Séby *et al.*, 2001).

Apesar de existirem tecnologias capazes de remover o selénio da água, são poucas ou nenhuma as que estão direccionadas para a remoção específica deste elemento.

1.2. Objectivos

A presente dissertação tem por objectivo rever o estado da arte dos processos e tecnologias que removem selénio de águas residuais e, também a forma de limitar a sua presença nas lamas. A estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Ribeira dos Moinhos, Sines, foi utilizada como caso de estudo, tendo-se procurado avaliar qual ou quais as soluções que melhor permitirão fazer face à presença de selénio nas lamas da ETAR.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

- No Capítulo 1 é feita uma breve perspectiva histórica, introduzindo-se a problemática do selénio para o ambiente e para o Homem;
- No Capítulo 2 efectua-se uma revisão bibliográfica onde são abordadas as várias utilizações do selénio e a sua valorização no mercado, as fontes naturais e antropogénicas, a sua concentração no solo e na água, a sua especiação e os factores e reacções que a influenciam. Neste capítulo são também apresentadas as técnicas de determinação das espécies de selénio, os efeitos na saúde humana devido à exposição ao selénio e as principais tecnologias que permitem removê-lo;
- No Capítulo 3 é abordada a legislação em vigor quer para a água residual afluyente a uma ETAR, quer para a água tratada e para a lama produzida;
- No Capítulo 4 caracteriza-se a ETAR da Ribeira dos Moinhos, que suporta o caso de estudo, nomeadamente as características quantitativas e qualitativas da água residual afluyente e da água tratada, da linha de tratamento da ETAR e ainda das lamas produzidas;
- No Capítulo 5 discute-se os resultados obtidos e a aplicabilidade das várias tecnologias abordadas no capítulo 2 ao caso de estudo apresentado no capítulo 4;
- No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Introdução

A utilização do selénio é alargada às mais diversas áreas, nomeadamente na indústria do vidro para alterar a sua coloração, na electrónica pelas suas características fotoeléctricas e semicondutoras, como fertilizante em solos onde este é deficiente e suplementos dietéticos para pessoas com deficiência de selénio no organismo. O selénio é igualmente utilizado no fabrico de champôs anticaspa e de fungicidas. A sua aplicabilidade está associada às diversas formas em que este ocorre na natureza como se resume na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Compostos de selénio e respectivas aplicações industriais (adaptado de Fernandes *et al.*, 2006 após modificação de Fishbein, 1983)

Compostos de selénio	Utilização
Selénio elementar (Se⁰)	Células fotoeléctricas, detonadores, catalisadores
Selenato de sódio (Na₂SeO₄)	Produção de insecticidas, vidro e medicamentos para animais
Dissulfeto de selénio (SeS₂)	Medicina veterinária
Sulfeto de selénio (SeS)	Champôs especiais e medicina veterinária
Dióxido de selénio (SeO₂)	Catalisador para oxidação, hidrogenação ou desidrogenação de compostos orgânicos
Hexafluoreto de selénio (SeF₆)	Isolante térmico gasoso
Oxicloreto de selénio (SeOCl₂)	Solvente para selénio, enxofre, telúrio, resinas, cola, asfalto e outros materiais
Disseleneto de tungsténio (WSe₂)	Produção de lubrificantes
Selenato cúprico (CuSeO₄)	Corantes e produção de ligas com cobre
Selenito de amónio [(NH₄)₂SeO₃]	Produção de vidro vermelho

O selénio é comercializado pelas indústrias de processamento de cobre onde este é produzido como subproduto da refinação de cobre e, assim sendo, a sua valorização aumenta em casos de baixa produção de cobre (Lenz e Lens, 2009). A procura da China por este elemento para a sua incorporação no fabrico de manganês tem introduzido uma elevada flutuação no seu valor. Esta flutuação é igualmente determinada pela produção de aço, sendo que uma menor produção de aço necessita de uma menor quantidade de manganês a ser incorporado e, por conseguinte, menor o valor do selénio (U.S.G.S., 2013).

Na Figura 2.1 apresenta-se a variação do preço do selénio entre os anos de 1910 e 2012, elaborada com base nos dados disponibilizados pela *U.S. Geological Survey*.

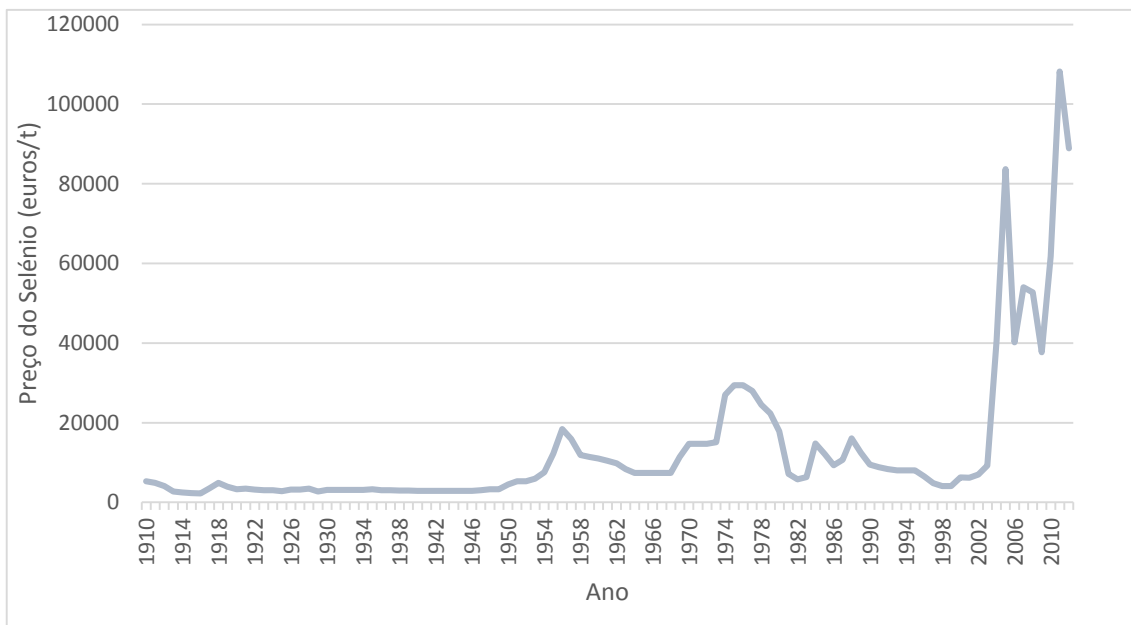


Figura 2.1 – Preço do selénio em Euros por tonelada, no período de 1910-2012 (Fonte: Porter e George, 2014)

As emissões de selénio para a atmosfera podem ser naturais ou antropogénicas, estimando-se em cerca de 62,5% e 37,5% respectivamente (Mosher e Duce, 1987, citado por Wen e Carignan, 2007). As emissões naturais estão associadas aos vulcões, erosão do solo e das rochas, incêndios florestais, sais marinhos, biosfera continental e marinha e, também, à acção do vento. Por outro lado, as emissões antropogénicas incluem a extracção mineira, a queima de combustíveis fósseis, a refinação de petróleo, as descargas de águas de drenagem agrícola e a utilização de produtos agrícolas (Sandy e DiSante, 2010).

Para além da atmosfera, os sistemas aquáticos também sofrem com as emissões de selénio e, por isso, a sua concentração está a aumentar devido principalmente às emissões antropogénicas (B´Hymer e Caruso, 2006). Estas emissões incluem um complexo fluxo entre emissores e receptores como se apresenta na figura 2.2, onde as emissões antropogénicas amplificam a taxa à qual a permuta de selénio se processa. A figura ilustra assim, a acumulação de selénio nos ecossistemas terrestres e marinhos, na atmosfera e nos seres vivos, sendo estas acumulações contínuas e permutáveis entre si.

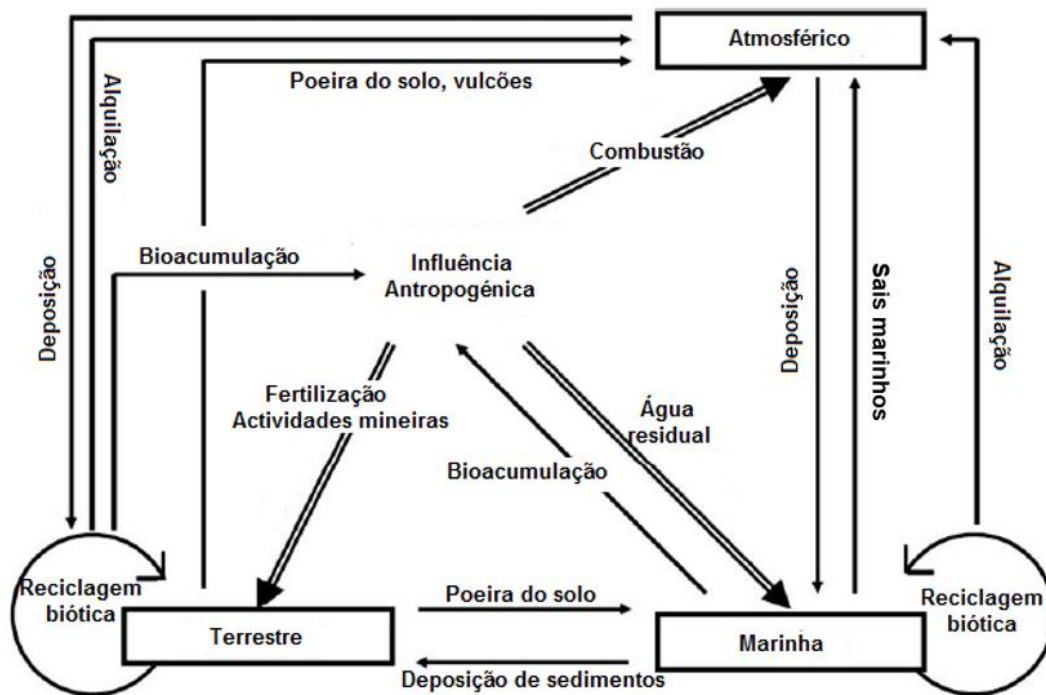


Figura 2.2 – Ciclo global do selênio (Fonte: adaptado de Lenz e Lens, 2009 após modificação de Haygarth, 1994)

A distribuição do selênio na crosta terrestre é heterogênea. Países como a China e o Brasil possuem solos com deficiência (< 0,1 mg Se/kg) e excesso (>0,5 mg Se/kg) (Dhillon e Dhillon, 2003, citado por Lenz e Lens, 2009), que podem distar de apenas 20 quilômetros. Por um lado, foram identificadas populações que sofriam de doenças associadas ao consumo de culturas locais cultivadas em solos com deficiência de selênio e, por outro, outras que apresentavam doenças associadas às culturas presentes em solos com excesso de selênio (solos originários de carvão) (Fordyce, 2006). Na Figura 2.3 indicam-se os locais que apresentam uma contaminação de selênio elevada devido, nomeadamente, à exploração de carvão, fosfato, ouro, prata, níquel, refinação de petróleo, combustão de carvão, fundição de metais e produção de lixiviados.

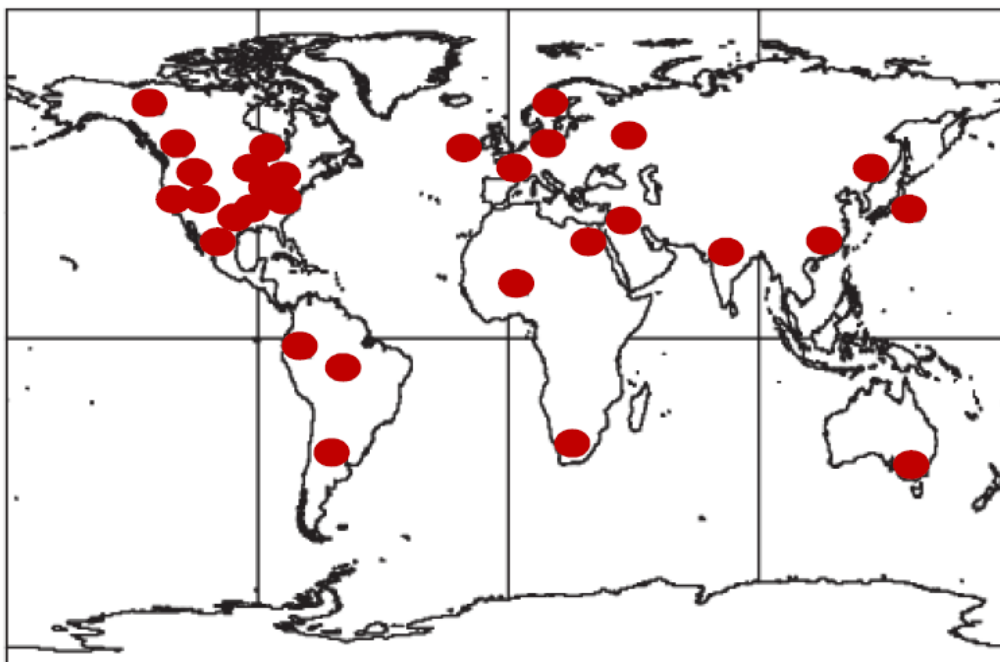


Figura 2.3 – Locais com elevada contaminação de selênio identificados a partir de 2004 (Fonte: Moore e Mahmoudkhani, 2011)

As águas residuais com concentrações significativas de selênio têm diversas origens, incluindo as actividades agrícolas em que os solos são seleníferos, os efluentes de minas, as refinarias de petróleo, as indústrias químicas e, ainda, as indústrias minero-metalúrgicas (Rizzo *et al.*, 2007). Deste modo, é importante tomar em consideração que existem diversos efluentes que poderão causar efeitos adversos nos meios receptores e dificultar o seu tratamento, não só pela carga de selênio afluyente mas também pelas espécies em que este se apresenta.

Normalmente, as águas naturais são caracterizadas por apresentarem concentrações de selênio inferiores a 10 µg/L (McNeal e Balistreri, 1989, citado por Frankenberger e Arshad, 2001).

Em São Francisco, Califórnia, onde se localizam algumas refinarias de petróleo, antes da introdução de tecnologias para remoção de selênio foram estimadas as seguintes concentrações para as diferentes espécies de selênio (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Espécies de selênio presentes em efluentes de refinaria antes da introdução de tecnologias de remoção (Brown e Caldwell, 1994, citado e adaptado por Sandy e DiSante, 2010)

Espécie de selênio	Concentração (µg/L)
Selênio total	11 - 300
Selênio particulado	< 5
Selênio dissolvido	16 - 290
Selênio volátil	0,3 - 15
Selenocianato	< 10
Selenito	13 - 171
Selenato	< 10 - 46

2.2. Química do selênio

O selênio é um elemento não-metálico semelhante ao enxofre devido ao seu comportamento químico, mas quatro vezes menos abundante que este, pertencendo ao grupo 16 da tabela periódica. Embora seja parte integrante de sulfuretos naturais, como a pirite de ferro ou pirite de cobre, a sua concentração nestes sulfuretos é muito reduzida. Por outro lado, é um elemento importante na constituição de minerais raros (Wiberg *et al.*, 2001).

Está presente na fase sólida, líquida ou gasosa e ainda em 6 isótopos estáveis, quer em formas orgânicas (aminoácidos e compostos metilados), quer inorgânicas (selenato, selenito, selênio elementar e selenetos). A especiação do selênio é complexa, podendo encontrar-se na natureza sob os estados de oxidação -II, 0, +IV e +VI (Séby *et al.*, 2001).

O diagrama de Pourbaix (ver Figura 2.4) apresenta simplificadaamente as espécies de selênio termodinamicamente estáveis nos sistemas aquosos em função do pH e do potencial de oxidação-redução (ORP).

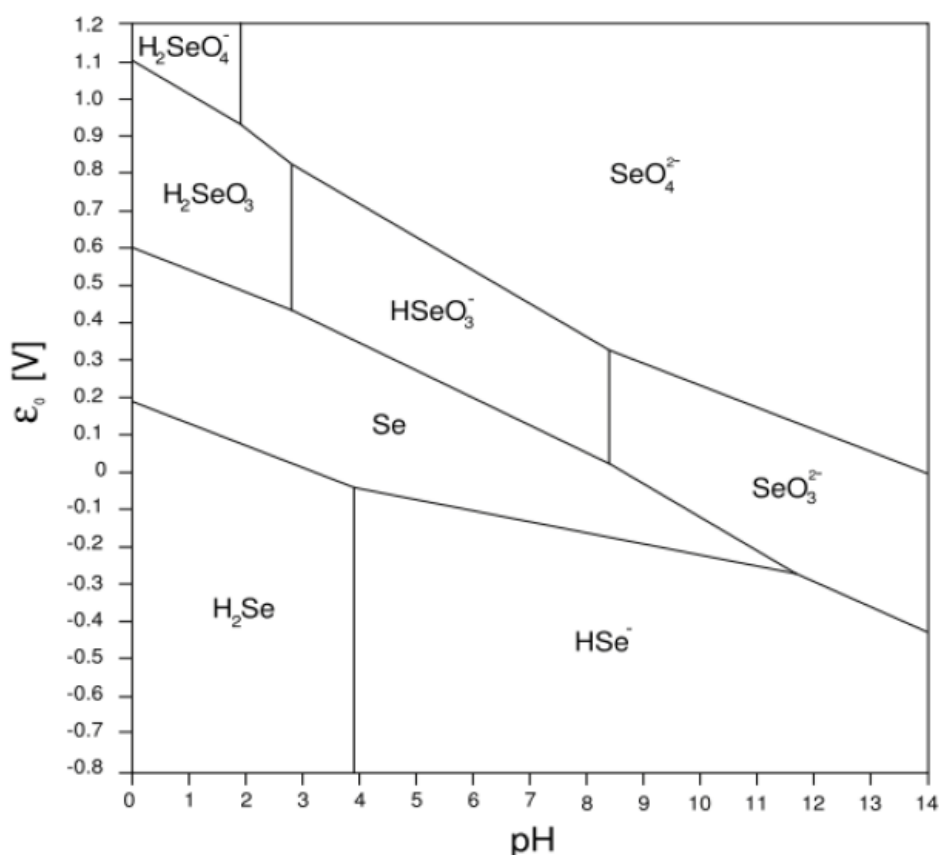


Figura 2.4 – Diagrama Pourbaix da especiação de selênio (Fonte: Sandy e DiSante, 2010)

No entanto, este diagrama não traduz a especiação do selênio na natureza pois esta não se encontra termodinamicamente estável, podendo não ocorrer estas conversões de espécies e, por outro lado, a especiação do selênio não pode ser determinada unicamente pelo ORP e pH (Ralston *et al.*, 2008, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Em águas superficiais é comum encontrar as espécies mais oxidadas sob a forma solúvel, nomeadamente selenato (SeO_4^{2-} , Se^{6+} , Se (VI)) e selenito (SeO_3^{2-} , Se^{4+} , Se (IV)) (Dungan e Frankenberger, 1999) que são de toxicidade elevada (Moore e Mahmoudkhani, 2011) e normalmente estáveis, podendo ser oxidadas ou reduzidas em superfícies minerais (Sandy e DiSante, 2010). Estas duas espécies de selénio são muito solúveis e, portanto, estão maioritariamente associadas a sistemas aquosos, possuindo elevado potencial de biodisponibilidade e de bioacumulação (Moore e Mahmoudkhani, 2011).

Enquanto o selenato está presente em ambientes de potencial redox elevado, o selenito predomina em locais de potencial redox moderado como se pode observar pela figura 2.4. Assim, o selenato sofre pouca adsorção e precipitação quando comparado com o selenito, que adsorve mais facilmente em superfícies sólidas como os oxi-hidróxidos (Twidwell *et al.*, 1999).

O selénio elementar (Se^0 , Se (0)) é uma espécie que se encontra no estado sólido e se forma em ambientes redutores, sendo menos tóxico e estando menos biodisponível que outras espécies, podendo ser assimilado por bivalves quando é parte integrante de sedimentos (Lenz *et al.*, 2008a; Luoma *et al.*, 1992). No entanto, embora esta espécie seja rara de se encontrar na natureza, já foram identificadas sete formas cristalinas (Popov, 1995, citado por Minaev *et al.*, 2005).

As espécies de selénio que se formam em ambientes muito redutores compreendem os selenetos inorgânicos metálicos, compostos orgânicos e compostos de elevada toxicidade, como o H_2Se volátil (Lenz e Lens, 2009), que é rapidamente oxidado a selénio elementar quando em contacto com o ar atmosférico (Rizzo *et al.*, 2007). Os selenetos são assim encontrados em águas ácidas (Santiago *et al.*, 2005).

A alteração das espécies e formas de selénio é dinâmica como se pode constatar pela Figura 2.5, sendo que o selénio sofre diversas modificações, nomeadamente por redução assimilativa e desassimilativa, alquilação, desalquilação e reacções de oxidação (Lenz e Lens, 2009).

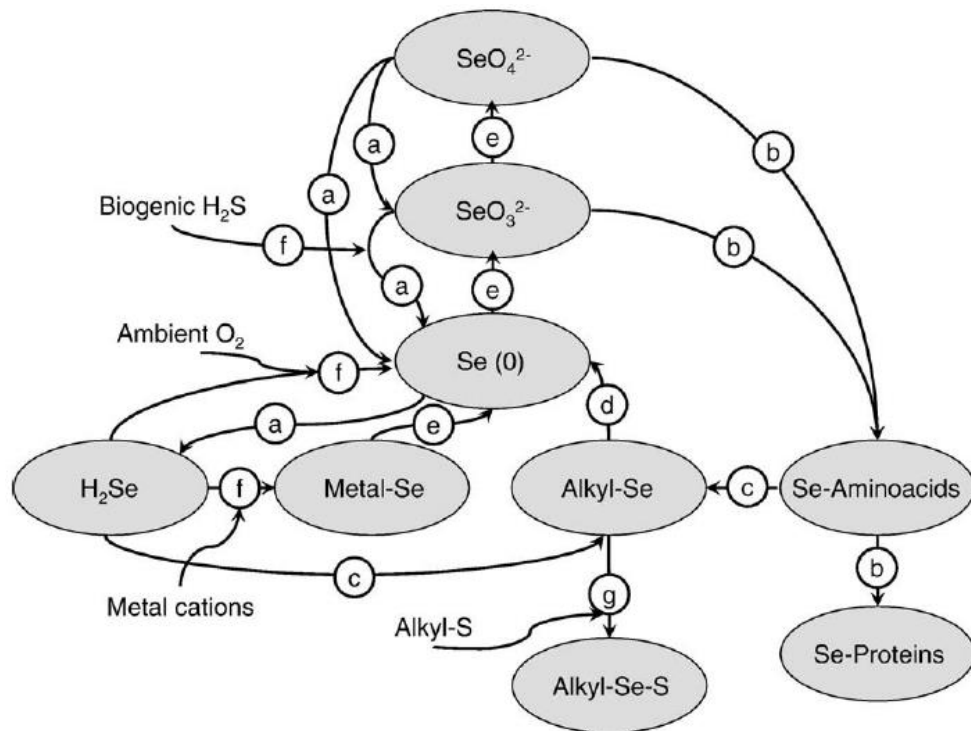


Figura 2.5 – Ciclo bioquímico do selênio sendo a) Redução desassimilativa, b) Redução assimilativa, c) Alquilação, d) Desalquilação, e) Oxidação, f) Precipitação bioinduzida e g) Dismutação (Fonte: Lenz e Lens, 2009)

Quando o selenato ou selenito se encontra solúvel em água, este pode ser convertido a selênio elementar que é insolúvel e precipita, nomeadamente por reacções de redução metálica assimilativa anaeróbia, redução não específica mediada por sulfato (Lenz *et al.*, 2008a; Tucker *et al.*, 1998) ou por redutores de nitrato (Sabaty *et al.*, 2001). Ainda assim, em aerobiose também é possível que os oxianíons de selênio sejam convertidos a selênio elementar por algumas bactérias (Hunter e Kuykendall, 2006).

O selênio elementar é ainda obtido como produto final pelas bactérias redutoras de selenato como *Sulfurospirillum barnesii*, *Bacillus arsenicoselenatis* e *Selenihalanaerobacter shriftii* (Lenz e Lens, 2009). Existem ainda as bactérias *Bacillus selenitireducens* que reduzem selenito a seleneto (Herbel *et al.*, 2003).

Quando o selênio elementar entra em contacto com o ar pode ser convertido a dióxido de selênio (SeO_2), sendo que o contacto com dióxido de enxofre provoca um efeito contrário, voltando ao estado elementar (Fernandes *et al.*, 2006). Por outro lado, o selênio elementar também pode sofrer reoxidação microbiana através de um processo aeróbio, formando-se assim oxianíons solúveis, maioritariamente sob a forma de selenito (Dowdle e Oremland, 1998). No entanto, esta reoxidação dá-se a uma velocidade de três a quatro ordens inferior à velocidade de redução microbiana de selenato (Dowdle e Oremland, 1998).

A redução de selênio elementar a seleneto dissolvido garante a ocorrência de solubilização do selênio elementar, podendo também aparecer seleneto sob a forma precipitada (Herbel *et al.*, 2003). Devido aos ambientes fortemente redutores e a partir de selenetos dissolvidos como o

Se(-II) que se tornam termodinamicamente estáveis, formam-se precipitados insolúveis de selenetos metálicos (Elrashidi *et al.*, 1987, Masscheleyn *et al.*, 1991, Masscheleyn e Patrick, 1993, citado por Séby *et al.*, 2001).

A principal contribuição para a alquilação do selénio foi demonstrada como sendo por via biológica, nomeadamente por intermédio de microrganismos, plantas e animais (Doran e Alexander, 1977, Francis *et al.*, 1974, Reamer e Zoller, 1980, citado por Wen e Carignan, 2007). No entanto, a alquilação também pode ser mediada por reacções fotoquímicas abióticas (Guo *et al.*, 2003). O dimetilseleneto e o dimetildiseleneto são exemplos de espécies de selénio alquiladas por reacção biológica (Lenz *et al.*, 2008b).

Em efluente de refinarias que contêm selénio é usual encontrá-lo sob a forma de seleneto de hidrogénio, selenito, selenato e selenocianato, sendo que os níveis de selénio no petróleo bruto dependem da fonte de onde este é extraído (Sandy e DiSante, 2010). No entanto, o selenocianato é, normalmente, a espécie predominante (Almeida *et al.*, 2009).

No que respeita às águas residuais domésticas, caso estas contenham selénio, provavelmente este estará na sua forma orgânica e em quantidades reduzidas, enquanto em águas residuais industriais poderá surgir sob qualquer forma (Heninger *et al.*, 1997).

2.3. Monitorização e avaliação da especiação do selénio

Todas as transformações que o selénio sofre, tanto bióticas como abióticas, tornam a sua avaliação de risco, monitorização e remediação de difícil execução. Assim, a especiação do selénio deverá ser avaliada de uma forma rigorosa.

A instrumentação e os métodos analíticos têm capacidades diferentes de medição, vantagens e desvantagens consoante o local onde são aplicados e, por isso, tem sido frequente a aplicação de inúmeros procedimentos analíticos inadequados (Sandy e DiSante, 2010).

A técnica mais usual para medir as formas selenito e selenato é a HG-AAS (Espectrometria de adsorção atómica com geração de hidretos), onde o selenito é determinado directamente e o selenato é calculado por subtracção após a conversão deste a selenito (Sandy e DiSante, 2010).

Relativamente ao selénio elementar, este pode ser determinado por XRD (espectroscopia de difracção de raio-X) e por XAFS (estrutura fina de absorção de raio-X). Como a técnica XRD não se mostrou adequada para identificar o selénio elementar num número elevado de amostras (Lenz *et al.*, 2006) e necessita da cristalinidade das amostras a analisar, a técnica XAFS torna-se mais vantajosa (Hullenbusch *et al.*, 2007). Além destas técnicas, a técnica XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) também permite determinar as espécies de selénio no estado sólido e as suas alterações quando em contacto com o ar atmosférico (Lenz *et al.*, 2008c).

As espécies como o selenocianato podem ser determinadas por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado). A amostra é inserida numa coluna cromatográfica que

separa as várias espécies de selénio, sendo posteriormente quantificada cada espécie de selénio directamente por ICP-MS (Sandy e DiSante, 2010).

O Dimetilseleneto (DMSE) e dimetildiseleneto (DMDS₂) podem ser determinados por GC-MS (cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa) (Lenz et al., 2008b).

A utilização de ICP-OES (espectrometria óptica de emissão com plasma indutivo acoplado) em lamas demonstrou que 49,8% era selénio em peso seco, sendo que esta técnica é limitada no sentido de não identificar os selenetos metálicos que possam existir (Lenz et al., 2006). Esta determina o selénio total dissolvido até um valor limite de 10µg/L (Lenz et al., 2008b).

Para além dos métodos anteriormente referidos, existem ainda outros, nomeadamente (Sandy e DiSante, 2010):

- Cromatografia gasosa com plasma indutivo acoplado à espectrometria de massa;
- Electroforese capilar com plasma indutivo acoplado à espectrometria de massa;
- Cromatografia líquida associada à espectrometria de massa com ionização por electropulverização;
- Cromatografia líquida de alta eficiência com plasma indutivo acoplado à espectrometria de massa.

2.4. Exposição ao selénio: Causas e consequências na saúde

O selénio é um elemento tanto essencial quanto tóxico numa reduzida faixa de valores para os seres vivos. Actualmente, estima-se que existam entre meio e um bilião de pessoas mundialmente afectadas pela deficiência de selénio no seu organismo (Haug et al., 2007). Para o ser humano, a dose recomendada de selénio varia geograficamente (a faixa de valores varia entre 30 e 70 µg/dia de acordo com a *German Nutrition Society et al. (2000)* (Thomson, 2004)). Por outro lado, o nível de toxicidade crónica situa-se nos 400 µg Se/dia (USHHS, 2003). Ainda assim, a quantidade de selénio no corpo humano varia entre 10 e 20 mg, sendo que 50% desta quantidade se concentra nos músculos esqueléticos (Navarro-Alarcon e Cabrera-Vique, 2008).

O selénio é associado às selenoproteínas que são responsáveis pela sinalização intracelular de regulação redox, homeostasia redox e do metabolismo das hormonas da tiróide (USHHS, 2003). Nos seres humanos foram identificadas 25 selenoproteínas (Kryukov et al., 2003, citado por Papp et al., 2007), não se conhecendo a função de todas elas. A título de exemplo, a selenometionina contribui para a protecção contra a radiação ultravioleta e dos danos provocados por esta (Burke et al., 1992, citado por Schrauzer, 2000). Por outro lado, tem-se verificado que o selénio tem um efeito anticancerígeno, não se sabendo ao certo qual o mecanismo que suporta este efeito (Zeng e Combs Jr, 2008). Em consequência destes aspectos, em 1984, na Finlândia, foi incluído selénio

em fertilizantes agrícolas devido à constatação de que a incidência do cancro de pulmão na população estava associada à deficiência de selénio (Hartman *et al.*, 2002).

A doença de Keshan descoberta em Keshan, China, é outro exemplo desta deficiência. Esta doença está associada ao coração, sendo fatal caso não sejam administradas as doses de selénio necessárias ao organismo (Thomson, 2004). Outras implicações associadas à selenose (défice de selénio) têm sido reportadas, tais como perda de cabelo, defeitos nas unhas e na pele, dificuldade de locomoção e paralisia (USHHS, 2003).

A exposição oral aguda a elevadas doses provoca vômitos, náuseas, diarreia e alguns sintomas cardiovasculares. Já a inalação de compostos de selénio de toxicidade elevada leva a efeitos adversos semelhantes àqueles associados à exposição oral para além de dores de cabeça, irritação, bronquite e asfixia (USHHS, 2003).

Por outro lado, a deficiência de selénio no gado provoca uma insuficiência cardíaca por mineralização do músculo do coração, conhecida como “doença do músculo branco” (Beytut *et al.*, 2002).

Na vida selvagem o selénio ameaça os seres vivos por processos de bioacumulação e bioampliação, como se verificou em peixes, aves e mamíferos (Zhang e Moore, 1996), através de deformações no crescimento, redução do tempo de sobrevivência, e embriões mortos (Ohlendorf, 2002).

2.5. Principais tecnologias de remoção de selénio em efluentes

Em muitas situações é desejável que o selénio seja convertido a selénio elementar pois este precipita e é mais facilmente removido, impedindo a sua biodisponibilidade. No entanto, nem sempre este processo é praticável por diversos factores, quer económicos, quer pelas próprias condições do meio onde o selénio está presente e que definem a sua especiação.

As técnicas de remoção de selénio podem ser físicas, e, ou químicas, e, ou biológicas em simultâneo. No que respeita às suas eficiências, estas são limitadas não só pela concentração de selénio e pela espécie na qual este se encontra presente, mas também pela quantidade e qualidade de água a tratar, pH, pressão e temperatura (Sandy e DiSante, 2010).

Os processos de tratamentos anaeróbios são vantajosos quando comparados com os aeróbios pois não consomem energia, a produção de lamas é menor, e possibilitam a produção de energia a partir da produção de metano (Lenz *et al.*, 2006).

2.5.1. Processos Físico-químicos

Os processos físico-químicos incluem normalmente uma barreira física ou a adição de um reagente. Enquanto a barreira física permite isolar o selênio na forma solúvel e precipitada num concentrado, o processo químico baseia-se na precipitação, absorção, adsorção ou oxidação/redução (Sandy e DiSante, 2010).

A precipitação decorre da adição de um reagente que reduz a solubilidade do selênio, levando-o a precipitar. Por outro lado, a adsorção, ou seja, a aderência de um contaminante à superfície de um adsorvente pode ser física ou química (Sandy e DiSante, 2010). Já a absorção envolve a separação do selênio de uma fase para outra, como por exemplo da fase líquida para gasosa.

A oxidação/redução refere-se, normalmente, à alteração da espécie química de selênio por forma a melhorar a separação deste contaminante da água.

Os processos que se caracterizam por uma menor eficiência têm, muitas vezes, que integrar uma outra tecnologia que permita obter a eficiência final desejada.

De seguida, apresenta-se as tecnologias físico-químicas que têm sido descritas como possíveis aplicações para a remoção de selênio.

2.5.1.1. Nanofiltração e Osmose inversa

A nanofiltração e a osmose inversa são tecnologias de filtração por membrana que permitem a separação sólido-líquido, fazendo passar o efluente a tratar através de uma membrana microporada (barreira física) por pressão osmótica. Deste modo, os sais dissolvidos e precipitados ficam retidos na membrana, obtendo-se um permeado de elevada qualidade. Embora sejam tecnologias de elevada eficiência para diversos fins e muito utilizadas nas águas de drenagem agrícolas contaminadas com selênio, apresentam limitações, como o elevado preço e até a formação de gesso (Kharaka *et al.*, 1996).

Entre as tecnologias de filtração por membranas, a nanofiltração e a osmose inversa são as únicas capazes de remover o selênio solúvel, pois são aquelas que se caracterizam por poros de menores dimensões (Sandy e DiSante, 2010). Deste modo, forma-se um rejeitado que contém selenato e outros compostos solúveis concentrados que necessitam de um tratamento posterior (químico ou biológico), como o ferro de valência zero (ZVI) ou um tratamento biológico, para que fiquem sob a forma particulada (Sandy e DiSante, 2010).

Enquanto a nanofiltração utiliza uma membrana de 1nm, rejeitando as partículas com dimensões superiores, a osmose inversa rejeita partículas a partir de 0,1 nm (Tchobanoglous, 2002, citado por Lenz e Lens, 2009). Por outro lado, a osmose inversa funciona a uma pressão muito elevada (entre 100 e 150 psi) e a nanofiltração funciona a cerca de um terço da pressão utilizada na osmose inversa (Twidwell *et al.*, 1999). Em qualquer uma destas técnicas é necessário recorrer a um pré-tratamento para evitar o entupimento dos poros das membranas caso haja um teor significativo de sólidos dissolvidos no efluente a tratar (Twidwell *et al.*, 1999).

Na presença de sulfato, a osmose inversa remove melhor selenato que selenito (Twidwell *et al.*, 1999). Por outro lado, a membrana de osmose inversa pode ser afectada pela presença de cálcio, sulfato, magnésio, ferro, alcalinidade, sílica, cloreto, carbono orgânico total (COT) e de sólidos suspensos totais (SST), sendo que a adsorção de substâncias orgânicas na superfície da membrana provoca uma redução no fluxo, que pode ser irreversível (Sandy e DiSante, 2010). A utilização de coagulantes inorgânicos ou de polímeros orgânicos que facilitem a filtração têm de ser correctamente avaliados quando se utiliza a osmose inversa ou a nanofiltração (Sandy e DiSante, 2010).

Ensaio laboratoriais utilizando nanofiltração para águas de drenagem agrícola permitiram obter uma eficiência de remoção de selénio superior a 95% para águas com pH entre 6,3 e 8,5 e com uma concentração inicial até 1000 µg Se/L (Kharaka *et al.*, 1996). Por outro lado, através do recurso à osmose inversa, 99,5% dos oxianíons de selénio e 99% de nitrato foram isolados no pré-tratamento de uma água de drenagem agrícola (Márinas e Selleck, 1992, citado por Lenz e Lens, 2009). Relativamente às águas de extracção mineira, a concentração de selénio foi reduzida de 12 a 22 µg Se/L para 2 µg Se/L utilizando a osmose inversa após um pré-tratamento por redução e precipitação por ferro (Sobolewski, 2005, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Entre os aspectos que penalizam o recurso à osmose inversa inclui-se a exigência de um pré-tratamento e um elevado consumo de energia, para além da necessidade e dos custos associados à substituição das membranas (Santiago *et al.*, 2005).

A nanofiltração, como possui uma membrana com poros com dimensões superiores aos das membranas de osmose inversa, não impede a passagem de alguns sais e, em certas condições, permite igualmente a passagem de selenato e selenito (Sandy e DiSante, 2010). Um aspecto positivo nesta tecnologia decorre dos precipitados que se desenvolvem na membrana e que podem contribuir para a diminuição do tamanho do poro e, deste modo, poder melhorar a remoção de selénio (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.2. Lagoas de evaporação

As lagoas de evaporação (Figura 2.6) são locais onde a eficiência do sistema está totalmente dependente das condições ambientais e climatéricas, pelo que a sua utilização dependerá da existência de espaço e da aridez do local, sendo essencial que a evaporação seja muito superior à precipitação. As lagoas de evaporação são impermeabilizadas, normalmente através do recurso à argila e, ou de telas sintéticas. As lagoas são, normalmente, divididas em células por forma a permitir uma melhor gestão entre a evaporação e a alimentação em simultâneo e em diferentes células (Sandy e DiSante, 2010).



Figura 2.6 – Lagoa de evaporação de *Tulare Lake Drainage District, San Joaquin Valley, CA* (Fonte: <http://ucce.ucdavis.edu/files/repository/calag/img5402p47.jpg>)

As lagoas são alimentadas com água residual, ocorrendo a evaporação através da acção da radiação solar. São concebidas normalmente para acomodar e eliminar sólidos e, portanto, a lama e os sais gerados têm de ser periodicamente removidos (Sandy e DiSante, 2010).

Neste tipo de instalações, o selenato é reduzido a selenito, sendo o selenito adsorvido por minerais e sedimentos. Esta adsorção é maior na primeira célula das lagoas que recebe a água residual (Gao *et al.*, 2007). Em *San Joaquin Valley*, na Califórnia, para uma concentração afluyente de selénio entre 2 e 200 $\mu\text{g Se/L}$ obteve-se uma eficiência entre lagoas de 25%. Para que a evaporação ocorra de um modo eficiente, a profundidade das lagoas deverá situar-se entre 30 a 60 centímetros (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Os principais problemas associados a esta tecnologia decorrem, principalmente, da baixa evaporação que ocorre nos países mais frios ou em países em que a precipitação exceda a evaporação, da possível infiltração de água residual no solo e dos riscos para a vida selvagem, nomeadamente aves aquáticas (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.3. Sistema avançado de evaporação

O sistema avançado de evaporação tem como objectivo a concentração da solução salina seguida de cristalização, secagem e eliminação de resíduos sólidos. Este sistema tem a vantagem de aumentar a taxa de evaporação por pulverização mecânica através de um ventilador (Figura 2.7) que aspira a água contendo selénio, projectando-a para o ar, aumentando o contacto entre água e ar, o que beneficia a taxa de evaporação. Deste modo, a velocidade de transferência de água para o ar, apesar de dependente da área superficial, torna-se superior (Sandy e DiSante, 2010).



Figura 2.7 – Sistema avançado de evaporação (Fonte: <http://www.turbomisters.com>)

Embora este processo necessite de uma menor área do que as lagoas de evaporação, quando a concentração de sólidos dissolvidos totais começa a ser muito elevada, a eficiência da evaporação mecânica torna-se reduzida.

As desvantagens deste processo estão associadas à manutenção dos ventiladores e ao consumo da energia, quando comparados com as lagoas de evaporação.

2.5.1.4. Adsorção por ferridrita

Este processo é considerado a melhor tecnologia disponível para a remoção de selênio em efluentes (Twidwell *et al.*, 1999).

A adsorção por ferridrita decorre da adição de um sal férrico à água, como o cloreto férrico ou sulfato férrico, com ajuste de pH e adição de um polímero em câmaras de mistura rápida. A precipitação da ferridrita e do hidróxido férrico adsorve selênio à sua superfície (Sandy e DiSante, 2010). Este processo de precipitação e adsorção também é conhecido como co-precipitação de ferro. A ferridrita é uma forma cristalina pouco solúvel de hidróxido férrico (Sandy e DiSante, 2010) que pode ainda sofrer alterações sob a forma de hidretos férricos ou de óxidos férricos, como a goetite ou a hematite, respectivamente (Twidwell *et al.*, 1999). Esta técnica socorre-se de dois estágios, um para coagulação e outro para floculação, e ainda de um decantador para separar os precipitados de ferro e selênio.

Embora o selenito seja mais facilmente adsorvido que o selenato, a eficiência de remoção de ambos depende do oxi-hidróxido utilizado, sendo a ferridrita considerada como o melhor adsorvente. No entanto, esta não é eficiente para remover selenato. Nesta tecnologia, quanto maior a concentração inicial de selenito, maior é a sua adsorção (Twidwell *et al.*, 1999).

A faixa de pH entre 4 e 6 é a que melhor remove selenito, permitindo obter eficiências entre os 85 e 90%. Esta eficiência decresce quando o pH atinge o valor de 7 (80 a 85% de remoção),

sendo muito menor quando o pH aumenta (20-40% de remoção) (Twidwell *et al.*, 1999). Por outro lado, a remoção de selenato é muito reduzida para qualquer valor de pH (< 10% de remoção), devido principalmente à interferência de iões na adsorção de selenito e selenato e, a pH 7,0 a sua competição por ordem decrescente é (Twidwell *et al.*, 1999):

Fosfato > silicato ⇔ As(V) ⇔ bicarbonato/carbonato ⇔ selenito ⇔ oxalato >
fluoreto ⇔ selenato ⇔ sulfato

Estudos à escala piloto utilizando a ferridrita demonstraram que a remoção máxima de selenito foi obtida a um pH de 6,5 utilizando-se 14mg/L de ferro para uma concentração inicial de 40 a 60 µg Se/ L que, com um caudal de 180 m³/dia permitiu obter uma concentração de selénio inferior a 10 µg Se/ L (Merril *et al.*, 1986, EPRI, 1980, EPRI, 1985, citado por Twidwell *et al.*, 1999).

Por outro lado, para um pH de 3,0 foram totalmente removidos 20 mg/L de selenito utilizando-se 1,2 g de ferridrita/L, enquanto que apenas 25% da quantidade inicial de selenito foi removido por hidróxido férrico (Parida *et al.*, 1997). A adsorção por ferridrita e hidróxido férrico reduz-se com o aumento de pH, sendo a adsorção praticamente inexistente a um pH de 9,5 (Parida *et al.*, 1997).

A desvantagem deste método decorre da quantidade excessiva de lama gerada, que necessita de ser desidratada e eliminada posteriormente (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.5. Adsorção por NanoFe

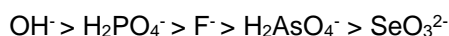
A remoção de selénio através desta tecnologia baseia-se na sua adsorção a nanopartículas de óxidos/hidróxidos de ferro com posterior filtração. No entanto, após filtração, as nanopartículas com o selénio adsorvido podem ser recuperadas para reutilização por lavagem com uma solução com pH elevado. Esta solução ficará assim concentrada em selénio, sendo posteriormente possível purificá-la com cloreto de bário para separar o selénio da solução inicial. Um estudo à escala laboratorial permitiu remover 95 a 98% do selénio total (Zelmanov e Semiat, 2013). Segundo estes autores, esta técnica consegue remover o selénio até uma concentração de 10 µg Se/ L.

2.5.1.6. Adsorção por carvão activado

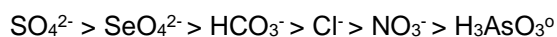
O carvão activado apesar de possuir uma superfície específica elevada, não se tem revelado um adsorvente de selénio eficiente, obtendo-se adsorções na ordem dos 4% para selenito e selenato com concentrações iniciais entre 30 e 100 µg/L, mesmo com concentrações de carvão activado superiores a 100mg/L (Sorg e Logsdon, 1978, citado por Twidwell *et al.*, 1999). Este adsorvente também não é eficaz na remoção de selenocianato que é a espécie predominante nos efluentes de refinaria (Overman, 1999, citado por Fernandes *et al.*, 2006; Meng *et al.*, 2002;).

2.5.1.7. Adsorção por alumina activada

A alumina activada inclui óxidos e hidróxidos de alumínio granulares que possuem uma elevada superfície específica. Quando expostos a hidróxidos de sódio e a elevadas temperaturas, são capazes de adsorver selénio, sendo semelhantes em função à ferridrita (Sandy e DiSante, 2010). Este adsorvente apresentou uma adsorção eficiente para o selenito para um pH entre 3,0 e 7,0, uma concentração entre 100 e 200 µg Se/L e um tempo de contacto de uma hora. Deste modo, estimou-se que a capacidade de carga da alumina activada era 90 mg de selenito/ L de alumina activada (Trussell *et al.*, 1980, Trussell *et al.*, 1991, citado por Twidwell *et al.*, 1999). Neste estudo verificou-se ainda que a adsorção de selenato foi muito menor que a de selenito e, inclusive, quando o pH atingiu o valor de 7, constatou-se uma redução da adsorção de ambas as espécies de selénio. A adsorção de selénio por alumina activada também pode ser reduzida pela presença de iões, sendo a sua selectividade a seguinte por ordem decrescente (Trussell, *et al.*, 1980, citado por Twidwell *et al.*, 1999):



Relativamente aos iões com menor tendência para serem adsorvidos, a ordem de selectividade é a seguinte:



A alumina activada demonstrou capacidade para remover 94 a 98% de selenato e 91 a 98% de selenito numa solução aquosa (Pyrzynska *et al.*, 1998)

Para águas de drenagem agrícola, estudos em laboratório mostraram que o selenito foi removido entre 94 e 99%, não se mostrando eficaz para a remoção de selenato (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.8. Adsorção por electrocoagulação

A electrocoagulação utiliza a reacção de oxidação-redução para produzir ferro ferroso por aplicação de uma corrente eléctrica contínua a uma célula electroquímica, oxidando o ânodo de ferro e libertando ferro ferroso na água, sendo que este irá reduzir o selenato. O ferro férrico resultante irá co-precipitar o selenito (Sandy e DiSante, 2010). A corrente permite igualmente a destabilização dos colóides suspensos, provocando a sua coagulação. Posteriormente os precipitados necessitam de ser separados por sedimentação ou filtração por membrana, com posterior espessamento e desidratação para reduzir o volume da lama gerada.

Este processo foi aplicado às águas residuais de uma instalação de produção de cobre. À escala laboratorial obteve-se uma redução de selénio de 2320 para 30 µg Se/L de selénio no efluente, ou seja, uma eficiência de 98,7% (Mavrov *et al.*, 2006). Nestes ensaios foi combinada a co-precipitação de ferro e a microfiltração como se pode ver no diagrama apresentado na figura seguinte (Figura 2.8). O estudo incluiu um processo de neutralização por adição de cal seguida de decantação quer como pré-tratamento, quer como pós-tratamento.

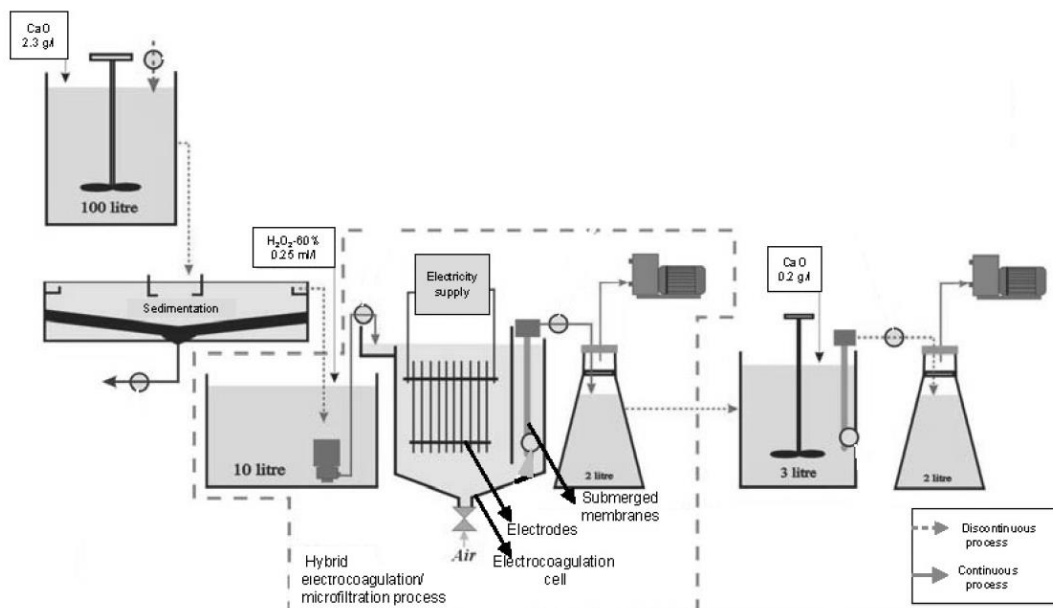


Figura 2.8 – Diagrama do processo por electrocoagulação seguida de microfiltração (Fonte: Mavrov *et al.*, 2006)

De acordo com um estudo de Baek *et al.* (2013), a taxa de redução de selenato aumenta com o aumento da corrente eléctrica aplicada e com a redução da concentração inicial de selenato. Estes autores obtiveram uma eficiência de remoção de selenato entre 45,1% e 97,4%, sendo que a redução de selenito a selénio elementar e a seleneto também ocorreu.

2.5.1.9. Adsorção por cascas de amendoim

Esta tecnologia, ainda pouco estudada, é aplicada depois do tratamento das cascas de amendoim com ácido sulfúrico forte. Este tratamento carboniza as cascas com oxidação parcial da celulose e hemicelulose e fragmentando a lignina, após o que, a superfície das cascas adsorvem e reduzem o selenato a selénio elementar. Para uma solução contendo 25 mg/L de selenito as cascas de amendoim removeram 62,5% a uma temperatura de 45^oC. Neste processo a eficiência é superior a pH reduzido, diminuindo quando o pH sobe até 7 (El-Shafey, 2007).

2.5.1.10. Sistema de filtração *Katchall* em meio LLC

Este processo materializa-se num meio adsorvente denominado “meio de remoção de metais pesados” que consiste num recipiente fechado constituído por materiais granulares finos e grosseiros por onde circula a água residual (Sandy e DiSante, 2010). Os metais presentes na água a tratar são removidos por ligação química em moléculas orgânicas, produzindo assim um efluente com reduzidas concentrações de metais (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Um estudo à escala laboratorial permitiu obter uma redução da concentração em selénio de 71 µg Se/L para um valor inferior a 1 µg Se/L (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010). No entanto, para se obter esta remoção foi necessário um pré-tratamento para remover os sólidos suspensos totais e um ajuste de pH para a eliminação dos resíduos gerados.

2.5.1.11. Adsorção por turfa e oxi-hidróxidos férricos

Este processo utiliza turfa misturada com oxi-hidróxido férrico como adsorvente, transformando-os em esferas de resina polisulfónica (denominadas HW-FIX) (Fernandes *et al.*, 2006). Após adsorção, as esferas são lavadas com NaOH para extrair o selénio, sendo a solução de extracção tratada com pó de ferro para precipitar o selénio sob a forma elementar, originando um resíduo de ferro e selénio elementar (Fernandes *et al.*, 2006). Ensaio efectuados com este processo em efluentes sintéticos com 4800 µg/L de selenito e 4500 µg/L de selenato, permitiram obter 10-20 µg/L de selenito e 1000 µg/L de selenato no efluente final. (Chamberlin, 1996, Corwin *et al.*, 1994, citado por Twidwell *et al.*, 1999).

2.5.1.12. Processo de desionização capacitivo (SeClear™)

Este processo baseia-se numa permuta iónica directa. Através de uma corrente contínua geram-se superfícies carregadas positiva e negativamente, permitindo que os catiões e aniões presentes na água sejam atraídos para o ânodo e cátodo. Esta tecnologia tem uma eficiência muito reduzida para valores de sólidos dissolvidos totais superiores a 1000 mg/L. De acordo com um ensaio laboratorial efectuado em 2008, o selénio foi removido em 98% com uma concentração de selénio no efluente tratado inferior a 6 µg Se/L (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.13. Adsorção por permuta iónica

A troca iónica é mediada por resinas sintéticas ou materiais naturais que, através de ligações electrostáticas, permitem fixar iões à resina como por exemplo oxianióes de selénio, trocando estes por iões carregados. Este processo tem outras aplicações como a dessalinização e a remoção de dureza, alcalinidade, resíduos radioactivos e metais (Sandy e DiSante, 2010).

A resina aniónica fortemente básica foi a que apresentou maior capacidade para a remoção de selénio entre as estudadas pela *Western States Petroleum Association (WSPA)* (Sandy e DiSante, 2010). O selenito e o selenato são adsorvidos por resinas de poliaminas numa ampla faixa de pH. No entanto, caso o sulfato esteja presente, a capacidade de adsorver o selenato torna-se reduzida (Nishimura *et al.*, 2007). A um pH de 9,5 foi constatado que a selectividade por ordem decrescente era a seguinte (Ramana e Sengupta, 1992, citado por Twidwell *et al.*, 1999):

Selenato > Sulfato > Selenito > Nitrato > Cloreto

Este processo apresenta custos reduzidos, tendo a desvantagem de não poder ser aplicada à remoção de selénio em águas residuais pelo facto da sua eficiência ser reduzida, não permitindo obter efluentes com concentrações de selénio inferiores a 50 µg Se/L (Santiago *et al.*, 2005). No entanto, a troca iónica pode ser aplicada como pré-tratamento associado a outros processos.

As desvantagens desta tecnologia decorrem da possível necessidade de um pré-tratamento da água residual e a obrigatoriedade de calibrar o pH para otimizar o desempenho da resina. Por outro lado, a temperatura é um factor que afecta o seu desempenho (Sandy e DiSante, 2010).

Acresce que as resinas necessitam de ser substituídas, normalmente após um período de três a cinco anos, em função da sua aplicação (Sandy e DiSante, 2010).

Apesar de se referir que este processo não permite obter efluentes com concentrações de selénio inferiores a 50 µg Se/L, num estudo efectuado com uma água com 4870 µg/L de selénio, obteve-se de forma inconsistente uma concentração inferior a 50 µg Se/L no efluente tratado (Watson, 1955^a, citado por Sandy e DiSante, 2010). Por outro lado, a sua aplicação como operação de polimento após utilização de cloreto de bário num efluente de exploração mineira reduziu o selénio de 1 mg/L para 0,1 µg Se/L (Golder, 2009^a, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.14. Adsorção por Jacobsite (MnFe₂O₄)

Este processo baseia-se na adsorção de selénio a nanomateriais sintéticos denominados jacobsite. Estudos realizados revelaram que este processo é independente do pH quando a solução é ácida (pH de 2 a 6) e se trabalha à temperatura ambiente. Assim, conseguiu-se adsorver quase 100% do selénio nas formas de selenato e selenito quando foi experimentado cada um destes dois oxianíons a 100 µg/L (Gonzalez *et al.*, 2010). O selenito e o selenato foram removidos em 96% e 98% respectivamente, com um tempo de contacto de 5 minutos, não se tendo registado um aumento da eficiência de remoção com o aumento do tempo de contacto. Na presença de 10 e 100 mg/L de SO₄²⁻ a adsorção de selenato passou para 90 e 35% respectivamente. Já a presença de 100 mg/L de PO₄³⁻ reduziu a adsorção do selenito para 81% e do selenato para 13%. Este processo demonstrou uma capacidade para remover selenato e selenito de respectivamente 769,23 e 6573,76 mg Se/kg de jacobsite (Gonzalez *et al.*, 2010).

2.5.1.15. Quimiossorção

Este processo inovador de solidificação *in situ* envolve métodos físicos e químicos em que se utiliza um adsorvente insolúvel (com origem num material polimérico de sílica inorgânica) com locais activos para a quimiossorção. Este processo socorre-se de um promotor (*PR-1*) para maximizar os sítios activos, formando-se um material sólido amorfo imobilizado que é posteriormente removido por sedimentação, filtração, adição de floculante orgânico ou outro processo de remoção de sólidos. É afectado não só pela natureza do adsorvente e das substâncias adsorvidas mas também pelas características da água residual, sendo materializado num reservatório com agitação contínua em que se adiciona o polímero inorgânico em concentrações entre 20 e 1000 mg/L, consoante a contaminação. Após um período de uma a três horas de agitação, o conteúdo é transferido para um decantador, sendo a água clarificada descarregada no meio receptor. Este processo permitiu a obtenção de eficiências de 99% de remoção de selenato (Moore e Mahmoudkhani, 2011).

2.5.1.16. Redução por hidróxido ferroso

Este processo socorre-se da adição de ferro ferroso para promover a redução do selenato a selenito, seguido de adsorção ou co-precipitação por ferridrita ou hidróxido férrico (Sandy e DiSante, 2010). A redução de selenato a selenito é maximizada a um pH entre 8,8 e 9,8, tendo-

se conseguido uma redução de selênio de 94%. Nesta redução formaram-se óxidos de ferro magnéticos como a magnetite (Murphy, 1989).

2.5.1.17. Redução química por ferro de valência zero (ZVI)

O ferro de valência zero é um agente redutor moderadamente forte e barato que é oxidado a Fe^{2+} solúvel quando é adicionado à água (Zhang e Frankenberger, 2006). De seguida reage com OH^- formando hidróxido ferroso que, por oxidação, forma um precipitado verde denominado *Green Rust*. Este precipitado reduz o selenato a selenito com posterior redução a selênio elementar (Refait *et al.*, 2000).

Apesar da eficiência deste processo variar consoante o estado de oxidação de selênio e ser afectado pela presença de fosfatos e nitratos, à escala laboratorial obteve-se uma eficiência de remoção de 43% de selenato e quase de 100% para o selenito (Zhang *et al.*, 2005, citado por Smith *et al.*, s.d.).

Num efluente ácido de uma refinaria de petróleo com 250 a 500 $\mu\text{g/L}$ de selênio que foi tratado numa coluna de ZVI removeu-se cerca de 79% do selênio que era essencialmente constituído por selenocianato (Shamas *et al.*, 2009, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Por outro lado, um estudo que utilizou esta técnica para remover selenocianato de um efluente de refinaria de petróleo conseguiu remover mais de 97% desta espécie a um pH de 5,5 e na presença de oxigénio dissolvido, reduzindo-se a eficiência com o aumento do pH. A presença de compostos orgânicos e inorgânicos pode afectar a eficiência de remoção do selenocianato pelo ferro elementar segundo este estudo (Meng *et al.*, 2002). No entanto, este processo permitiu remover aproximadamente 80% do selênio total presente na água residual.

O pH óptimo para a redução química completa do selênio situa-se entre 4 e 7 (Sandy e DiSante, 2010). Já o tempo de retenção tem de ser superior a quatro horas. No que respeita à temperatura, esta não deve ser muito baixa pois reduz a cinética de reacção (Sandy e DiSante, 2010).

O meio de ZVI pode durar de alguns meses a alguns anos dependendo das características do meio (Sandy e DiSante, 2010) e da água residual a tratar.

A utilização de espessamento e desidratação para reduzir o volume de lamas geradas a serem eliminadas é essencial. No entanto, poderá ser necessário uma pré-filtração ou uma decantação para evitar os sólidos suspensos no meio de ZVI (Sandy e DiSante, 2010).

Este processo tem como principais desvantagens quer a elevada concentração de ZVI (33 a 55 g ZVI/L), quer as interferências com fosfato, sulfato e aniões de carbonato que reduzem a eficiência de remoção (Zhang *et al.*, 2005^b, citado por Lenz e Lens, 2009). Deste modo, os pontos fracos deste processo limitam a sua aplicabilidade a volumes de água residuais elevados com baixa concentração de selênio. No entanto, a aplicação desta tecnologia numa fase subsequente a uma redução biológica permite reduzir os compostos orgânicos de selênio e oxianióes residuais com eficácia (Zhang e Frankenberger, 2006).

Em laboratório foi demonstrado ainda a eficiência da redução por ZVI catalisada, resultante da adição de cobre ou níquel ao processo de tratamento por ZVI, o que cria um potencial electroquímico entre o ferro elementar e o selénio solúvel (MSE, 2001, citado por Sandy e DiSante, 2010). Nesta redução catalisada obteve-se um decréscimo da concentração de selénio de 1950 µg Se/L para 3 µg Se/L num efluente proveniente de actividades mineiras (Golder, 2009^a, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.18. Fotorredução

A remoção de selénio por fotorredução é efectuada por redução química mediada pela radiação ultravioleta na presença de dióxido de titânio por forma a converter o selenato e selenito a selénio elementar (Shamas *et al.*, 2009, citado por Sandy e DiSante, 2010). Relativamente aos contaminantes, estes são adsorvidos à superfície do fotocatalisador onde sofrem reacções redox químicas e reacções de adsorção. Após a redução, as formas elementares das espécies tratadas são desorvidas, regenerando-se assim a superfície do fotocatalisador (Golder, 2009^a, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.1.19. Carbohidrazida

A Carbohidrazida e a hidrazina são agentes redutores fortes que removem o oxigénio do selenito e selenato, reduzindo-os a selénio elementar, obtendo-se a sua eficiência máxima em condições alcalinas.

Este processo tem sido aplicado a temperaturas elevadas e baixos pH (2 a 4) para tratar selénio e, embora eficaz, possivelmente poderá ser aplicado apenas em soluções concentradas de selénio, associadas a volumes reduzidos (Sandy e DiSante, 2010).

Relativamente à sua eficiência, foi possível remover cerca de 99% de selénio numa instalação piloto, sendo o selénio reduzido de 1200 a 1800 mg/L a 0,015 mg/L no efluente tratado (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.2. Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos permitem, normalmente, a redução biológica de selenito e selenato a selénio elementar, socorrendo-se quer de processos de biomassa fixa, quer de processos de biomassa em suspensão, ou de ambos.

A eficiência dos processos de tratamento depende da temperatura, do pH e da salinidade do efluente a tratar (Sandy e DiSante, 2010). No entanto, variações lentas e ligeiras destes parâmetros não prejudicam a eficiência dos sistemas.

De seguida, apresentam-se as tecnologias que foram testadas para a remoção de selénio e que se socorrem de processos biológicos.

2.5.2.1. Zonas húmidas

As zonas húmidas são locais que removem os contaminantes da água através do solo, vegetação e actividade microbiana. São constituídas por um ecossistema formado por vegetação densa, solo, rocha ou outras estruturas numa zona húmida que cria uma camada de detritos biológicos. Este ecossistema permite o desenvolvimento de um substrato anóxico/anaeróbio rico em carbono orgânico através de decomposição da matéria orgânica (Sandy e DiSante, 2010). Este meio possibilita o crescimento de bactérias naturais ligadas às plantas e aos sedimentos orgânicos que utilizam as formas oxidadas de selénio como fonte de energia, reduzindo-as a selénio elementar e formas orgânicas (Kadlec e Wallace, 2009, citado por Sandy e DiSante, 2010). Posteriormente, o selénio elementar fica retido nos sedimentos da zona húmida (Oremland, 1993, citado por Sandy e DiSante, 2010). O selenito também pode aderir aos sedimentos caso estes contenham ferro, alumínio ou manganês, pois o selenito tem afinidade com oxi-hidróxidos metálicos (Kadlec e Wallace, 2009, citado por Sandy e DiSante, 2010).

A vegetação utilizada pode ser constituída por um conjunto de espécies que estejam adaptadas às condições ambientais e à qualidade da água ou podem ser plantadas monoculturas de *Typha spp.* ou *Schoenoplectus spp.*

Este tipo de sistema tem sido utilizado para tratar efluentes domésticos e industriais, não só em zonas húmidas naturais mas, principalmente, nas zonas húmidas construídas (Rizzo *et al*, 2007). Os sistemas construídos podem ser de fluxo superficial ou subsuperficial (Figura 2.9), sendo que os de fluxo superficial não são eficientes na remoção de poluentes, utilizando-se por isso os de fluxo subsuperficial para o tratamento de efluentes domésticos e industriais (Anjos, 2003). As zonas húmidas de fluxo subsuperficial diferem das de fluxo superficial pela presença de uma camada de areia e argila ou gravilha para aumentar a actividade microbiana nas raízes das plantas (Sandy e DiSante, 2010).

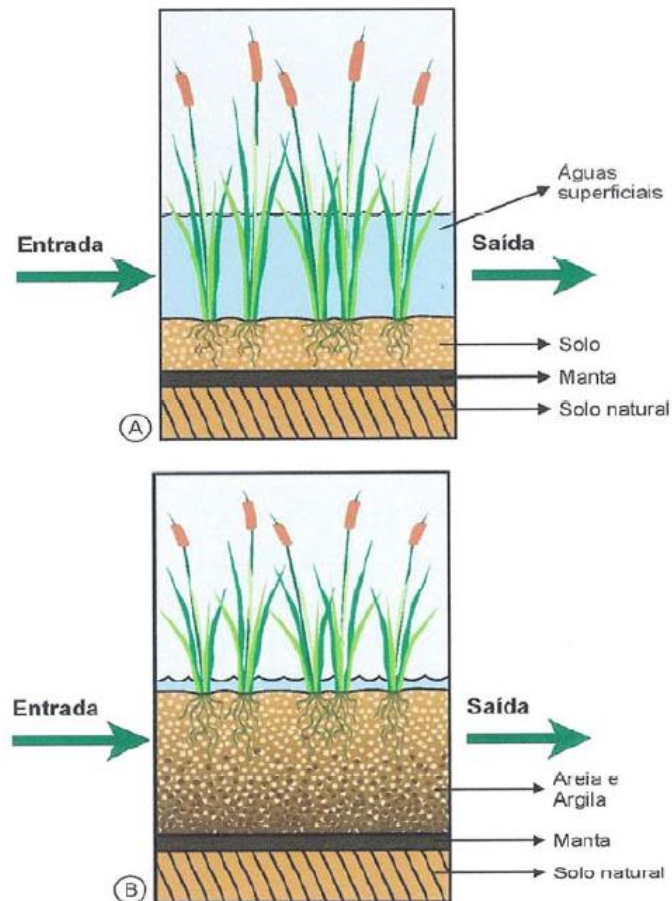


Figura 2.9 – Zonas húmidas construídas de fluxo superficial (A) e de fluxo subsuperficial (B) (Fonte: Knight (1990), citado por Mitsch e Gosseling, 1993, citado por Anjos, 2003)

Estes processos removem eficazmente a matéria orgânica biodegradável e o nitrato. No entanto, as condições ambientais e climáticas como a temperatura e a precipitação afectam a sua eficiência (Sandy e DiSante, 2010).

A vida útil destes processos é desconhecida, sendo que, no tempo, poderá haver necessidade de substituir o substrato caso este se degrade, reduzindo a eficiência de remoção de selénio. A replantação da vegetação também pode ser necessária a cada 5 a 10 anos (Sandy e DiSante, 2010).

Estes processos permitem tratar elevados volumes de água a um custo relativamente reduzido (Rizzo *et al.*, 2007). O selénio é removido por diferentes processos como absorção por plantas, redução microbiana e volatilização por plantas e microrganismos (Hansen *et al.*, 1998). No entanto, a exposição de seres vivos às zonas húmidas pode levar à bioacumulação de selénio e, sendo assim, é necessário avaliar a sua aplicabilidade de forma criteriosa (Lenz e Lens, 2009). Além disso, os mecanismos de desintoxicação que ocorrem nas zonas húmidas não são totalmente conhecidos (Rizzo *et al.*, 2007).

Têm vindo a ser utilizadas pela indústria petrolífera para tratar os efluentes de refinarias de petróleo. Na Califórnia, a contaminação da baía de São Francisco por águas residuais de

refinarias levou à utilização de zonas húmidas para remover o selénio, tendo sido possível remover 89% do selénio afluente, reduzindo-se entre 20 a 30 $\mu\text{g/L}$ de selénio a um valor inferior a 5 $\mu\text{g Se/L}$. Neste caso, constatou-se que 10 a 30% do selénio removido foi volatilizado (Hansen *et al.*, 1998).

De acordo com Rizzo *et al.*, (2007), uma empresa que se socorria de um processo de tratamento biológico por lamas activadas e não conseguia cumprir os limites de descarga, implementou como operação de polimento uma zona húmida, passando a conseguir cumprir aqueles limites (Rizzo *et al.*, 2007).

2.5.2.2. Reactor bioquímico passivo

Um reactor bioquímico passivo caracteriza-se por ser constituído por uma área escavada e cheia com um substrato orgânico (como madeira, palha, turfa), funcionando normalmente em regime de fluxo descendente, sendo igualmente possível o recurso ao fluxo ascendente. No caso do fluxo ser descendente, a água é recolhida por um dreno de fundo coberto por cascalho, podendo ser instalado um regulador do nível de água no reactor (Figura 2.10).

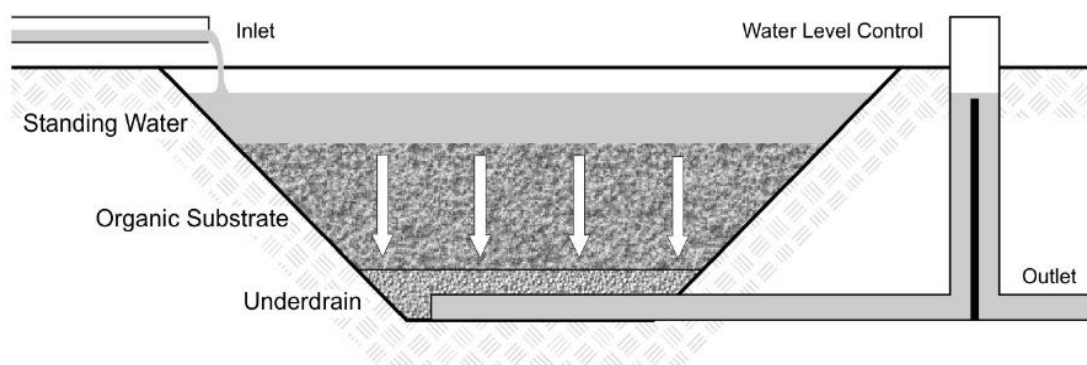


Figura 2.10 – Configuração de um reactor bioquímico passivo de fluxo descendente com regulador do nível de água (Fonte: EPRI, pending(b), citado por Sandy e DiSante, 2010)

Este reactor funciona sob condições anaeróbias/anóxicas em que as bactérias redutoras de selénio se desenvolvem sobre o substrato que pode ser misturado com areia ou gravilha (aumentando a condutividade hidráulica). Nestas condições forma-se um biofilme capaz de reduzir o selenito e selenato a selénio elementar. A forma de aumentar a remoção de selénio no meio inclui a adição de ZVI no substrato (Sandy e DiSante, 2010).

As desvantagens do reactor bioquímico estão associadas à necessidade de os microrganismos necessitarem de vários meses para se desenvolverem no sistema. Caso a concentração de CBO seja elevada, será necessário uma operação posterior de arejamento para aumentar o oxigénio dissolvido na água tratada (Sandy e DiSante, 2010).

Um estudo à escala piloto efectuado para remover selénio de um efluente de origem mineira reduziu uma concentração de 22 $\mu\text{g/L}$ de selénio para um valor inferior a 5 $\mu\text{g Se/L}$, obtendo-se uma eficiência superior a 78% (Gusek *et al.*, 2008).

2.5.2.3. Remoção Biológica Avançada de Metais (ABMet™)

A tecnologia ABMet™ foi desenvolvida pela empresa *Applied Biosciences Corporation*, sendo comercializada actualmente pela *GE Water & Process Technology* e denominada comercialmente como ABMet™ (Rizzo *et al.*, 2007). Esta tecnologia é caracterizada pela aplicação de biorreactores que utilizam um meio de carvão activado granular (GAC) no seu interior. Assim, inocula-se as bactérias redutoras de selénio (microrganismos heterotróficos anaeróbios) que formam um biofilme sobre o GAC. Estas reduzem o selenato e selenito a selénio elementar (Rizzo *et al.*, 2007) bem como o nitrato a azoto gasoso (Sandy e DiSante, 2010).

Os biorreactores funcionam em regime de fluxo contínuo e descendente, com uma dosagem de nutrientes que inclui o melaço como fonte de substrato orgânico para permitir o metabolismo dos microrganismos (Rizzo *et al.*, 2007).

A lavagem dos biorreactores é efectuada periodicamente em contra corrente por forma a remover o selénio elementar precipitado e a biomassa. Esta lavagem limita a presença de um excesso de biomassa no reactor, bem como a presença de dióxido de carbono e azoto gasoso que, ao ficarem aprisionados no reactor, reduzem os tempos de percurso da água residual e aumentam as perdas de carga no sistema (EPRI, pending(b), citado por Sandy e DiSante, 2010).

Esta tecnologia produz uma pequena quantidade de lamas (Pickett *et al.*, 2006), sendo que estas necessitam de desidratação e encaminhamento a destino final.

Posteriormente, a água tratada passa por um tanque de arejamento para aumentar o oxigénio dissolvido e tratar aerobiamente algum composto orgânico solúvel presente em excesso (Sandy e DiSante, 2010).

A tecnologia em causa tem permitido alcançar concentrações de selénio inferiores a 2 µg/L no efluente tratado (Rizzo *et al.*, 2007), sendo eficiente na remoção de selenito e selenato e podendo remover espécies de selénio reduzidas como o selenocianato. Além disso, esta tecnologia pode tratar caudais superiores a 315m³/h (GE Power & water, 2013).

A ABMet™ pode ser utilizada no tratamento de diversos efluentes, como por exemplo de refinarias de petróleo e da agricultura. É normalmente materializado através de dois reactores em série (Figura 2.11), tendo tempos de retenção hidráulico de quatro a oito horas, dependendo da sua aplicação (Sandy e DiSante, 2010).

A eficiência desta tecnologia permite atingir valores superiores a 99%, podendo chegar a uma concentração de 10 µg/L de selénio (Pickett *et al.*, 2006).

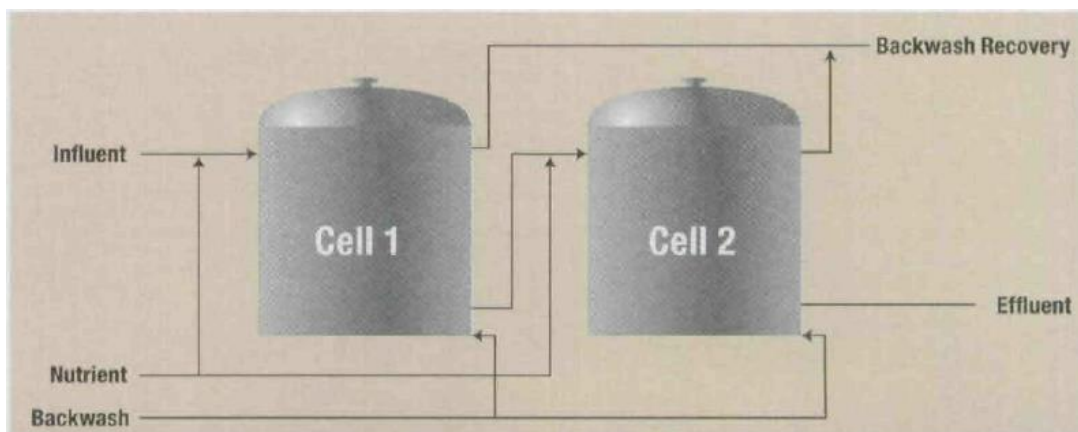


Figura 2.11 – Diagrama da tecnologia ABMet™ materializada por dois biorreactores (Fonte: Pickett *et al.*, 2006)

Embora não haja instalações à escala industrial, foram efectuados estudos à escala piloto que permitiram tratar um caudal de 27,4 a 54,7 m³/dia e reduzir a concentração de selénio de 50 µg/L para 10 µg/L. Para um caudal de 1,2 a 2,6 m³/dia obteve-se uma redução de 700 a 900 µg/L para um valor inferior a 20 µg/L (Nurdogan *et al.*, 2009, citado por Sandy e DiSante, 2010).

Este processo tem a desvantagem de poder ser aplicado apenas em efluentes com concentração de nitrato, cloretos, SST e amónio inferiores a 250 mg/L, 25000 mg/L, 250 mg/L e 1 g/L, respectivamente. Além disso, a temperatura do efluente tem de estar entre 1 e 40°C e o pH entre 6 e 9 (GE Power & water, 2013). Torna-se necessário o recurso a um pré-tratamento para remover os SST para evitar a colmatção do meio de enchimento (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.2.4. iBIO®

A tecnologia iBIO® foi desenvolvida pela *Infilco Degremont*. A linha de tratamento (Figura 2.12) inicia-se com um reactor anóxico onde as bactérias desnitrificantes reduzem o nitrato a azoto gasoso, sendo este libertado para a atmosfera. De seguida, num reactor anaeróbio as bactérias redutoras de sulfato (SRB) que além de reduzirem o sulfato, permitem reduzir as formas mais oxidadas de selénio a selénio elementar, precipitando-o. Após estas duas etapas, a água residual que se manteve em condições de mistura é bombeada para um decantador onde os sólidos suspensos são sedimentados com o auxílio do doseamento de um floculante. Deste modo, parte da lama sedimentada é recirculada para o reactor anóxico e a outra é espessada e desidratada. Já a água decantada é filtrada e enviada para um reactor aeróbio com uma elevada concentração em oxigénio dissolvido, o que permite não só que as bactérias aeróbias consumam a CBO restante, mas também que as bactérias nitrificantes oxidem a amónia a nitrato e que os restantes metais precipitem. A água residual proveniente do reactor aeróbio é assim encaminhada para um decantador onde os sólidos suspensos sedimentam por adição de um floculante. Enquanto parte das lamas aeróbias são encaminhadas para um reactor aeróbio, a restante lama é espessada e desidratada. A água clarificada é por fim filtrada e descarregada no meio receptor (Infilco Degremont Inc., 2011).

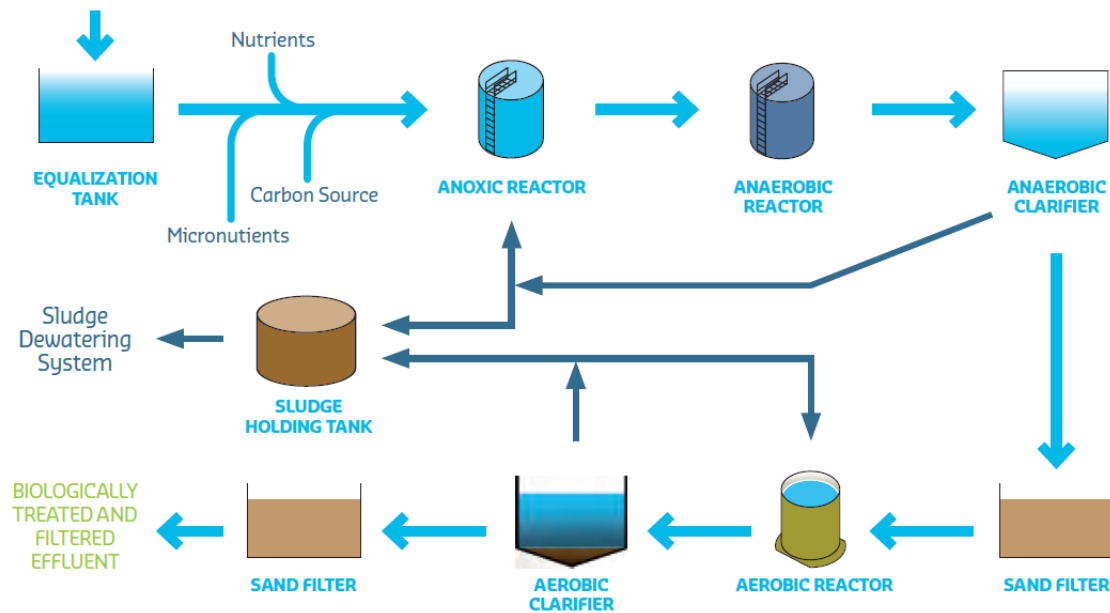


Figura 2.12 – Diagrama relativo à linha de tratamento da tecnologia iBIO® (Fonte: Infilco Degremont Inc., 2011)

2.5.2.5. Sistema por Algas bacterianas (ABSR)

Este processo inclui o cultivo de microalgas num tanque com pequena profundidade por forma a reduzir as concentrações de nitrato, evitando a inibição competitiva deste na redução de selenato. A biomassa algal resultante serve então como fonte de carbono para as bactérias reductoras de selénio reduzirem o nitrato restante a azoto e o selenato a selénio elementar num segundo passo de tratamento (Frankenberger *et al.*, 2004). Esta redução materializa-se em lagoas anaeróbias (condições reductoras) com profundidades elevadas, que podem chegar aos 20 metros, e onde se formam zonas de anoxia (NSMP, 2007, citado por Sandy e DiSante, 2010). Por fim, o selénio elementar deposita-se no fundo da lagoa.

O facto deste segundo passo ser separado implica maiores custos. No entanto, este processo só permite atingir uma eficácia elevada de remoção quando se adiciona um dador de electrões orgânico externo às bactérias e se utiliza flotação por ar dissolvido combinada com filtração lenta com areia a jusante.

A eficiência deste processo aplicado a um efluente de drenagem agrícola variou entre 82% e 92%, tendo-se conseguido reduzir uma concentração inicial de selenato de 402 e 422 µg/L a 32 e 77 µg/L, respectivamente (Quinn *et al.*, 2000).

A principal desvantagem deste processo decorre da sua capacidade de tornar o selénio biodisponível para os invertebrados aquáticos (Amweg *et al.*, 2003). Por outro lado, a eficiência de remoção de selénio é muito prejudicada pela presença de oxigénio dissolvido, nitrato, nitrito (Gerhardt *et al.* 1991, citado por Quinn *et al.*, 2000) e pela redução da temperatura (Quinn *et al.*, 2000).

2.5.2.6. Assimilação por algas

Este processo utiliza determinadas algas que crescem num tanque, consumindo selénio que utilizam para o seu crescimento, assimilando-o sob diferentes formas, mas principalmente sob a forma de selenometionina (Frankenberger *et al.*, 2004). A *Bionavitas* desenvolveu uma tecnologia patenteada denominada *Light Immersion Technology*TM (Figura 2.13) que acelera o crescimento algal e, por consequência, aumenta a remoção de selénio das águas residuais (Sandy e DiSante, 2010).



Figura 2.13 – Tecnologia *Light Immersion Technology*TM (Fonte: http://www.Bionavitas.com/pressrelease_02.24.09.html)

No tanque adicionam-se os nutrientes dióxido de carbono, amónia e os fosfatos por forma a aumentar o crescimento das algas, estando a fonte de luz imersa no tanque e permitindo que esta chegue até ao fundo do mesmo. Após o crescimento, as algas são recolhidas para integrarem um biocombustível ou como suplemento nutricional.

Apesar deste processo ainda estar pouco desenvolvido, estima-se que seja possível obter uma taxa de absorção de selénio de 0,9 a 4,4 mg Se/kg de algas (Sandy e DiSante, 2010).

2.5.2.7. Reactor anaeróbio de manto de lamas de fluxo ascendente (UASB)

Neste processo de biomassa em suspensão a alimentação ao reactor é efectuada pela base deste a uma velocidade elevada. Assim, a água residual é obrigada a atravessar o manto de lamas que se encontra suspenso e a ascender à superfície sem que haja *washout* (Figura 2.14). A parte superior do reactor é constituída por um separador de gases/sólidos para permitir que os gases sejam libertados e os sólidos arrastados sejam recuperados (Sandy e DiSante, 2010). Pode ainda ser possível o aproveitamento de biogás, pois este reactor digere as lamas anaerobiamente.

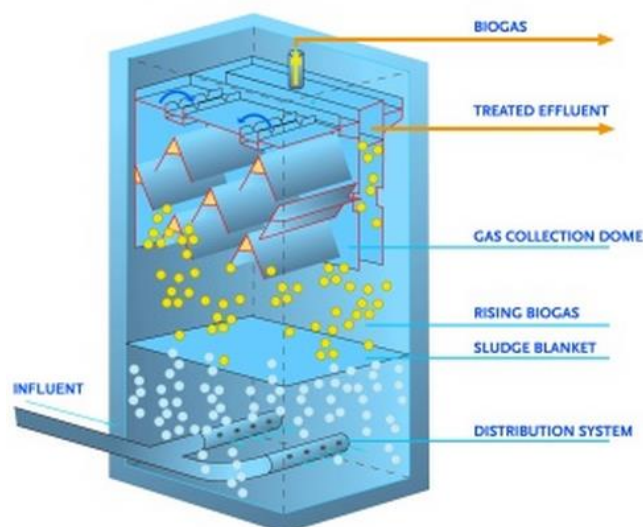


Figura 2.14 – Reactor UASB (Fonte: <http://intalasiPengolahanAirLimbah.blogspot.pt/2010/05/anaerobic-biogranelation-sludge-blanket.html>)

Este pode ser assim o primeiro estágio de tratamento, sendo que é aplicado quando as concentrações de selénio são elevadas, ou seja, superiores a 25 mg/L (Sandy e DiSante, 2010).

Estudos à escala piloto permitiram concluir que a remoção de selenato é possível neste tipo de processo através da utilização de bactérias redutoras de sulfato, na presença e ausência de sulfato e para um pH de 7, tendo sido utilizado o lactato como dador de electrões. Na presença de sulfato a lama apresentou 81 µg Se/g lama, enquanto que na ausência apresentou 189 µg Se/g lama (Hullenbusch *et al.*, 2007). Estes reactores permitem ainda o tratamento da fracção orgânica da água contaminada (Lenz *et al.*, 2006).

Em ensaios laboratoriais, Lenz *et al.* (2008a) constataram que a eficiência de remoção do selenato e do selénio total dissolvido não era constante ao longo do tempo, tendo-se alcançado uma remoção máxima de 97% para o selenato e de 89% para o selénio dissolvido total num reactor UASB redutor de sulfato. Já no reactor metanogénico a eficiência atingida para o selénio dissolvido total e para o selenato foi de 89% e de 100% respectivamente, sendo que a remoção de selenato neste reactor não é afectada pela presença de sulfato (Lenz *et al.*, 2008a). Em resumo, nestes biorreactores redutores de sulfato é possível a remoção contínua de selénio desde que se controle a relação entre o selenato e o sulfato, sendo que esta deve ser superior a $1,92 \times 10^{-3}$. A necessidade deste controlo decorre do facto do sulfato reduzir a eficiência de remoção de selenato (Lenz *et al.*, 2008a).

Esta tecnologia é considerada como problemática pelo facto de ocorrerem frequentemente fenómenos de curto-circuito hidráulico, ao facto do desenvolvimento de biomassa estável poder demorar cerca de seis meses, e à redução significativa de eficiência associada à variação de temperatura (Sandy e DiSante, 2010).

Um estudo efectuado à escala laboratorial para remover selénio num efluente de refinaria, permitiu reduzir o selenito entre 64 e 70% para um pH entre 6,5 e 8 e uma concentração de selenito de 40 mg/L, formando-se selénio elementar. Assim, constata-se que os microrganismos

anaeróbios têm elevada capacidade para reduzir selenito, sendo importante a neutralização do pH e o ajuste da salinidade do meio antes da sua inoculação (Soda *et al.*, 2011).

2.5.2.8. Reactor de leito fluidizado (FBR)

Este processo é constituído por um reactor de biomassa fixa fechado, utilizando areia ou carvão activado granular como meio de suporte no seu interior. A água residual é bombeada a uma velocidade elevada no sentido ascendente, suspendendo ou fluidizando todo o meio de suporte e permitindo o crescimento da biomassa (Sandy e DiSante, 2010).

A expansão do leito permite que o excesso de biomassa seja removido por cisalhamento. O meio de suporte e o excesso de biomassa são encaminhados para um separador onde, por um lado, ambos são separados e reencaminhados para o FBR ou, por outro, a biomassa é desidratada e o meio de suporte é reencaminhado para o reactor, após separação (Sandy e DiSante, 2010). A separação de sólidos pode também ser efectuada por decantação ou filtração.

A remoção do selénio é obtida através da redução de selenato e selenito a selénio elementar sob condições anaeróbias por bactérias heterotróficas facultativas que foram inoculadas no reactor e que são capazes de remover selénio e nitrato (Sandy e DiSante, 2010).

Para suportar o crescimento e a síntese microbiana em condições anaeróbias, é necessário fornecer carbono e outros nutrientes ao reactor. A água tratada pode depois ser arejada para aumentar o oxigénio dissolvido e permitir remover compostos orgânicos solúveis em excesso.

A única diferença deste sistema para o ABMet™ é o facto do FBR possuir um leito fluidizado e o ABMet™ ser de fluxo descendente.

Estudos efectuados para um caudal de 4m³/dia reduziram a concentração de selénio de 520 para 380 µg/L (State of California Department of Water Resources, 2004, citado por Sandy e DiSante, 2010).

2.5.2.9. Reactor biológico de membrana baseado em hidrogénio (MBfR)

Este processo socorre-se de um reactor de lamas activadas e de uma filtração por módulos de membranas. As bactérias redutoras de selénio que foram inoculadas reduzem biologicamente o selenato a selénio elementar, sendo esta redução efectuada utilizando hidrogénio como dador de electrões inorgânico. Por outro lado, as bactérias redutoras de selénio também formam um biofilme que se fixa nas membranas.

Este processo permite que o selenato seja eficientemente reduzido a selénio elementar sendo esta redução potenciada pelo aumento de pressão de H₂. Para uma concentração inicial de 260 µg/L no efluente foi possível atingir uma eficiência de 94%, ou seja, uma concentração no efluente tratado de 12 µg/L (Chung *et al.*, 2006). No entanto, esta eficiência é prejudicada pela presença de nitrato e, na presença de sulfato a redução de selenato foi muito reduzido, caso que não se verificou pela alteração do pH.

Estudos à escala piloto efectuados por Nerenberg e Rittmann (2004) obtiveram uma redução de 74 e 57% para o selenato e selenito, respectivamente.

2.5.2.10. Outros sistemas convencionais que permitem remover selénio

O selénio pode ser removido por técnicas de remoção biológica de nutrientes ou por processos convencionais de lamas activadas.

Nos processos de remoção de nutrientes o selenocianato é oxidado a selenito e selenato por tratamento aeróbio heterotrófico. Posteriormente, o selenito e selenato são reduzidos a selénio elementar em condições anóxicas, na ausência de oxigénio e na presença de dióxido de carbono. O tratamento biológico materializa-se num reactor anóxico seguido de um reactor aeróbio com decantador secundário a jusante, efectuando-se a recirculação de lamas do decantador secundário para montante do reactor anóxico e do reactor aeróbio para o anóxico (Sandy e DiSante, 2010). A seguinte figura representa a linha de tratamento de uma forma esquemática (Figura 2.15).

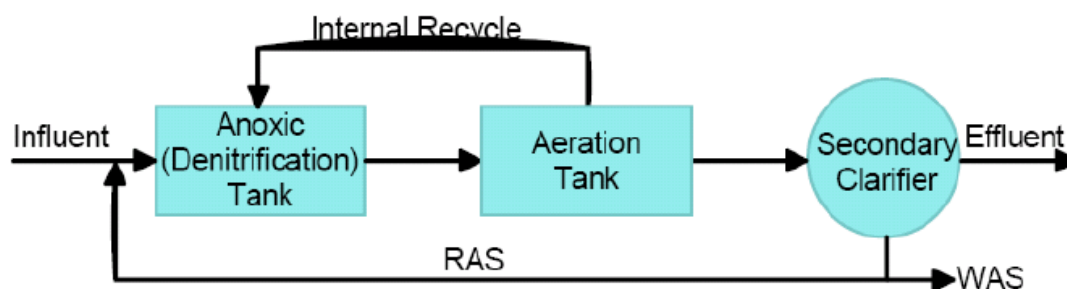


Figura 2.15 – Diagrama esquemático de uma linha de tratamento para a remoção biológica de nutrientes (Fonte: Sandy e DiSante, 2010)

Esta linha de tratamento permite remover, no máximo, cerca de 80% do azoto total e redução parcial semelhante de selénio, sendo que esta não foi verificada à escala industrial (Sandy e DiSante, 2010). No entanto, em condições normais removeu 62% de selénio, reduzindo uma concentração de 263 para 94 $\mu\text{g/L}$ (Brown e Caldwell, 1995, Montgomery Watson, 1995^b, citado por Sandy e DiSante, 2010). A adição de ferro permitiu a redução da concentração de selénio de 311 para 63 $\mu\text{g/L}$ com conseqüente redução de pH e aumento de produção de lamas.

Caso a linha de tratamento inclua um sistema convencional de lamas activadas (figura 2.16) o selenocianato será oxidado biologicamente a selenito e selenato sem qualquer adsorção ou redução, passando pelo decantador secundário sob a forma solúvel na água tratada e sendo descarregado no meio receptor.

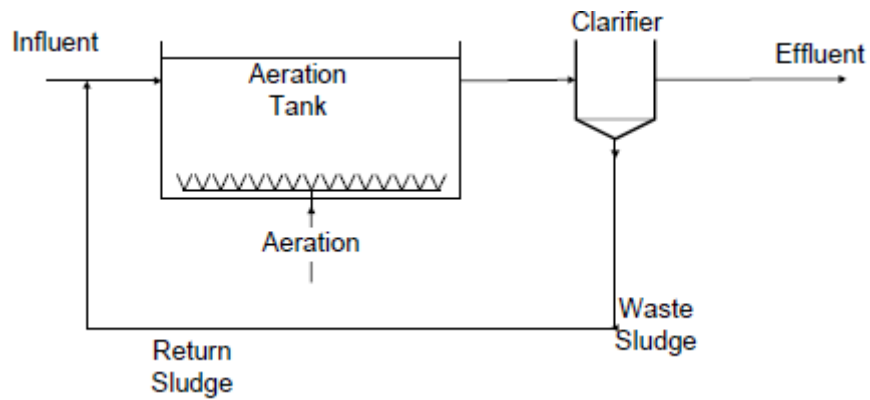


Figura 2.16 – Diagrama esquemático de uma linha de tratamento por lamas activadas (Sandy e DiSante, 2010)

Caso os limites de descarga não sejam cumpridos será necessário um tratamento terciário biológico ou químico. Para reduzir o selénio pode introduzir-se um reactor anóxico com doseamento de uma fonte externa de carbono orgânico. Pode igualmente ser equacionada a utilização de uma outra tecnologia como por exemplo ABMet™, FBR, troca iónica ou até co-precipitação de ferro como desbaste da concentração de selénio (Sandy e DiSante, 2010).

A adição de ferro *in-situ* para adsorver selenito por co-precipitação de ferridrita é uma tecnologia possível, tendo a desvantagem de reduzir o pH da água residual e de formar uma quantidade elevada de lamas. No entanto esta tecnologia não tem sido eficaz e tem custos elevados associados.

3. Legislação

A água residual que é descarregada numa rede de drenagem e que aflui a uma ETAR, bem como o efluente tratado e as lamas produzidas têm de estar de acordo com a legislação em vigor, por forma a permitir aos meios receptores acomodar tais descargas sem sofrer danos potencialmente perigosos.

O decreto-lei nº236/1998 de 1 de Agosto que "...estabelece as normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos." é o actual decreto-lei que define os parâmetros de qualidade das águas para suporte da vida aquícola, águas balneares e águas de rega têm de cumprir. Por outro lado, também são definidas as normas de descarga das águas residuais na água e no solo. Desta forma, este decreto-lei é aquele que actualmente regulamenta a presença de selénio na água. O seu Anexo I relativo à qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano tem como VMA 10 µg/L de selénio para todas as classes de água superficiais (A1, A2 e A3). No Anexo XVI (Qualidade das águas destinadas à rega) o selénio tem um VMR de 20 µg/L e um VMA de 50 µg/L sendo este considerado, neste caso, "Tóxico para culturas em concentrações da ordem dos 0,025 mg/L. Em solos com um teor relativamente elevado em selénio absorvido as forragens podem ocasionar toxicidade nos animais".

O decreto-lei nº. 306/2007 de 27 de Agosto que "...estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano,..." veio revogar o decreto-lei nº. 243/2001. O selénio passou, no caso da água destinada ao consumo humano, a ter um valor paramétrico de 10 µg/L na Parte II – Parâmetros químicos do Anexo I. Neste decreto-lei, nomeadamente no artigo 10.º, o selénio é considerado um parâmetro conservativo.

Segundo o Regulamento de recolha e tratamento de água residual industrial do sistema de Santo André, datado de 2007, a descarga de efluentes industriais nos sistemas de recolha e tratamento de águas residuais é regulada pelo valor limite de emissão de diversos parâmetros que se resumem na seguinte tabela (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Valores limite de emissão (VLE) de parâmetros em Água Residual Industrial (Adaptado de RARISA, 2007)

Parâmetro	Unidade	VLE
CBO ₅ (20°C)	mg O ₂ /L	500
CQO	mg O ₂ /L	2000
SST	mg/L	1000
pH	Escala de Sorensen	4,5-10
Temperatura	°C	40
Óleos e gorduras	mg/L	100
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes (laurel-sulfatos)	mg/L	10
Sulfuretos	mg/L	20
Compostos Fenólicos	mg/L	40
Azoto amoniacal	mg/L	125
Azoto total	mg/L	190
Fósforo total	mg/L	20
Sulfatos	mg/L	2000
Cloretos	mg/L	1000
Coliformes fecais	NMP/100 ml	10 ⁸
Condutividade	µS/cm	3000
Alumínio total	mg/L	10
Ferro total	mg/L	2
Manganês total	mg/L	2
Arsénio total	mg/L	1
Cádmio total	mg/L	0,2
Chumbo total	mg/L	1
Crómio total	mg/L	2
Crómio	mg/L	0,1
Mercúrio total	mg/L	0,05
Níquel total	mg/L	2
Zinco total	mg/L	2
Cobre total	mg/L	1
Cianetos totais	mg/L	0,5
Selénio	mg/L	0,05
DDT	µg/L	0,2
1,2 – dicloroetano (DCE)	mg/L	0,2

O Regulamento de recolha e tratamento de água residual industrial do sistema de Santo André também limita a água residual salina através dos valores limite de emissão (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Valores limite de emissão (VLE) de parâmetros em água residual salina (Adaptado de RARISA, 2007)

Parâmetro	Unidade	VLE
pH	Escala Sorensen	5,5 - 9
CQO	mg O ₂ /L	150

O Anexo III relativo às “Condições de descarga das águas residuais em condições normais de funcionamento” da Licença n.º 081/REJ/RG/2011 emitida nos termos do Decreto-Lei n.º 226-A/2007, de 31 de Maio, com a validade de 10 anos e que entrou em vigor desde 11 de Agosto de 2011 estabelece os valores limite de emissão para os parâmetros na água descarregada no meio receptor de acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho, e com as alterações introduzidas pelos Decretos-Lei n.º 348/98 de 9 de Novembro, 149/2004 de 22 de Junho, 198/2008 de 8 de Outubro e no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais tratadas pela ETAR de Ribeira dos Moinhos (Licença n.º 081/REJ/RG/2011- Anexo III)

Parâmetro	Unidades	VLE
CBO ₅ (20°C)	Percentagem mínima de remoção	70
CQO	Percentagem mínima de remoção	75
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Alumínio	mg/L	10
Ferro total	mg/L	2,0
Manganês total	mg/L	2,0
Fenóis	mg/L	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L	1,0
Sulfatos	mg/L	2000
Nitratos	mg/L	50
Arsénio total	mg/L	1,0
Chumbo total	mg/L	1,0
Cádmio total	mg/L	0,2
Crómio total	mg/L	2,0
Cobre total	mg/L	1,0
Níquel total	mg/L	2,0
Mercúrio total	mg/L	0,05
Cianetos totais	mg/L	0,5
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes	mg/L	2,0
Fósforo total	mg/L	10
Naftaleno	mg/L	1,5

Embora o selénio não tenha discriminado um valor limite de emissão (VLE), este é considerado no anexo XVIII do decreto-lei nº 236/98 de 1 de Agosto como parte integrante da Lista II de famílias de grupos de substâncias, lista esta que se refere às substâncias que têm um efeito prejudicial no meio aquático.

Relativamente à deposição de lamas em aterro, esta é regulada segundo o decreto-lei nº. 183/2009 de 10 de Agosto que estabelece “O regime jurídico da deposição de resíduos em aterro...”, tendo como objectivo “..evitar ou reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente da deposição de resíduos em aterro, quer à escala local, em especial a poluição das águas superficiais e subterrâneas, do solo e da atmosfera, quer à escala global, em particular o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana.”. De acordo com este regulamento, para que uma lama seja admitida em aterro para resíduos não perigosos não poderá conter um teor de selénio superior a 0,5 mg/kg de matéria seca (MS) no eluato após uma lixiviação de 10L/kg.

4. Caso de estudo

A ETAR de Ribeira dos Moinhos situa-se na margem direita da Ribeira dos Moinho, a Norte da Vila de Sines, ocupando uma área de 9,2 hectares, sendo a sua exploração da responsabilidade da Águas de Santo André, S.A. que está sediada em Vila Nova de Santo André.

A ETAR recebe um efluente maioritariamente industrial, sendo o contributo urbano proveniente da freguesia de Santo André, Santiago do Cacém e da cidade de Sines.

As águas residuais industriais têm diversas origens, nomeadamente:

- Água residual das fossas sépticas da Petrogal, Projesines e outros clientes pontuais;
- Água residual salina da Petrogal, Repsol, Artlant e AirLiquide;
- Lixiviados dos aterros de resíduos sólidos urbanos Resialentejo, Ambital, Gesamb e Lena Ambiente;
- Água residual industrial produzida na Zona Industrial e Logística de Sines (ZILS) pela Petrogal, Repsol, Euroresinas, Artlant, Carbogal e Enerfuel.

4.1. Descrição da linha de tratamento da ETAR de Ribeira dos Moinhos

Na Figura 4.1 apresenta-se o diagrama linear da ETAR de Ribeira dos Moinhos, sendo de seguida efectuada a descrição da linha de tratamento em pormenor.

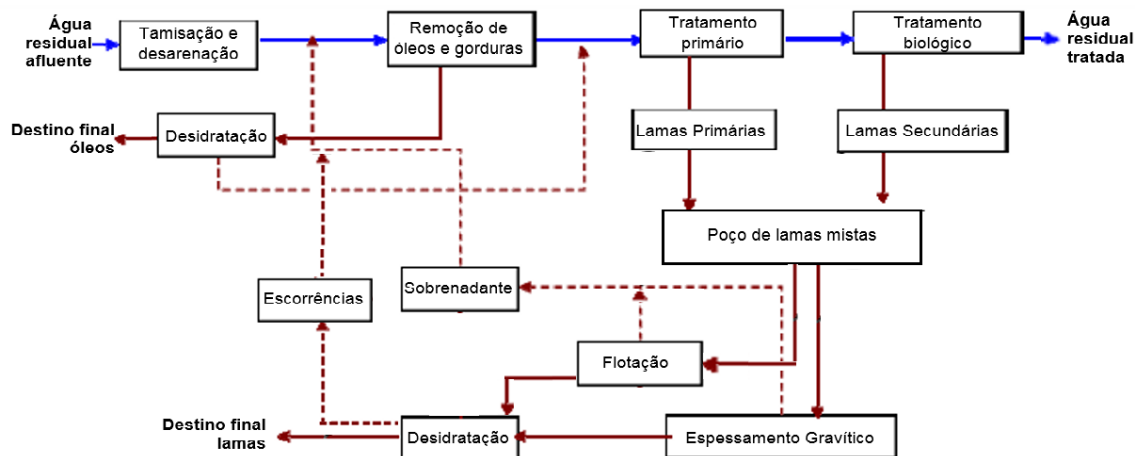


Figura 4.1 – Diagrama linear da ETAR de Ribeira dos Moinhos (Fonte: adaptado de Correia e Coelho, 2012)

4.1.1. Fase líquida

O afluente à ETAR é encaminhado para um canal onde se efectua a medição do caudal através de um medidor ultrasónico. Segue-se o tratamento preliminar que inclui:

- Gradagem grossa mecanizada (Figura 4.2) no canal principal, sendo os sólidos grosseiros depositados em contentores por intermédio de um parafuso transportador. O canal de *by-pass* é dotado de uma gradagem grossa manual;



Figura 4.2 – Grade grossa mecânica e respectivo parafuso transportador

- Desarenação em órgão tronco-cônico de entrada tangencial (Figura 4.3) para a retenção das areias. As areias retidas são transportadas para um classificador de areias (Figura 4.3), sendo armazenadas posteriormente em *big bags*;



Figura 4.3 – Classificador de areias (à esquerda) e desarenador (à direita)

- Gradagem fina através de tamisador (*step-screen*) (Figura 4.4), sendo os gradados compactados e elevados para um contentor por intermédio de um parafuso compactador;



Figura 4.4 – Step-screen e respectivo parafuso compactador

- Remoção de óleos e gorduras por flotação com insuflação de ar em dois tanques de remoção de óleos e gorduras (TROG) (Figura 4.5). Cada TROG possui oito hidroinjectores e um raspador de superfície (Figura 4.6). Os óleos e gorduras removidos são encaminhados por bombagem para um reservatório cilíndrico a partir do qual é alimentada uma centrífuga dedicada com posterior envio para um contentor. As escorrências desta centrífuga são encaminhadas para jusante do TROG.



Figura 4.5 – Vista aérea dos dois TROG, estando um deles em manutenção



Figura 4.6 – Vista interior de parte de um TROG em manutenção com 6 hidrojéctores visíveis

- Equalização do efluente para amortecimento dos picos de caudal e de carga. O tanque de equalização (Figura 4.7) está equipado com três agitadores submersíveis que limitam a deposição de sólidos;



Figura 4.7 – Tanque de homogeneização

Após o tratamento preliminar, o efluente segue para um poço que permite distribuir os caudais aos decantadores primários. A decantação primária inclui:

- Dois órgãos de planta circular equipados com ponte raspadora de superfície e de fundo (Figura 4.8);



Figura 4.8 – Vista aérea dos 2 decantadores primários

- Envio de lamas primárias e das escumas para o poço de elevação de lamas mistas a partir do qual são elevadas para o espessador ou para os flotadores.

Após o tratamento primário, o efluente segue para o tratamento biológico que inclui:

- Processo biológico por biomassa em suspensão (lamas activadas), funcionando em média carga, constituído por dois reactores. Em cada um dos reactores biológicos existem três plataformas, cada uma delas com quatro arejadores superficiais flutuantes associados (Figura 4.9). Cada arejador tem um misturador incorporado;



Figura 4.9 – Vista parcial do reactor biológico

- Decantação secundária em dois órgãos de planta circular (Figura 4.10) equipados com ponte raspadora de superfície e de fundo.



Figura 4.10 – Vista geral de um dos decantadores secundários

- Recirculação das lamas biológicas sedimentadas para montante do reactor biológico;
- Envio de lamas biológicas em excesso para o poço de lamas mistas, no qual se reúnem com as lamas primárias.

O efluente tratado é enviado para o meio receptor (oceano) por intermédio de um emissário submarino de 2400 metros de comprimento.

A ETAR possui ainda um canal de *by-pass* geral que se encontra fora dos limites da ETAR.

4.1.2. Fase sólida

A fase sólida inicia-se com a flotação de lamas mistas em dois flotadores (Figura 4.11) adquiridos recentemente, após o que as lamas são enviadas para um poço de lamas espessadas.



Figura 4.11 – Vista aérea dos dois flotadores por ar dissolvido

A ETAR possui ainda um espessador gravítico (Figura 4.12) que funciona desde o início da exploração, equipado com ponte raspadora. Este órgão não foi desactivado por forma a poder funcionar como órgão de recurso.



Figura 4.12 – Espessador gravítico

As lamas espessadas são enviadas para a desidratação (duas centrífugas) (Figura 4.13), anteriormente à qual é adicionado polielectrólito. Após desidratação, as lamas são armazenadas em contentores para serem depositadas em aterro, não sendo objecto de qualquer processo de estabilização. No entanto a ETAR de Ribeira dos Moinhos possui uma unidade de estabilização por via química que permite a adição de cal viva às lamas desidratadas, mas que se encontra fora de serviço.



Figura 4.13 – Vista lateral de uma das centrífugas no edifício da desidratação

O sobrenadante do espessador e o sobrenadante do flotador bem como as escorrências da centrífuga e da unidade de preparação de polielectrólito são encaminhados para uma estação elevatória que os eleva para montante do TROG.

4.2. Análise crítica à linha de tratamento

Da análise da linha de tratamento, importa referir alguns aspectos que se consideram ser relevantes e que contribuem para limitar o desempenho da ETAR, incluindo:

- O facto da gradagem fina, do tipo *step-screen*, estar situada após a desarenação, possivelmente justificado pela falta de espaço entre a grade grossa e o desarenador. No entanto, a desarenação só deve ser efectuada após a gradagem fina para permitir que não fiquem retidos sólidos finos com as areias.
- No TROG, devido à elevada concentração de óleos e gorduras afluentes e à sua ineficiência, torna-se impossível obter uma remoção eficaz de óleos e gorduras. Além disso, as características (físico-químicas) dos óleos e gorduras removidos no TROG limitam o normal funcionamento da centrífuga dedicada aos óleos e gorduras, que avariam com facilidade e frequência. O sistema de extracção de óleos e gorduras também experimenta problemas frequentes. Assim, as eficiências dos órgãos subsequentes também são afectadas, nomeadamente o reactor biológico, o espessador gravítico, o flotador e a centrífuga. Os óleos e gorduras contribuem para a formação de escumas que originam não só problemas nos decantadores como no arejamento dos reactores biológicos.
- Os flotadores de lamas avariam com facilidade caso as lamas possuam qualquer tipo de impureza.
- A inexistência de medição de caudal à saída da ETAR não permite determinar e colmatar possíveis fugas e erros diversos que possam existir na mesma.

4.3. Características quantitativas e qualitativas

Apesar da ETAR de Ribeira dos Moinhos ter sido projectada para um caudal de dimensionamento de 175 000 m³/dia em horizonte de projecto, esta foi concebida numa primeira fase para um caudal de 45 000 m³/dia. Devido à ausência da caracterização dos efluentes industriais, à época, foram admitidos os valores de CBO₅ e Óleos e Gorduras à entrada da ETAR que se apresentam na tabela 4.1, bem como as respectivas eficiências de remoção (Rodrigues, 2008).

Tabela 4.1 – Valores de CBO₅ e Óleos e gorduras admitidos à entrada e valores esperados à saída de acordo com as eficiências de remoção expectáveis

	Entrada	Saída	Eficiência esperada
CBO ₅ (mg/L)	500	200	60%
O&G (mg/L)	30	3	90%

De acordo com a informação disponibilizada pela Águas de Santo André relativa ao período compreendido entre 2010 e 2013, apresenta-se na seguinte tabela (Tabela 4.2) os valores de caudal médio diário (m³/dia) relativos à água residual urbana, industrial e salina e ainda o caudal médio diário total afluente à ETAR e respectivos contributos percentuais.

Tabela 4.2 – Contributo de água residual urbana, industrial e doméstica para a água residual total que aflui à ETAR em termos de caudal médio diário anual de 2010-2013 e respectiva percentagem

Tipologia de Água Residual	Caudal (m ³ /dia)	Percentagem (%)
Água residual Urbana	4307	19,5
Água Residual Industrial	14031	63,7
Água Residual Salina	3699	16,8
Água residual total afluente à ETAR	22038	100

A análise da informação disponibilizada permite constatar que a água residual afluente à ETAR de Ribeira dos Moinhos é maioritariamente (cerca de 80%) produzida por actividades industriais. Por outro lado, verifica-se que a ETAR trata metade do caudal médio diário de dimensionamento, em termos médios, para a primeira fase de construção.

A Tabela 4.3 resume as características da água residual afluente à ETAR bem como as características da água tratada, nomeadamente os valores mínimos, médios e máximos dos principais parâmetros e as respectivas eficiências médias de remoção. Os valores médios, bem como os valores mínimos e máximos são relativos ao período de 2010 a 2013.

Tabela 4.3 – Parâmetros da água residual afluyente à ETAR e da água tratada

	Água afluyente à ETAR			Água tratado			Eficiência de remoção (%)
	Mín	Méd	Máx	Mín	Méd	Máx	
CBO ₅ (mg/L)	128	325	1100	28	127	604	61
CQO (mg/L)	350	899	2500	105	380	1438	58
SST (mg/L)	32	171	1461	18	58	146	66
pH	-	-	-	6	8	8	-
Azoto amoniacal (mg/L)	43	96	200	18	71	647	-
Azoto total (mg/L)	-	-	-	29	67	150	-
Condutividade (µS/cm)	-	-	-	2200	2930	6325	-
Fenóis (mg/L)	0,1	0,7	2,0	0	1	3	6
Óleos Minerais (mg/L)	0,3	27,3	160,0	0,6	12,5	42,5	54
Óleos e Gorduras (mg/L)	-	-	-	0	6	14	-
Sulfuretos (mg/L)	0	0,1	0,2	0,01	0,06	0,2	44

As características médias da água afluyente à ETAR estão de acordo com os VLE do RARISA (2007) apresentados na Tabela 3.1, à excepção do parâmetro óleos minerais.

Relativamente aos valores máximos, os sulfuretos foram os únicos que nunca estiveram acima do VLE. A CBO₅ e o azoto amoniacal atingiram o dobro do VLE permitido, os SST mais do dobro e óleos minerais foi 10 vezes mais do VLE.

Relativamente à remoção de CBO e CQO, embora a sua percentagem mínima de remoção seja 70 e 75% respectivamente (Tabela 3.3), constatou-se pela Tabela 4.3 que a remoção média é inferior a esse valor. Por outro lado, o pH da água tratada encontra-se de acordo com o VLE em termos médios, mínimos e máximos.

No que se refere aos fenóis, o valor médio na água tratada não está de acordo em termos médios, sendo o dobro do VLE e atingindo pelo menos uma vez um valor 6 vezes superior ao VLE.

Apesar dos óleos minerais presentes na água tratada cumprirem o VLE em termos médios, estes atingiram quase o triplo do VLE pelo menos uma vez no período de amostragem. Os óleos e gorduras, para além de também cumprirem o VLE em termos médios, a sua concentração no efluente tratado foi sempre inferior ao VLE no período em análise.

Os sulfuretos na água tratada, à semelhança do que se constatou com os óleos e gorduras, também cumpriram o VLE, quer em termos médios, quer máximos.

Relativamente às fontes emissoras de selénio mais significativas, resume-se na tabela 4.4 a carga média de selénio por dia e por ano e a sua percentagem consoante a carga média anual. Para a sua elaboração, estimou-se o caudal médio diário no período de 2010-2013 e a concentração média de selénio com base em amostras que foram efectuadas durante o mês de Agosto de 2010, e disponibilizadas pelas Águas de Santo André.

Tabela 4.4 – Caudal médio diário, concentração média, carga média diária e anual de selénio por fonte emissora e respectivo contributo percentual

Indústria	Qmd (m ³ /dia)	Concentração de Selénio (mg/L)	Carga média diária (kg/dia)	Carga média anual (kg/ano)	Contributo percentual (%)
Carbogal	222	0,002	0,0004	0,1	0,2
Euroresinas	306	0,002	0,0005	0,2	0,2
Petrogal	9484	0,036	0,3374	123,1	97,2
Repsol	3529	0,003	0,0088	3,2	2,5

De acordo com os valores apresentados, a Petrogal é a indústria de onde provém, maioritariamente, o selénio, correspondendo-lhe aproximadamente 97% do total afluente à ETAR de Ribeira dos Moinhos. Por outro lado, constata-se que todas as indústrias que constam da tabela 4.4 cumprem com os VLE do RARISA (Tabela 3.1), não entrando assim em incumprimento.

Na Figura 4.14 apresentam-se as concentrações de selénio na água residual afluente à ETAR e no efluente tratado, compreendidos entre 2010 e 2012.

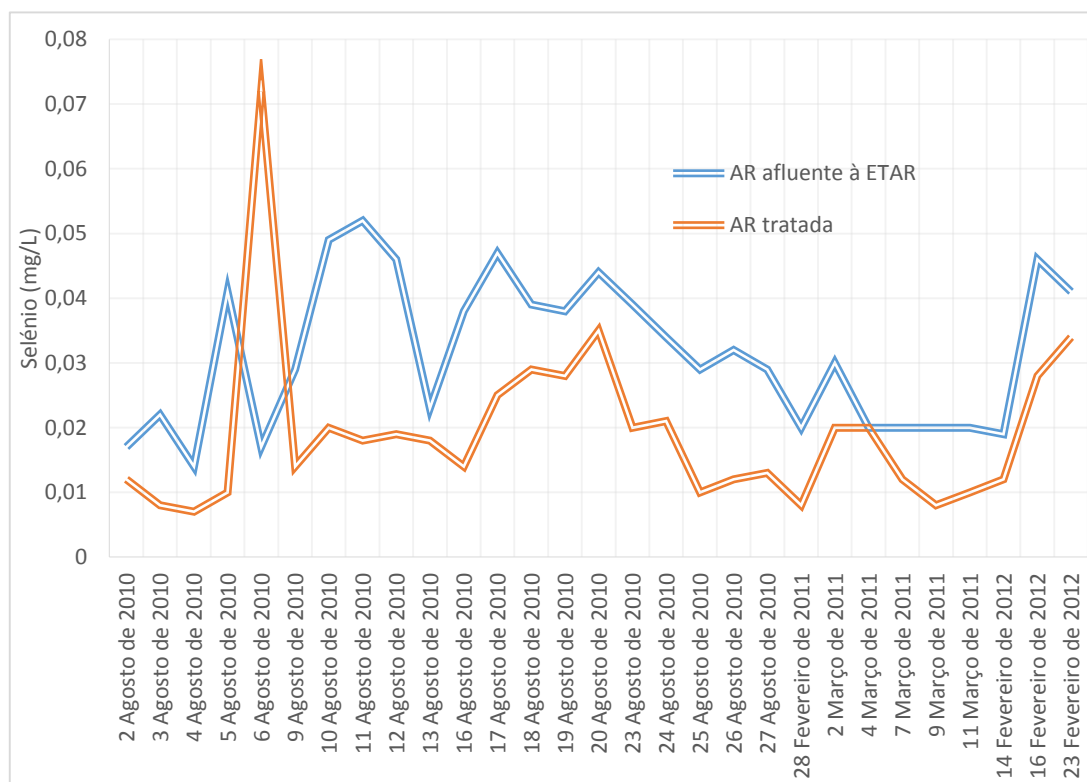


Figura 4.14 – Concentração de selénio (mg/L) na água residual afluente à ETAR e na água residual tratada

De acordo com esta figura, verifica-se que, em média, ocorre uma remoção de selénio constante, pois os valores da concentração de selénio no efluente tratado são sempre inferiores aos valores de concentração da água residual afluente à ETAR, com duas exceções registadas no dia 6 de Agosto de 2010 e no dia 4 de Março de 2011. No dia 6 de Agosto ocorreu uma anomalia que pode ser causada por erros de medição ou por troca de valores entre concentração de selénio à entrada e à saída da ETAR quando da sua medição ou até do seu registo, pois a concentração

de selénio na água tratada não acompanha a variação de concentração de selénio na água residual afluyente neste dia.

Já para o facto da concentração de selénio à entrada ser igual ao da saída no dia 4 de Março de 2011, não se encontra justificação para o sucedido.

A concentração de selénio na água afluyente à ETAR cumpre os VLE impostos pelo RARISA (Tabela 3.1). No entanto, no dia 11 de Agosto de 2010 a concentração de selénio na água afluyente foi ligeiramente superior ao VLE, entrando assim em incumprimento com a legislação imposta.

A ETAR não entra em incumprimento pois não existe qualquer restrição para a concentração de selénio na água tratada descarregada no meio receptor. A concentração de selénio na água tratada raramente é inferior ao VMA de 0,01mg/L para a qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano segundo o decreto-lei nº. 236/98 e ao valor paramétrico de 0,01mg/L para águas para consumo humano pelo decreto-lei nº. 306/2007. Embora a concentração de selénio na água tratada atinja valores inferiores e superiores ao VMR de 0,02mg/L, esta é inferior ao VMA de 0,05 mg/L para a qualidade das águas destinadas à rega de acordo com o decreto-lei nº. 236/98, tendo como excepção um valor superior a 0,05mg/L no dia 6 de Agosto de 2010.

Na Figura 4.15 apresentam-se as concentrações médias de selénio ao longo da linha de tratamento considerando as análises efectuadas no período de 2010-2012.

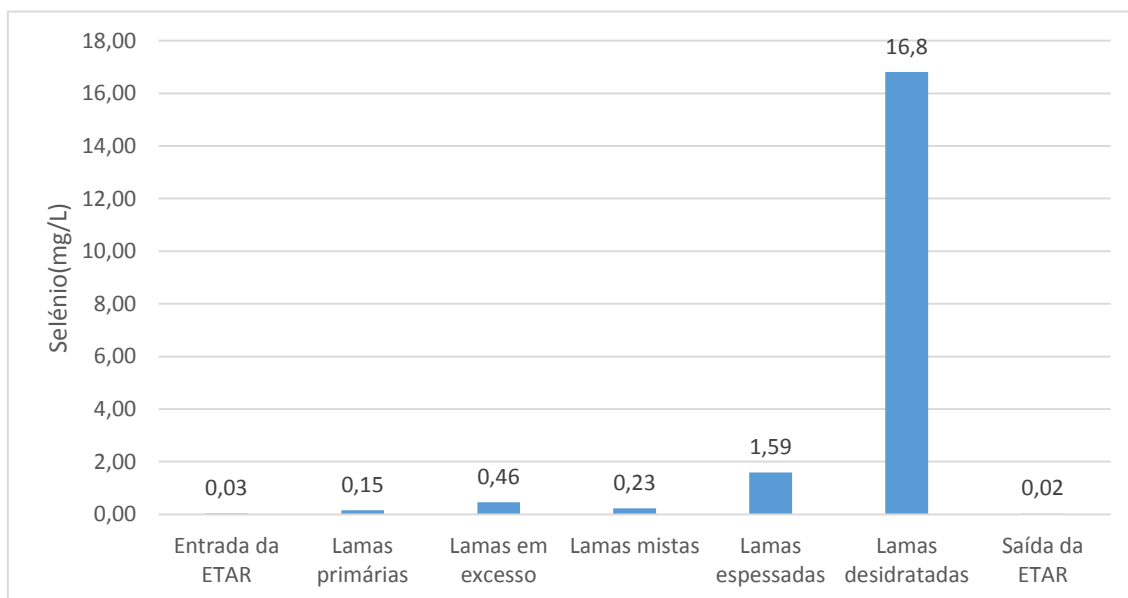


Figura 4.15 – Concentração média de selénio (mg/L) ao longo da linha de tratamento da ETAR para o período 2010-2012

A análise desta figura permite constatar que a concentração de selénio aumenta ao longo da linha de tratamento da fase sólida. O facto das lamas mistas apresentarem uma concentração inferior à das lamas em excesso, é justificada por resultarem da mistura das lamas primárias e das lamas em excesso.

Na Tabela 4.5, apresentam-se igualmente os resultados obtidos ao longo da linha de tratamento, com base nos resultados da campanha referida anteriormente (concentrações e cargas).

Tabela 4.5 – Valores de pH, caudal (m³/dia), concentração (mg/L), carga (kg/dia) e percentagem de retenção de selénio (%)

	pH	Caudal (m ³ /dia)	Se (mg/L)	Se (kg/dia)	% Retenção
Entrada da ETAR	7,8	15669,5	0,03	0,494	0
Lamas primárias	7,2	196,5	0,15	0,029	6,0
Lamas em excesso	7,4	166,5	0,46	0,077	15,6
Lamas mistas	7,2	358,0	0,23	0,081	16,3
Lamas espessadas	6,3	27,5	1,59	0,044	-
Sobrenadante do espessador	7,3	330,5	0,05	0,018	-
Lamas desidratadas	6,9	6,9	16,81	0,116	-
Escorrências da centrífuga	6,7	20,5	0,18	0,004	-
Saída da ETAR	7,9	15669,5	0,02	0,301	39,1

Da análise desta tabela, constata-se que 6% do selénio afluente à ETAR é removido na decantação primária e que cerca de 16% é removido no tratamento secundário. Verifica-se igualmente que a eficiência da linha de tratamento para a remoção de selénio na ETAR ronda os 39%. A eficiência da linha de tratamento é superior à soma das eficiências verificadas no tratamento primário e secundário pois utilizou-se concentrações de selénio determinadas em diferentes períodos de análise.

Na campanha realizada entre 2010 e 2012 foram determinadas não só as concentrações de selénio ao longo da linha de tratamento mas também as respectivas concentrações nas amostras filtradas, o que permitiu determinar a quantidade de selénio que precipitou em cada momento da linha de tratamento.

Para a determinação do selénio solúvel e precipitado nas lamas desidratadas, cujos resultados se apresentam na figura 4.16, utilizou-se o selénio lixiviado nas lamas.

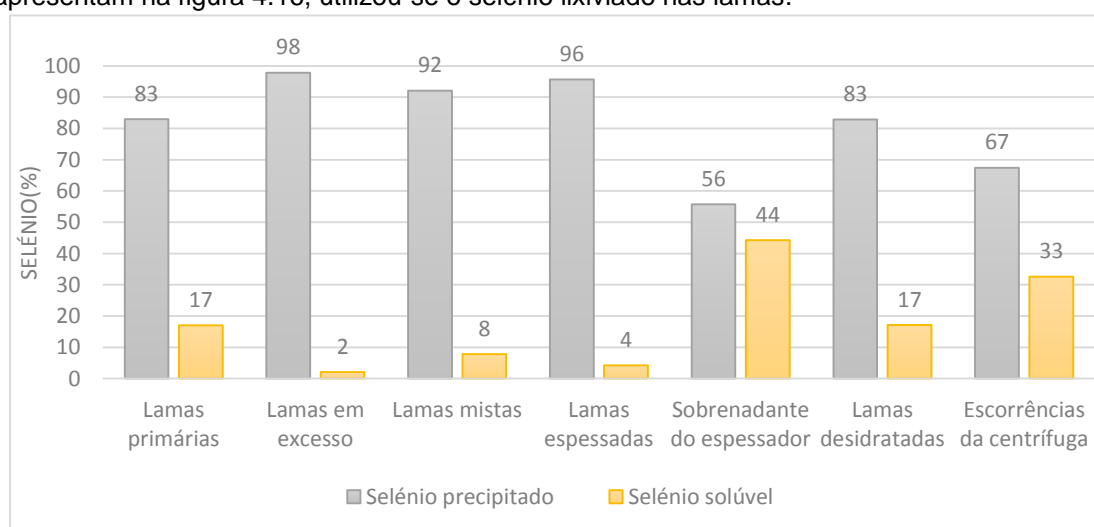


Figura 4.16 – Selénio precipitado e solúvel ao longo da linha de tratamento da ETAR para o período 2010-2012

Da análise desta figura (Figura 4.16), é importante referir que o selénio se apresenta maioritariamente sob a forma precipitada nas lamas primárias, em excesso, mistas, espessadas e desidratadas. No entanto, nas lamas desidratadas o selénio precipitado reduz-se em 13% face ao selénio precipitado nas lamas espessadas

Na tabela 4.6 e na figura 4.17 resume-se a informação relativa à lama desidratada, nomeadamente a quantidade de selénio presente na lama e no lixiviado.

Tabela 4.6 – Valores de selénio residual na lama desidratada e correspondente lixiviado em mg/kg de matéria seca, obtidos entre 2010 e 2012

Data	Se lixiviado (mg/kgMS)	Se lama desidratada (mg/kgMS)
13 Ago de 2010	4,68	79
16 Ago de 2010	7,23	110
18 Ago de 2010	4,7	100
20 Ago de 2010	5,7	110
7 Fev de 2011	0,5	18
9 Fev de 2011	0,24	9
11 Fev de 2011	0,17	10,5
28 Fev de 2011	0,6	15
2 Mar de 2011	0,7	16
4 de Mar de 2011	0,7	15
7 de Mar de 2011	1,6	20
9 de Mar de 2011	2	21
11 de Mar de 2011	1,8	23
13 de Fev de 2012	1,6	68
15 de Fev de 2012	1,2	70
17 de Fev de 2012	1,15	70,5
20 de Fev de 2012	0,8	79
22 de Fev de 2012	1	80
24 de Fev de 2012	1,5	85

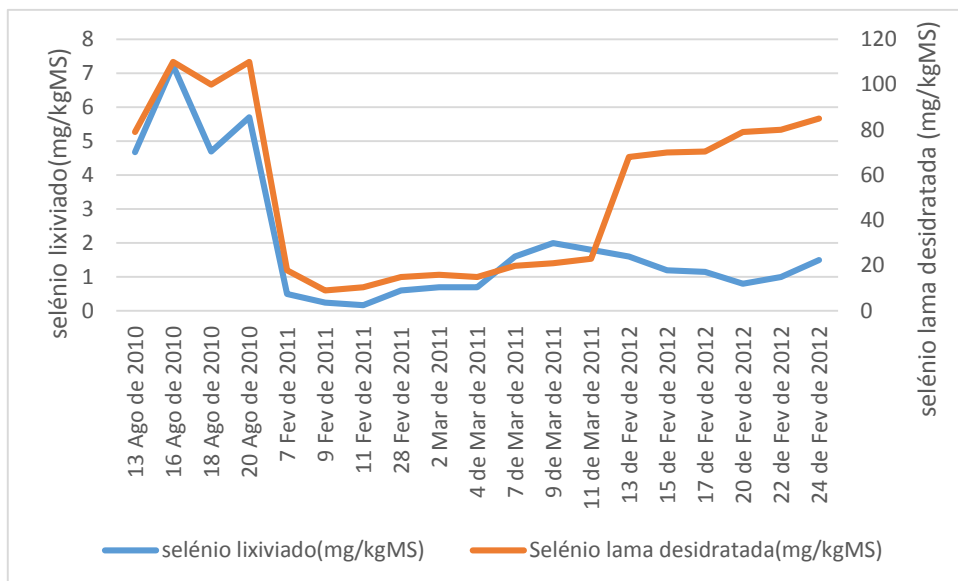


Figura 4.17 – Selênio lixiviado e selênio na lama desidratada no período de amostragem entre 2010 e 2012

A análise da Tabela 4.6 e da Figura 4.17 permite verificar que o selênio lixiviado é superior a 0,5 kg/MS em 16 das 19 amostras determinadas. Por outro lado, o selênio presente no lixiviado e na lama desidratada é irregular e superior no mês de Agosto quando comparado com os outros meses analisados em que o selênio é inferior e sensivelmente constante.

De acordo com o decreto-lei nº.183/2009 e tendo em conta o selênio lixiviado, a lama desidratada proveniente da ETAR de Ribeira dos Moinhos é considerada resíduo perigoso nas condições actuais e, sendo assim, terá de ser encaminhada para um aterro de resíduos perigosos.

5. Discussão dos resultados

Na água residual afluyente à ETAR, pelo facto da concentração média de óleos minerais (27,3 mg/L) não cumprir o VLE (15 mg/L) e de todos os parâmetros apresentarem as concentrações máximas superiores aos seus VLE, à excepção dos sulfuretos, constata-se que há uma necessidade de caracterizar a qualidade da água residual o mais próximo possível da sua emissão.

De acordo com a informação que se apresenta na Tabela 2.2, a concentração de selénio total em efluentes de refinarias varia, normalmente, entre 11 e 300 µg/L pelo que a sua concentração média no efluente da Petrogal e das restantes indústrias (Tabela 4.4), bem como na água residual afluyente à ETAR (Tabela 4.5) se pode considerar como sendo reduzido.

As determinações de selénio ao longo da linha de tratamento permitiram constatar que a concentração afluyente à ETAR é variável, como aliás se pode observar na Figura 4.14. No entanto, face ao número reduzido de dados, as cargas de selénio ao longo da linha de tratamento foram calculadas com base em caudais e concentrações médias determinadas em tempos distintos, o que determina imprecisões nos balanços de massa efectuados (Tabela 4.5).

O facto de as lamas em excesso apresentarem um valor médio de selénio (15,6%) cerca de três vezes superior ao das lamas primárias (6%) poderá ser justificado pela acumulação de selénio decorrente da actividade microbiana. Ainda assim, a concentração de selénio aumenta das lamas mistas para as lamas espessadas (Tabela 4.5), o que pode ser consequência da etapa de espessamento, não estando necessariamente relacionado com a redução e precipitação de selénio.

Pelo facto do selénio precipitado ser a forma predominante nas lamas espessadas e o selénio solúvel ser inferior nas lamas espessadas do que nas lamas mistas e nas lamas desidratadas, admite-se que o ambiente no espessamento gravítico seja redutor, admitindo-se igualmente que as espécies de selénio maioritariamente presentes nas lamas espessadas e, por conseguinte, nas desidratadas, sejam o seleneto e o selénio elementar. Estas formas são insolúveis e resultam da redução das formas mais oxidadas, nomeadamente do selenito e selenato. Esta assunção decorre da ausência de dados quanto à sua especiação, sendo portanto necessário avaliar as espécies de selénio ao longo de toda a linha de tratamento. De acordo com Sandy e DiSante (2010), as principais espécies de selénio em efluentes de refinarias são o seleneto de hidrogénio, selenito, selenato e selenocianato.

Apesar da concentração de selénio aumentar nas lamas desidratadas, constata-se que a percentagem de selénio precipitado é inferior ao das lamas espessadas, o que poderá ser justificado pela redução de selénio elementar a seleneto dissolvido, o que está de acordo com Herbel *et al.* (2003). O aumento do selénio solúvel nas lamas desidratadas, quando comparado com o selénio presente nas lamas espessadas, poderá aumentar a possibilidade do selénio lixiviar, ou seja, haver uma maior concentração de selénio no eluato das lamas desidratadas.

A concentração de selénio presente no lixiviado e nas lamas desidratadas é bastante variável, sendo superior no mês de Agosto quando comparado com os outros meses analisados. O teor de selénio no eluato das lamas é elevado, obrigando à sua deposição em aterro de resíduos perigosos. No entanto, o reduzido período para o qual se possuem análises limita uma caracterização fidedigna bem como a avaliação de opções de remediação. Deste modo, considera-se relevante a obtenção de um maior número de análises às lamas desidratadas, em diferentes períodos de tempo, por forma a ser possível procurar avaliar a melhor solução para o problema em causa.

O facto das campanhas relativas às lamas terem sido realizadas entre 2010 e 2012, ou seja, antes da entrada em funcionamento do flotador de lamas mistas, não permite avaliar qual o actual teor de selénio nas lamas e no eluato. De facto, a especiação de selénio associada à operação da flotação poderá ser diferente da que ocorre no espessador, alterando assim o selénio nas lamas desidratadas e no lixiviado. Deste modo, considera-se pertinente a realização de uma campanha com o objectivo de melhor caracterizar a actual situação e limitar a adopção de soluções que não permitem contribuir para a solução, ou pelo menos a minimização do problema.

A utilização do flotador de lamas poderá limitar as condições redutoras, prevalecendo a formação de espécies dissolvidas por oxidação dos selenetos e do selénio elementar que possa existir. Deste modo, o sobrenadante do flotador e as escorrências da centrífuga poderão conter uma maior quantidade de selénio dissolvido o que, possivelmente, fará reduzir o selénio no eluato das lamas desidratadas, permitindo a deposição de lamas em aterro de resíduos não perigosos (Mano, 2013). No entanto, torna-se necessário a obtenção de informação que permita validar, ou não, essa possibilidade.

Admite-se igualmente que a substituição das actuais pontes raspadoras dos decantadores secundários por pontes com aspiração hidrostática de lamas possa constituir uma mais-valia (Degrémont, 1989).

Considerando as tecnologias que se apresentam no capítulo 2 e as correspondentes vantagens, desvantagens e eficiências que se resumem na Tabela 1 do Anexo I da presente dissertação, é possível procurar avaliar a aplicabilidade das tecnologias que melhor poderiam contribuir para limitar o problema da ETAR de Ribeira dos Moinhos.

No presente caso, as técnicas de remoção por membranas, como a nanofiltração, osmose inversa e MBfR não são opções viáveis apesar da sua elevada eficiência de remoção de selénio, pois as características da água residual, nomeadamente a presença de hidrocarbonetos, degrada as membranas com facilidade, encarecendo a sua manutenção, e pondo em causa a sua aplicabilidade.

As lagoas de evaporação, o sistema avançado de evaporação e as zonas húmidas construídas não são igualmente tecnologias elegíveis pois, para além de serem fortemente influenciadas pelas condições meteorológicas, necessitam de elevada área para a sua implementação. Por outro lado, não permitem fazer face ao elevado caudal afluente à ETAR.

A adsorção por ferridrita remove reduzidas quantidades de selenato e gera elevadas quantidades de lamas possivelmente perigosas. No entanto, esta tecnologia torna-se prática caso se crie um ambiente redutor para o selenato ser convertido a selenito, para além da necessidade do pH estar compreendido entre 4 e 6.

A electrocoagulação, para além de também gerar elevadas quantidades de lamas, possivelmente perigosas, tem custos de manutenção elevados. Por outro lado, as tecnologias de adsorção por alumina activada, carvão activado, cascas de amendoim, sistema de filtração Katchall em meio LLC, SeClear™, quimiossorção, fotorredução, carbohidrazida e jacobsite estão pouco desenvolvidas, não existindo informação suficiente que suporte a sua aplicabilidade ao tratamento de efluentes industriais.

A adsorção por NanoFe ou por turfa com oxi-hidróxidos férricos poderiam ser viáveis para fixar o selénio. No entanto, também carecem de estudos à escala industrial, nomeadamente associados ao tratamento de efluentes de refinarias.

A permuta iónica também não parece constituir uma alternativa pois não permite reduzir a concentração de selénio a valores inferiores a 50 µg/L. Por outro lado, a limitação da redução de selénio por hidróxido ferroso prende-se com a elevada quantidade de lamas geradas, necessitando de um valor de pH entre 8 e 9 para se obter uma eficiência máxima de remoção.

O ZVI poderá constituir uma possibilidade, pois para além de permitir a adsorção de selenito por ferridrita, remove eficientemente o selenocianato que é característico de efluentes de refinaria. Por outro lado, esta tecnologia trata elevados volumes de água com reduzidas concentrações de selénio, como é o caso da água residual afluyente à ETAR da Ribeira dos Moinhos.

Embora o reactor bioquímico passivo seja de fácil operação, apenas foi testado à escala laboratorial, apresentando eficiências de remoção de selénio reduzidas quando comparado com outras tecnologias. O ABMet™ gera uma reduzida quantidade de lamas e reduz o selénio biologicamente, o que poderá reduzir a sua lixiviação nas lamas, sendo ainda aplicável a efluentes de refinaria. No entanto, este necessita não só de pré-tratamento devido a interferências, mas também espessamento e desidratação de lamas.

A IBIO® é uma tecnologia relativamente à qual ainda não há, actualmente, muita informação disponível. Embora a ABSR e a assimilação por algas permitam a volatilização de selénio, a taxa a que esta ocorre é muito reduzida. Deste modo, seriam necessários tempos de retenção hidráulicos muito significativos face ao caudal afluyente. Acresce que estas duas tecnologias não foram testadas à escala industrial com efluentes de refinarias.

O UASB, sendo uma tecnologia que já foi testada em efluentes industriais, possui uma reduzida eficiência de remoção de selénio quando comparado com outras tecnologias. O FBR não é utilizado à escala industrial pois a sua capacidade para remover selénio é muito reduzida.

O facto da remoção de selénio ser à escala industrial afasta diversos tipos de tratamento, de entre eles a biovolatilização de selénio da fase aquosa, pois a remoção de selénio efectua-se a

uma velocidade reduzida não permitindo a sua aplicabilidade a este tipo de efluentes. No entanto, esta forma de remover selénio gera poucos resíduos (Kagami *et al.*, 2013).

A aplicação de condições redutoras às lamas mistas, como hidróxido ferroso em condições ligeiramente alcalinas, permitiria a redução das espécies de selénio mais oxidadas a selénio elementar, evitando a lixiviação de selénio (Correia e Coelho, 2012). No entanto, seria necessário efectuar análises por forma a avaliar a possível existência de selénio associado a compostos orgânicos, pois a eficiência do hidróxido ferroso pode ficar comprometida na presença destes.

Por outro lado, a estabilização de lamas permite a imobilização do selénio na fase sólida, reduzindo o seu potencial de lixiviação em água. Como a ETAR possui o equipamento para a estabilização de lamas, a hipótese passaria pela estabilização química das lamas com cal viva. A estabilização com cal aumenta a quantidade de matéria seca em 20 a 30% por evaporação de água, diluindo assim o selénio nas lamas (Mano, 2013). Desta forma, a estabilização pode limitar o incumprimento das lamas desidratadas face à legislação.

O recurso à estabilização anaeróbia das lamas poderia ser encarado como uma possibilidade, permitindo a redução de formas oxidadas de selénio e a degradação de espécies orgânicas a selénio elementar (Heninger *et al.*, 1997). No entanto, os custos de investimento são muito significativos, admitindo-se igualmente que, face ao tipo de efluente, as lamas possam, por questões de toxicidade, limitar o seu bom desempenho.

A compostagem das lamas desidratadas poderia contribuir para solucionar o problema. De facto, o decreto-lei n.º 276/2009 que “estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correcta utilização.”, não faz qualquer referência às lamas industriais com componente maioritária da indústria petrolífera.

No entanto, de acordo com o Anexo I relativo à *Listagem dos Resíduos que podem ser utilizados para a produção de Composto* presente nas *Especificações técnicas sobre qualidade e utilizações do composto* datado de 2008, a compostagem das lamas da ETAR de Ribeira dos Moinhos não é uma opção plausível, pois estas lamas são consideradas como resíduo perigoso.

6. Conclusões

As principais conclusões do trabalho efectuado incluem:

- A ETAR de Ribeira dos Moinhos experimenta problemas frequentes de avarias de equipamentos ao longo da linha de tratamento, não só por estes estarem obsoletos mas também pelas características da água residual afluyente;
- A ETAR tem dificuldade em cumprir de uma forma sistemática os VLE presentes na legislação;
- A concentração de selénio no efluente tratado está de acordo com a legislação relativa à descarga de águas residuais tratadas no meio receptor;
- A presença de selénio nas lamas faz com que estas sejam consideradas um resíduo perigoso, tendo de ser encaminhadas para um aterro de resíduos perigosos com elevados custos para as Águas de Santo André;
- A remoção do selénio depende principalmente da sua especiação. O selénio é oxidado ou reduzido devido a vários factores, entre eles o pH, temperatura, presença de fosfatos e nitratos. Deste modo, é essencial a determinação das espécies de selénio presentes, sendo pertinente efectuarem-se campanhas com um número significativo de amostras que permitam avaliar se existe alguma tendência na quantidade de selénio presente, tanto na água residual como nas lamas;
- As características da água alteram-se ao longo da linha de tratamento e são difíceis de controlar, pelo que a determinação da concentração de selénio e das espécies presentes permitirá uma melhor abordagem relativamente às tecnologias que permitem a sua remoção e qual a fase da linha de tratamento em que estas deverão ser aplicadas para procurar limitar o problema;
- A selecção da “melhor tecnologia” para o caso de estudo em apreço é difícil pois, na sua grande maioria, as soluções à escala industrial ou laboratorial abordadas na bibliografia focam-se no cumprimento da legislação respeitante à presença de selénio na água residual tratada, não tendo sido encontrado estudos envolvendo a lixiviação de selénio nas lamas produzidas nas ETAR;
- A revisão do estado da arte não permitiu identificar uma solução que melhor se adaptasse à limitação/solução do problema em apreço. No entanto, a aplicação de alguns dos processos/tecnologias poderá contribuir para melhorar a remoção de selénio e reduzir o selénio lixiviado nas lamas desidratadas;
- A utilização de ZVI para reduzir o selénio poderá constituir uma mais-valia como pré-tratamento ao efluente da Petrogal, pois remove-o mais próximo da fonte. Esta remoção permitirá isolar uma lama com elevado teor de selénio, possivelmente perigosa, mas em reduzida quantidade. No entanto, esta tecnologia necessita de filtração para remover o precipitado da água residual. Por outro lado, a lama produzida na ETAR terá um menor teor em selénio, sendo considerada como resíduo não perigoso. Desta forma, reduz-se consideravelmente a quantidade de lamas a depositar em aterro de resíduos perigosos;

- A tecnologia ABMet™ também poderá constituir uma tecnologia viável para aplicar na ETAR. No entanto, esta técnica deve ser entendida como uma etapa de polimento, pois não substitui o tratamento primário ou secundário;
- O recurso a qualquer um dos processos elegíveis deverá ser antecedida por instalações piloto, que deverão trabalhar em contínuo durante o tempo necessário para permitir a obtenção de dados consistentes. Deverá igualmente ser tomado em consideração que a presença de selénio na água residual afluenta à ETAR não é constante, estando fortemente dependente das características da matéria-prima que a Petrogal adquire;
- Deverá ser priorizado o pré-tratamento do efluente da Petrogal, ou seja, o mais próximo da fonte de emissão, reduzindo assim os custos e as interferências de outros compostos que estejam presentes nas águas residuais a jusante;
- Face à actual configuração da ETAR, a aplicação de hidróxido ferroso para criar condições redutoras nas lamas mistas ou a estabilização química das lamas com cal viva para imobilizar o selénio na fase sólida poderão permitir a redução do selénio no eluato das lamas;
- A compostagem de lamas não parece poder constituir uma alternativa pois, na origem, a lama da ETAR de Ribeira dos Moinhos é considerada um resíduo perigoso.

7. Bibliografia

- Almeida, C. M. S., Ribeiro, A. S., Saint'Pierre, T. D., Miekeley, N. (2009), *Studies on the origin and transformation of selenium and its chemical species along the process of petroleum refining*, Spectrochimica Acta Part B64, pp. 491-499.
- Amweg, E.L., Stuart, D.L., Weston, D.P. (2003), *Comparative bioavailability of selenium to aquatic organisms after biological treatment of agricultural drainage water*, Aquatic Toxicology, Vol. 63, pp. 13-25.
- Anjos, J.A.S.A. (2003), *Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: O caso da plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA*, Tese de Doutorado, Politécnico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- B'Hymer, C., Caruso, J. A. (2006), *Selenium speciation analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, pp. 1-20.
- Baek, K., Kasem, N., Ciblak, A., Vesper, D., Padilla, I., Alshawabkeh, A. N. (2013), *Electrochemical removal of selenate from aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal 215-216, pp. 678-684.
- Beytut, E., Karatas, F., Beytut, E. (2002), *Lambs with White Muscle Disease and Selenium Content of Soil and Meadow Hay in the Region of Kars, Turkey*, The Veterinary Journal, Vol. 163, pp. 214-217.
- Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E. (2006), *Bioreduction of Selenate Using a Hydrogen-Based Membrane Biofilm Reactor*, Environmental Science & Technology, Vol. 4, Nº 5, pp. 1664-1671.
- Correia, E., Coelho, F. (2012), *Auditoria ao Subsistema de Água Residual de Santo André - Relatório de Análise ao Comportamento do Selênio*, Águas de Santo André, S.A., DHV, S.A.
- Degrémont, 1989, Memento Technique de L'eau, Vol. 2, 9ª Ed., LAVOISIER- Technique et Documentation,
- Dowdle, P.R., Oremland, R. S. (1998), *Microbial Oxidation of Elemental Selenium in Soil Slurries and Bacterial Cultures*, Environmental Science & Technology, Vol. 32, Nº23, pp. 3749-3755.
- Dungan, R. S., Frankenberger, W. T. (1999), *Microbial Transformations of Selenium and the Bioremediation of Seleniferous Environments*, Bioremediation Journal, Vol. 3, Nº. 3, pp. 171-188.
- El-Shafey, E.I. (2007), *Removal of Se (IV) from aqueous solution using sulphuric acid-treated peanut shells*, Journal of Environmental Management, Vol. 84, pp. 620-627.
- Fernandes, A. L. V., Santos, R. L. C., Sobral, L. G. S., Bard, G. N. (2006), *Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais*, Cetem/MCT, Rio de Janeiro.
- Fordyce, F. (2006), *Selenium Geochemistry and Health*, Extended Abstract for the Special Volume of AMBIO from the International Symposium on Medical Geology, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, 18 – 19 May 2006, British Geological Survey, West Mains Road, Edinburgh, EH9 3LA, UK.
- Frankenberger, W., T., Arshad, M. (2001), *Bioremediation of selenium-contaminated sediments and water*, BioFactors, Vol. 14, pp. 241-254.
- Frankenberger, W.T., Jr., Amrhein, C., Fan, T.W.M., Flaschi, D., Glater, J., Kartinen, E., Jr., Kovac, K., Lee, E., Ohlendorf, H.M., Owens, L., Terry, N., Toto, A. (2004), *Advanced treatment technologies in the remediation of seleniferous drainage waters and sediments*, Irrigation and drainage system, Vol. 18, pp. 19-41.

Gao, S., Tanj, K.K., Dahlgren, R.A., Ryu, J., Herbel, M.J., Higashi, R.M. (2007), *Chemical status of selenium in evaporation basins for disposal of agricultural drainage*, Chemosphere, Vol. 69, pp. 585-594.

GE Power & water (2013), *ABMet*: Frequently Asked Questions*, Water & Process Technologies, General Electric Company.

Gonzalez, C. M., Hernandez, J., Parsons, J. G., Gardea-Torresdey, J. L. (2010), *A study of the removal of selenite and selenate from aqueous solutions using a magnetic iron/manganese oxide nanomaterial and ICP-MS*, Microchemical Journal, Vol. 96, pp. 324-329.

Guo, X., Sturgeon, R.E., Mester, Z., Gardner, G.J. (2003), *Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids*, Environmental Science & Technology, Vol. 37, N°24, pp. 5645-5650.

Gusek, J., Conroy, K., Rutkowski, T. (2008), *Past, Present and Future for Treating Selenium Impacted Water*, Annual Meeting of the West Virginia Surface Mine Drainage Task Force, Morgantown, WV.

Hansen, D., Duda, P.J., Zayed, A., Terry, N. (1998), *Selenium Removal by Constructed Wetlands: Role of Biological Volatilization*, Environmental Science & Technology, Vol. 32, N°5, pp. 591-597.

Hartman, T.J., Taylor, P.R., Alfthan, G., Fagerstrom, R., Virtamo, J., Mark, S. D., Virtanen, M., Barrett, M. J., Albanes, D. (2002), *Toenail selenium concentration and lung cancer in male smokers (Finland)*, Cancer Causes and Control, Vol. 13, pp.923-928.

Haug, A., Graham, R.D., Christophersen, O.A., Lyons, G.H. (2007), *How to use the world's scarce selenium resources efficiently to increase the selenium concentration in food*, Microbial Ecology in Health and Disease, Vol. 19, pp. 209-228.

Heninger, I., Potin-Gautier, M., Astruc, M., Snidaro, D., Vignier, V., Manem, J. (1997), *Selenium in sewage sludge; general aspects and analytical challenge*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 67, pp. 1-13.

Herbel, M.J., Blum, J.S., Oremland, R. S. (2003), *Reduction of Elemental Selenium to Selenide: Experiments with Anoxic Sediments and Bacteria that Breathe Se-Oxyanions*, Geomicrobiology Journal, Vol. 20, pp. 587-602.

Hullenbusch, E. V., Farges, F., Lenz, M., Lens, P., Brown Jr., G. E. (2007), *Selenium Speciation in Biofilms from Granular Sludge Bed Reactors Used for Wastewater Treatment*, AIP Conference, Proceedings 882, pp. 229 – 231.

Hunter, W.J., Kuykendall, L. D. (2006), *Identification and Characterization of an Aeromonas salmonicida (syn Haemophilus piscium) Strain That Reduces Selenite to Elemental Red Selenium*, Current Microbiology, Vol. 52, pp. 305-309.

INFILCO DEGREMONT INC. (2011), *Infilco iBIO® Biological Wastewater Treatment System*, Degremont Technologies, BIO04202EN-V3-08/2011.

Kagami, T., Narita, T., Kuroda, M., Notaguchi, E., Yamashita, M., Sei, K., Soda, S., Ike, M. (2013), *Effective selenium volatilization under aerobic conditions and recovery from the aqueous phase by Pseudomonas stutzeri NT-I*, Water Research, Vol. 47, pp. 1361-1368.

Kharaka, Y.K., Ambats, G., Presser, T.S. (1996), *Removal of selenium from contaminated agricultural drainage water by nanofiltration membranes*, Applied Geochemistry, Vol. 11, pp. 797-802.

Lenz, M., Gmerek, A., Lens, P.N.L. (2006), *Selenium speciation in anaerobic granular sludge*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 86, pp. 612-627.

- Lenz, M., Hullebusch, E. V., Hommes, G., Corvini, P. F. X., Lens, P. N. L. (2008a), *Selenate removal in methanogenic and sulfate-reducing upflow anaerobic sludge bed reactors*, *Water research*, Vol. 42, pp. 2184-2194.
- Lenz, M., Smit, M., Binder, P., Van Aelst, A. C., Lens, P.N.L. (2008b), *Biological alkylation and colloid formation of selenium in methanogenic UASB reactors*, *Journal of Environmental Quality*.
- Lenz, M., van Hullebusch, E.D., Farges, F., Nikitenko, S., Borca, C.N., Grolmund, D., Lens, P.N.L. (2008c), *Selenium speciation in anaerobic biofilms assessed by X-ray absorption spectroscopy and sequential extraction procedures*.
- Lenz, M., Lens, P. N. L. (2009), *The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences*, *Science of the total environment*, Vol. 407, pp. 3620-3633.
- Luoma, S. N., Johns, C., Fisher, N.S., Steinberg, N.A., Oremland, R.S., Reinfelder, J.R. (1992), *Determination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways*, *Environmental Science Technologie*, Vol. 26, N°3, pp. 485-491.
- Mano, A.P. (2013), *Avaliação de soluções para a redução da presença de selênio no eluato das lamas desidratadas da ETAR da Ribeira de Moinhos, Águas de Santo André, S.A., FCT-UNL*.
- Mavrov, V., Stamenov, S., Todorova, E., Chmiel, H., Erwe, T. (2006), *New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater*, *Desalination*, Vol. 201, pp. 290-296.
- Meng, X., Bang, S., Korfiatis, G. P. (2002), *Removal of selenocyanate from water using elemental iron*, *Water Research*, Vol. 36, pp. 3867-3873.
- Minaev, V. S., Timoshenkov, S.P., Kalugin, V.V. (2005), *Structural and phase transformations in condensed selenium*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, N°4 ,pp. 1717-1741.
- Moore, L., Mahmoudkhani, A. (2011), *Methods for removing selenium from aqueous systems*, Kemira Oil and Mining, Atlanta, USA.
- Murphy, A. P. (1989), *Method of selectively removing selenium ions from an aqueous solution*, United States Patent, n. 4.806.264, <http://www.google.co.in/patents/US5494582> (consultado a 21 de Julho de 2014).
- Navarro-Alarcon, M., Cabrera-Vique, C. (2008), *Selenium in food and the human body: A review*, *Science of the total environment*, Vol. 400, pp 115-141.
- Nerenberg, R., Rittmann, B.E. (2004), *Hydrogen-based, hollow-fiber membrane biofilm reactor for reduction of perchlorate and other oxidized contaminants*, *Water Science and Technology*, Vol. 49, N°11-12, pp. 223-230.
- Nishimura, T., Hashimoto, H., Nakayama, M. (2007), *Removal of Selenium(VI) from Aqueous Solution with Polyamine-type Weakly Basic Ion Exchange Resin*, *Separation Science and Technology*, Vol. 42, pp. 3155-3167.
- Ohlendorf, H. M. (2002), *The birds of Kesterson Reservoir: a historical perspective*, *Aquatic Toxicology*, Vol. 57, pp. 1-10.
- Papp, L.V., Lu, J., Holmgren, A., Khanna, K.K. (2007), *From Selenium to Selenoproteins: Synthesis, Identity, and Their Role in Human Health*, *Antioxidants & redox signaling*, Vol. 9, N°7, pp. 775-806.
- Parida, K.M., Gorai, B., Das, N.N., Rao, S.B. (1997), *Studies on Ferric Oxide Hydroxides: III. Adsorption of Selenite (SeO₃²⁻) on Different Forms of Iron Oxyhydroxides*, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 185, pp. 355-362.

Pickett, T., Sonstegard, J., Bonkoski, B. (2006), *Using biology to treat selenium: Biologically treating scrubber wastewater can be an attractive alternative to physical-chemical treatment*, ZENON Membrane Solutions, Power Engineering, pp. 140-142.

Porter, K.E., George, M.W. (2014), *Selenium Statistics*, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ds140-selen.xlsx> (consultado a 11 de Junho de 2014)

Pyrzynska, K., Drzewicz, P., Trojanowicz, M. (1998), *Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina*, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 363, pp.141-146.

Quinn, N.W.T., Lundquist, T.J., Green, F.B., Zárate, M.A., Oswald, W.J., Leighton, T. (2000), *Algal-bacterial treatment facility removes selenium from drainage water*, *California Agriculture*, Vol. 54, Nº6, pp. 50-56.

Refait, P., Simon, L., Génin, J.R. (2000), *Reduction of SeO_4^{2-} Anions and Anoxic Formation of Iron(II)-Iron(III) Hydroxy-Selenate Green Rust*, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, Nº5, pp. 819-825.

Rizzo, A. C. L., Millioli, V., Lemos, J. L. S., Valdman, É., Santos, R. L. C. (2007), *Processos biológicos de remoção de selênio de efluentes*, Cetem/MCT, Rio de Janeiro.

Rodrigues, J.B.S.B.M. (2008), *Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera*, FCT-UNL, Monte da Caparica.

Sabaty, M., Avazeri, C., Pignol, D., Vermeglio, A. (2001), *Characterization of the Reduction of Selenate and Tellurite by Nitrate Reductases*, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 67, Nº11, pp. 5122-5126.

Sandy, T., DiSante, C. (2010), *Review of Available Technologies for the Removal of Selenium from Water*, North American Metals Council.

Santiago, V., Suhett, R., Machado, M., Carvalho, F., Aparecida, M., Silva, M. (2005), *Remoção de selênio nos efluentes da REVAP*, Programa Tecnológico de Meio Ambiente da Petrobras 5 (PROAMB 5), Tratamentos avançados de efluentes hídricos, CENPES.

Schrauzer, G. N. (2000), *Selenomethionine: A Review of Its Nutritional Significance*, *Metabolism and Toxicity*, *The Journal of nutrition*, pp. 1653- 1656.

Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G., Donard, O.F.X. (2001), *A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C*, *Chemical Geology*, Vol. 171, pp. 173-194.

Smith, K., Lau, A. O., Vance, F. W. (s.d.), *Evaluation of treatment techniques for selenium removal*, IWC 09-05, pp. 75-92.

Soda, S., Kashiwa, M., Kagami, T., Juroda, M. (2011), *Laboratory-scale bioreactors for soluble selenium removal from selenium refinery wastewater using anaerobic sludge*, *Desalination*, Vol. 279, pp. 433-438.

Thomson, C.D. (2004), *Assessment of requirements for selenium and adequacy of selenium status: a review*, *European Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 58, pp. 391-402.

Tucker, M.D., Barton, L.L., Thomson, B.M. (1998), *Reduction of Cr, Mo, Se and U by *Desulfovibrio desulfuricans* immobilized in polyacrylamide gels*, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, Vol. 20, pp. 13-19.

Twidwell, L.G., McCloskey, J., Miranda, P., Gale, M. (1999), *Technologies and potential technologies for removing selenium from process and mine wastewater*, *Proceedings REWAS'99*, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, pp. 1645-56.

U.S. Geological Survey (2013), *Metal prices in the United States through 2010*, Scientific Investigations Report 2012–5188, pp. 158-160.

Wen, H., Carignan, J. (2007), *Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate*, Atmospheric Environment, Vol. 41, pp. 7151-7165.

Wiberg, N., Wiberg, E., Holleman, A. F. (2001), *Inorganic Chemistry*, Academic Press, pp. 573-587, http://books.google.pt/books?id=Mth5g59dEIC&pg=PA573&hl=pt-PT&source=gbs_toc_r&cad=3#v=onepage&q&f=false (consultado a 18 de Julho de 2014)

Zelmanov, G., Semiat, R. (2013), *Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (NanoFe) as an adsorbent*, Separation and Purification Technology, Vol. 103, pp. 167-172.

Zeng, H., Combs Jr, G.F. (2008), *Selenium as an anticancer nutrient: roles in cell proliferation and tumor cell invasion*, Journal of Nutritional Biochemistry, Vol. 19, pp. 1-7.

Zhang, Y., Frankenberger, W.T. (2006), *Removal of Selenate in River and Drainage Waters by *Citrobacter braakii* Enhanced with Zero-Valent Iron*, Journal of agricultural and food chemistry, Vol. 54, pp.152-156.

Zhang, Y., Moore, J.N. (1996), *Selenium Fractionation and Speciation in a Wetland System*, Environmental Science & Technology, Vol. 30, pp. 2613-2619.

Disposições legais

RARISA - Regulamento de Recolha e Tratamento de Água Residual industrial do Sistema de Santo André (2007), Águas de Santo André, S.A.

Decreto-lei nº. 236/1998, de 1 de Agosto. Diário da República - I Série A, Nº 176/98, Ministério do Ambiente.

Decreto-lei nº. 306/2007, de 27 de Agosto. Diário da República – 1.ª Série, N.º 164, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto-lei nº. 183/2009, de 10 de Agosto. Diário da República – 1.ª Série, N.º153, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Decreto-lei nº. 276/2009, de 2 de Outubro. Diário da República – 1.ª Série, N.º 192, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Especificações técnicas sobre qualidade e utilizações do composto (2008).

Licença N.º 081/REJ/RG/2011, *Licença de utilização dos recursos hídricos para a descarga de águas residuais*, Administração da Região Hidrográfica do Alentejo, I.P., Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território.

Endereços electrónicos

<http://intalaspengolahanairlimbah.blogspot.pt/2010/05/anaerobic-biogranelation-sludge-blanket.html> (Consultado a 1 de Setembro de 2014)

<http://www.turbomisters.com/> (Consultado a 4 de Setembro de 2014)

<http://ucce.ucdavis.edu/files/repository/calag/img5402p47.jpg> (Consultado a 4 de Setembro de 2014)

http://www.bionavitas.com/pressrelease_02.24.09.html (Consultado a 7 de Setembro de 2014)

ANEXOS

ANEXO I

Tabela relativa às tecnologias de remoção de selênio, nomeadamente vantagens, desvantagens e eficiências de remoção

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selénio

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
Osmose inversa	<ul style="list-style-type: none"> -Demonstrado à escala industrial com concentrações de selénio inferiores a 5µg/L no efluente tratado -Remove 90 a 98% dos sólidos dissolvidos totais -Reduzida necessidade de área para implantação -Volume reduzido e elevada concentração do rejeitado 	<ul style="list-style-type: none"> -Custos elevados do equipamento, instalação, operação e manutenção -Necessidade de pré-tratamento físico e/ou químico para evitar problemas na membrana -Membrana pouco flexível à pressão, temperatura e pH -Requer tratamento e eliminação do rejeitado -Permeado requer ajuste de pH antes de ser descarregado em meio natural -Possível adição de anti-incrustantes -Embora remova elevadas concentrações de sólidos dissolvidos totais, não é prático para concentrações superiores a 10000 mg/L 	83 a 91% para selénio (Efluente de extracção mineira à escala laboratorial)
Nanofiltração	<ul style="list-style-type: none"> -Pressão inferior à osmose inversa (um terço) -Reduzida necessidade de área -Volume reduzido e elevada concentração do rejeitado 	<ul style="list-style-type: none"> -Não testada à escala industrial para remover selénio -Necessidade de pré-tratamento físico e/ou químico para evitar problemas na membrana -Permeado requer ajuste de pH antes de ser descarregado em meio natural -Requer tratamento e eliminação do rejeitado 	95% para selénio (Efluente de drenagem agrícola à escala laboratorial)
Lagoas de Evaporação	<ul style="list-style-type: none"> -Reduzidos custos de operação e manutenção -Operação simples 	<ul style="list-style-type: none"> -Necessidade de elevada área de implementação -Desidratação por evaporação não é eficiente -Ineficaz para áreas com clima frio e/ou em que a precipitação exceda a evaporação -Risco de infiltração para águas subterrâneas -Possível risco para a vida selvagem 	25% para selénio entre lagoas
Sistema avançado de evaporação	<ul style="list-style-type: none"> -Elevada desidratação e concentração de selénio -Reduzido volume de lama gerada 	<ul style="list-style-type: none"> -Necessidade de pré-tratamento em função da qualidade da água -Evaporação com o auxílio a pulverizadores não é eficiente para uma desidratação eficaz -Custos de operação e manutenção dos equipamentos eléctricos -Ineficaz para áreas com clima frio e/ou em que a precipitação exceda a evaporação -Risco de infiltração para águas subterrâneas -Possível risco para a vida selvagem 	Não disponível

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selénio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
Adsorção por ferridrita ou Co-precipitação por ferro	-Melhor tecnologia disponível segundo a USEPA -Muito utilizada à escala industrial -Simples de utilizar e de baixo custo	-Remoção de selénio até concentrações inferiores a 5 µg/L não comprovadas -Produção de elevadas quantidades de lamas, possivelmente perigosas -Necessidade de regular o pH entre 4 e 6 -Não remove selenato, sendo necessário a pré-oxidação de selenocianato a selenito	<10% para selenato 85% para selenito
Adsorção por NanoFe	-Recuperação e reutilização das nanopartículas	-Não testado à escala industrial	95-98% selénio (Escala laboratorial)
Adsorção por Carvão activado	Não disponível	-Não existem estudos suficientes para averiguar a sua aplicabilidade à remoção de selénio. -Poucos estudos efectuados à escala laboratorial	4% para selenito e selenato (escala laboratorial)
Adsorção por Alumina activada	Não disponível	-Não existem estudos suficientes para averiguar a sua aplicabilidade à remoção de selénio -Poucos estudos efectuados à escala laboratorial	94-99% para selenito Ineficaz para selenato (Efluente de drenagem agrícola)
Adsorção por Electrocoagulação	-Gera iões ferrosos sem adição de produtos químicos -Pode coagular outros colóides indesejáveis	-Não testada à escala industrial -Incerteza na remoção de selénio para valores inferiores a 5 µg/L -Elevada quantidade de lamas que podem ser consideradas perigosas -Necessidade de corrente eléctrica -Necessidade de limpeza frequente do cátodo -Força iónica na água afecta a concentração de ferro ferroso resultante	98,7% para o selénio total (Efluente de produção de cobre à escala laboratorial)
Adsorção a cascas de amendoim	-Baixo custo -Reutilização de um resíduo agrícola	-Tecnologia não comprovada à escala industrial -Tecnologia depende da Temperatura e pH	63% para selenito (Escala laboratorial)
Processo capacitivo de desionização (SeClear™)	Não disponível	-Não existem estudos suficientes para averiguar a sua aplicabilidade à remoção de selénio -Eficiência reduzida para SST>1000mg/L	98% para selénio (Escala laboratorial)

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selênio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
Sistema de filtração Katchall em meio LLC	-Produção de água com reduzida concentração de metais	-Necessidade de pré-tratamento para remover SST -Não existem estudos suficientes para averiguar a sua aplicabilidade à remoção de selênio	98,5% para selênio (Escala laboratorial)
Adsorção por turfa e oxo-hidróxidos férricos	-Reutilização das esferas adsorventes	-Não testada à escala industrial. -Não testada para efluentes de refinarias de petróleo	98% para selenato (Efluente sintético) 99,7% para selenito (Efluente sintético)
Adsorção por permuta iónica	-Adsorção numa ampla faixa de pH -Tecnologia barata -Concentra o selênio reduzindo o volume	-Redução da troca iónica por competição aniónica -Resina pode perder capacidade de ser regenerada, tendo de ser eliminada com elevados custos -Necessidade de calibração de pH e de um pré-tratamento -Eficiência é afectada pela temperatura -Solução regeneradora concentrada necessita de tratamento e eliminação -Impossibilidade de redução de selênio na água tratada a valores inferiores a 50µg/L no efluente tratado -Não testada para efluentes de refinaria	99% para selênio
Quimiossorção	Não disponível	-Eficiência depende do adsorvente e do adsorvido -Testado apenas à escala laboratorial	99% para selenato (Solução aquosa em escala laboratorial)
Redução por hidróxido ferroso	-Muito utilizada à escala industrial -Simples de utilizar e de baixo custo	-Remoção de selênio até concentrações inferiores a 5 µg/L não comprovada -Produção de elevadas quantidades de lamas possivelmente perigosas -Redução e adsorção é dependente de pH, com valor óptimo entre 8 e 9 -Menos eficiente a reduzir selenato a selenito que o ZVI	94% para selênio (Solução aquosa em escala laboratorial)

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selénio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
ZVI	<ul style="list-style-type: none"> -Remove selenato e selenito a concentrações reduzidas à escala laboratorial -Tem dois mecanismos de redução de selénio mediados pela ferrugem verde e pelo ferro ferroso -Permite a adsorção de selenito por ferridrita -Aplicável a volumes elevados de baixa concentração de selénio 	<ul style="list-style-type: none"> -Não foi comprovada à escala industrial nem para remover elevadas concentrações de selénio -Elevados tempos de retenção hidráulico -ZVI tem de ser removido e substituído -ZVI pode ser oxidado por oxigénio e outros oxianíons -Eficiência afectada por fosfatos e nitratos -Depende de temperatura e pH -Necessidade de espessamento e desidratação de lamas -Eliminação de lamas pode ter custos elevados 	<p>>97% para selenocianato (efluente de refinaria de petróleo)</p> <p>80% para selénio (efluente de refinaria de petróleo)</p>
Fotoredução	<ul style="list-style-type: none"> -Regeneração da superfície adsorvente do fotocatalisador 	<ul style="list-style-type: none"> -Pouco estudada -Formação de seleneto de hidrogénio (gás tóxico) 	Não disponível
Carbohidrazida	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicável a soluções de concentração elevada de selénio e volumes reduzidos 	<ul style="list-style-type: none"> -Comprovado apenas à escala laboratorial 	99% para selénio (escala laboratorial)
Jacobsite	Não disponível	<ul style="list-style-type: none"> -Comprovado apenas à escala laboratorial para soluções aquosas -Redução de eficiência na presença de sulfatos e fosfatos 	100% para selénio (escala laboratorial)
Zona húmida construída	<ul style="list-style-type: none"> -Aplicável a efluentes domésticos e industriais -Utilizado em efluente de refinarias de petróleo -Remove selénio até reduzidas concentrações -Pode funcionar sem gastos de energia ou produtos químicos -Trata grandes volumes de água a um custo reduzido 	<ul style="list-style-type: none"> -Tempo de retenção hidráulica elevado -Dificuldade em atingir consistentemente concentrações de selénio inferiores a 5µg/L no efluente tratado -Desempenho das zonas húmidas superficiais é afectado pela redução da temperatura e pela precipitação -Possível contaminação das águas subterrâneas -Potencial risco de toxicidade para a vida selvagem -Possível necessidade de substituição de substrato 	89% para selénio (escala industrial em efluente de refinaria)
Reactor bioquímico passivo	<ul style="list-style-type: none"> -Baixo custo de operação e manutenção -Pode funcionar sem gastos de energia ou produtos químicos 	<ul style="list-style-type: none"> -Dificuldade em atingir consistentemente concentrações de selénio inferiores a 5µg/L no efluente tratado -Degradação do meio de suporte ao longo do tempo, tendo necessidade de ser substituído -Testado apenas à escala piloto e efluente de drenagem agrícola 	78% selénio (escala piloto)

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selénio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
ABMet™	<ul style="list-style-type: none"> -Demonstrado à escala industrial com concentrações de selénio inferiores a 5µg/L no efluente tratado -Utilização de microrganismos que ocorrem naturalmente com doseamento de melaço -Redução biológica de selénio elementar como nanopartículas insolúveis -Reduzida produção de lamas -Reduzido gasto de energia -Aplicável a efluente de refinarias 	<ul style="list-style-type: none"> -Eficiência afectada por nitratos, cloretos, SST, amónia, temperatura e pH -Necessidade de pré-tratamento para remover SST e CBO₅ -Necessidade de tratar água de lavagem -Tempo mínimo de retenção hidráulica elevada (4 a 6 horas) -Necessidade de elevadas quantidades de carbono e energia caso exista um excesso de nitratos, gerando elevadas quantidades de lamas -Necessidade de fonte de carbono externa caso a matéria orgânica ou a CQO sejam insuficientes -Necessidade de substituição do meio de suporte -Necessidade de espessamento e desidratação de lamas -Inexistência de estudos à escala real 	80% selénio (escala piloto)
iBIO®	Não disponível	Não disponível	Não disponível
ABSR	<ul style="list-style-type: none"> -Custo reduzido -Volatilização directa de selénio -Recolha de algas para suplementos alimentares e para produção de biocombustíveis 	<ul style="list-style-type: none"> -Requer um excesso de nutrientes que podem originar condições de eutrofização -Limitação pela duração da luz solar e da temperatura -Eficiência de remoção prejudicada por oxigénio dissolvido, nitrato, nitrito e redução da temperatura -Dificuldade de separação entre algas e água, com necessidade de coagulantes e floculantes -Presença de formas de selénio biodisponíveis após tratamento que podem causar bioacumulação nos seres vivos -Redução de concentrações de selénio a valores inferiores a 5µg/L no efluente tratado não demonstrada -Elevado tempo de retenção hidráulico -Não testado em efluente de refinaria 	82-92% selénio (Efluente de drenagem agrícola)

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selênio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
Assimilação por algas	<ul style="list-style-type: none"> -Recolha de algas para suplementos alimentares e para produção de biocombustíveis -Volatilização directa de selênio -Reduz problemas de temperatura e de duração da luz solar 	<ul style="list-style-type: none"> -Comprovada apenas à escala laboratorial -A utilização de <i>Light Immersion Technology</i>™ para a assimilação de selênio pelas algas não está demonstrada para concentrações de selênio inferiores a 5µg/L -Redução de concentrações de selênio a valores inferiores a 5µg/L no efluente tratado não demonstrada -Requer um excesso de nutrientes que podem originar condições de eutrofização -Dificuldade de separação entre algas e água, com necessidade de coagulantes e floculantes -Necessidade de desidratação de lamas -Elevado tempo de retenção hidráulico 	Não disponível
UASB	<ul style="list-style-type: none"> -Não necessita de superfície para o crescimento de microrganismos -Utilização de microrganismos que ocorrem naturalmente e nutrientes biodegradáveis -Pouca necessidade de pré-tratamento para remover sólidos em suspensão -Testado para efluente industrial 	<ul style="list-style-type: none"> -Elevado tempo de retenção hidráulico (> 6 horas) e de idade de lamas (> 10 dias) -Sensibilidade à temperatura -Apenas comprovada à escala laboratorial -Necessidade de elevada quantidade de carbono e energia caso existe um excesso de nitratos, gerando mais lamas -Necessidade de fonte de carbono externa caso a matéria orgânica ou a CQO forem insuficientes -Pode ocorrer <i>washout</i> por reduzida concentração de selênio, nitrato, nitrito e deficiência na separação sólido-líquido -Elevado tempo para o reactor ficar operacional, com dificuldade no controlo da idade de lamas -Necessidade de espessamento e desidratação de lamas 	64-70% selenito (Escala laboratorial)

Tabela 1 – Vantagens, desvantagens e eficiências de cada tecnologia para a remoção do selénio (continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Eficiência
FBR	<ul style="list-style-type: none"> -Utilização de microrganismos e carbono biodegradável que ocorrem naturalmente no sistema -Redução biológica de selénio elementar como nanopartículas insolúveis -Requer pouco ou nenhum pré-tratamento de remoção de sólidos em suspensão -Não necessita de água de lavagem 	<ul style="list-style-type: none"> -Necessidade de elevada quantidade de carbono e energia caso exista um excesso de nitratos, gerando maiores quantidades de lamas - Não é utilizado à escala industrial para remover selénio -Necessidade de fonte de carbono externa caso a matéria orgânica ou a CQO forem insuficientes -Necessidade de substituição do meio de suporte -Necessidade de espessamento e desidratação de lamas -Apenas testado à escala laboratorial 	27% selénio (Escala laboratorial)
MBfR	-Pouco sensível à alteração de pH	<ul style="list-style-type: none"> -Eficiências prejudicada pela presença de nitrato e sulfato -Apenas testado à escala piloto para a remoção de selénio 	94% selénio
Remoção biológica por reactor anóxico-reactor aeróbio	Não disponível	Não disponível	80% selénio
Sistema convencional de lamas activadas	Não disponível	Não disponível	Não disponível