



Sónia Isabel Ferreira Oliveira

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Estudo da utilização do ferrato(VI) de potássio na desinfecção de águas residuais urbanas

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

Orientador: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral,
Prof.^a Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Doutor Michiel Adriaan Daam,
Investigador Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rosa

Arguente: Doutor Pedro Ricardo Neto Póvoa

Vogais: Prof. Doutor Fernando José Pires Santana
Doutor Michiel Adriaan Daam



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2019



Sónia Isabel Ferreira Oliveira

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Estudo da utilização do ferrato(VI) de potássio na desinfecção de águas residuais urbanas

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

Orientador: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral,
Prof.^a Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Doutor Michiel Adriaan Daam,
Investigador Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rosa

Arguente: Doutor Pedro Ricardo Neto Póvoa

Vogais: Prof. Doutor Fernando José Pires Santana
Doutor Michiel Adriaan Daam



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2019

Estudo da utilização do ferrato(VI) de potássio na desinfecção de águas residuais urbanas

Copyright © Sónia Isabel Ferreira Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologias, 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 objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À Professora Doutora Leonor Amaral, pelo respeito e ensinamentos que me transmitiu ao longo do curso, que me fizeram desejar que fosse minha orientadora desta dissertação. Durante o decorrer da dissertação mostrou-se impecável e sempre disponível para tudo o que eu necessitei, ajudando-me em momentos cruciais e difíceis tornando-me numa melhor pessoa e profissional.

Ao Doutor Michiel Daam como coorientador da dissertação, pelo apoio e pela atenção aos pormenores. Mostrou-se ágil e profissional com o trabalho que eu iria desenvolver conseguindo cumprir o calendário, numa altura em que eu duvidava que fosse possível. Agradeço a sua disponibilidade e a aprendizagem que me transmitiu durante a fase final do curso.

À Águas do Tejo Atlântico, e em especial aos seus representantes o Diretor de Gestão de Ativos Eng.º Pedro Póvoa pela sugestão do tema e também ao Diretor de Operação Eng.º Pedro Álvaro, a ambos, pelo apoio e por considerarem que o tema da minha dissertação se deve inserir num projeto de investigação mais alargado na procura de alternativas para a operação de desinfeção das águas residuais tratadas.

Às Técnicas de Laboratório Maria Luísa Caldeira e Maria José Correia e à Auxiliar de Laboratório Adélia Costa pelo apoio prestado no laboratório, pela simpatia e disponibilidade para me ajudarem em todos os ensaios realizados. À Técnica Luísa Caldeira agradeço especialmente todo o trabalho que teve comigo e os ensinamentos de laboratório que me deu.

À Adriana Serra, a pessoa que me incentivou a fazer 90% da minha dissertação, muitas das vezes apenas estando ao meu lado a fazer a dela. Ajudou-me a gerir a sensação de uma pessoa ser tão pequenina e a tese ser tão grande e sem fim. À Catarina Nunes, a pessoa mais trabalhadora e empenhada que conheço que, obviamente, já tinha a tese quase feita antes de eu sequer sonhar em terminar a minha. À Inês Cancela, pelo suspense das suas histórias que só tinham continuação no dia seguinte. Pelo grupo de crises sanitárias e pela capacidade de fazer humor, mesmo em fases de desespero.

À Catarina Valverde, que nunca deixou de se preocupar comigo mesmo depois de termos seguido caminhos diferentes.

Ao meu namorado, pelo amor e carinho que me dá todos os dias. Por acreditar sempre em mim e afastar todas as minhas dúvidas.

Aos meus pais, pela oportunidade que me deram de fazer o curso e pelos conselhos dados. Especialmente ao meu pai, pelas boleias para a faculdade, explicações de análise matemática e pelo acompanhamento ao longo do curso e na dissertação. Especialmente à minha mãe pelo carinho e atenção, por me ouvir sempre, procurar sempre ajudar-me em qualquer situação e preocupar-se com a minha saúde quando eu, por vezes, a negligenciava.

Resumo

Com o crescimento populacional a que se associa o comprometimento da qualidade das massas de água, a necessidade de reutilização é cada vez mais atual, pertinente e inevitável, sendo necessário que o tratamento de águas residuais seja estabelecido com base em critérios e normas cada vez mais rigorosos e que a desinfecção seja, não apenas eficaz, mas que a sua implementação não provoque danos no ambiente nem na população. A desinfecção de águas residuais é um processo que permite a descarga segura no meio recetor ou a sua reutilização, promovendo a preservação dos recursos hídricos.

A presente dissertação teve como objetivo o estudo do ferrato(VI) de potássio, uma das formas do ião ferrato(VI), com a capacidade de atuar como desinfetante em meio aquoso como uma alternativa possível para assegurar os níveis de desinfecção necessários. Há indícios de que este reagente é considerado como uma opção credível e potencial a ser incorporado no tratamento de águas residuais devido aos seus reduzidos impactes ambientais.

Foram efetuados ensaios de desinfecção em três águas de ETAR diferentes, testando-se as mesmas concentrações e tempos de contacto para a AR de Beirolas e de Chelas e concentrações diferentes numa perspetiva de economia de reagente para a AR de Alcântara. Foram determinados parâmetros físico-químicos dos efluentes secundários das ETAR antes e depois do ensaio de desinfecção, tendo sido efetuados bioensaios com o objetivo de avaliar a toxicidade do ferrato(VI) de potássio, no crustáceo *Daphnia magna*.

As condições de ensaio que obtiveram melhores resultados face aos limites impostos pela legislação foram 6 mg.L⁻¹ e 30 minutos de contacto para a água residual da ETAR de Beirolas e 10 mg.L⁻¹ com 30 minutos de contacto para a água residual da ETAR de Chelas. Os resultados dos bioensaios para Beirolas com a dose de 6 mg.L⁻¹ e 15 minutos de atuação registaram 30% de sobrevivência em 24h, sendo que para Chelas com 6 mg.L⁻¹ e 15 minutos de atuação a sobrevivência foi de 5%. Para a água residual da ETAR de Alcântara a desinfecção não se mostrou eficaz face às condições ensaiadas e considerando também os parâmetros limitados que foram determinados.

Desinfecção; ferrato(VI) de potássio; água residual; ecotoxicidade com *Daphnia magna*.

Abstract

Wastewater disinfection is a process that pretends safe discharge into the receiving environment or its reuse, promoting the preservation of water resources. Since population growth may lead to compromised quality of water bodies, the need for wastewater reuse is increasing and has become pertinent and inevitable, leading to the need for wastewater treatment based on increasingly rigorous criteria and standards, and that disinfection is not only effective, but that its implementation does not harm the environment or the human population.

This dissertation studies potassium ferrate(VI), one of the forms of the ferrate(VI) ion for its ability to act as a disinfectant in aqueous medium as a possible alternative for existing disinfectants to ensure the adequate disinfection levels. This reagent has been indicated in recent years as a credible and potential option to be incorporated into wastewater treatment due to its low environmental impacts.

Disinfection assays were performed on samples from three different wastewater treatment plants, in which the same concentrations of potassium ferrate(VI) and contact times were tested for the Beirolas and Chelas installations and different concentrations from a reagent economic perspective for the Alcântara installation unit. Physicochemical parameters were determined in the samples from secondary effluent before and after the disinfection tests, and bioassays were performed to evaluate the toxicity of the treatments to the freshwater crustacean *Daphnia magna*.

The best testing conditions that were under the legal limits were the concentration of 6 mg.L⁻¹ with a contact time of 30 minutes for the sample of Beirolas installation unit and also the concentration of 10 mg.L⁻¹ with a contact time of 30 minutes for the sample from the Chelas installation unit. The bioassays showed that with a concentration of 6 mg.L⁻¹ and 15 minutes of contact the survival of *Daphnia magna* was 30%, within 24 h, for Beirolas, and with a concentration of 10 mg.L⁻¹ and 15 minutes of contact the survival was 5% for Chelas. The testing conditions from samples of Alcântara did not lead to an effective disinfection, considering also the limited parameters that were determined.

Disinfection; potassium ferrate(VI); wastewater; *Daphnia magna* ecotoxicity.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Contextualização do tema	1
1.2.	Objetivo	2
1.3.	Estrutura da dissertação	3
2.	Revisão bibliográfica	5
2.1.	Importância da reutilização de águas residuais	5
2.2.	Desinfecção de águas residuais	5
2.2.1.	Cloro e suas variações	7
2.2.2.	Dióxido de cloro	8
2.2.3.	Ozono	8
2.2.4.	Radiação ultravioleta	9
2.2.5.	Ácido peracético	9
2.3.	Enquadramento legal	10
2.3.1.	Parâmetros de descarga de águas residuais	11
2.3.2.	Parâmetros de águas destinadas à rega e de águas balneares	13
2.4.	Ferrato(VI)	16
2.4.1.	Características	16
2.4.2.	Obtenção e produção	20
2.4.3.	Aplicação em águas residuais	23
2.4.4.	Influência sobre parâmetros físico-químicos	25
2.5.	Bioensaios	29
2.5.1.	Definição e importância dos bioensaios	29
2.5.2.	Organismos utilizados nos bioensaios	33
2.5.3.	Caracterização do crustáceo <i>Daphnia magna</i> utilizado no bioensaio	34
3.	Metodologia	39
3.1.	Caracterização das instalações	39
3.1.1.	ETAR de Beirolas	39
3.1.2.	ETAR de Alcântara	42
3.1.3.	ETAR de Chelas	44
3.2.	Plano experimental	47
3.3.	Métodos	49
3.3.1.	pH	49
3.3.2.	Turvação	49
3.3.3.	ST, SST e SSV	50
3.3.4.	Carência química de oxigénio	52
3.3.5.	Azoto kjeldahl	54
3.3.6.	Residual de ferrato(VI)	57
3.3.7.	lão cloreto	59
3.3.8.	Análises microbiológicas	60
3.4.	Fase 1 - Análises preliminares	61
3.4.1.	Influência da CQO	62
3.4.2.	Preservação de amostras de CQO	64
3.5.	Fase 2 - Ensaio de desinfecção com AR das ETAR de Beirolas e de Chelas	65
3.5.1.	Justificação das condições de ensaio	65

3.5.2.	Procedimento.....	66
3.6.	Fase 3 - Bioensaio com a <i>Daphnia magna</i>	68
3.6.1.	Material e equipamento para o bioensaio	69
3.6.2.	Procedimento da eclosão de <i>ephippia</i>	70
3.6.3.	Procedimento do teste de referência.....	71
3.6.4.	Procedimento do teste de toxicidade	71
3.7.	Fase 4 - Ensaio de decantação	73
3.8.	Fase 5 - Ensaio de desinfecção com AR da ETAR de Alcântara	75
3.8.1.	Justificação das condições de ensaio	75
3.8.2.	Procedimento.....	76
3.9.	Fase 6 - Ensaio de cloretos	77
4.	Resultados e discussão	79
4.1.	Análises preliminares.....	79
4.1.1.	Influência do ferrato (VI) na determinação da CQO	79
4.1.2.	Preservação de amostras de CQO.....	81
4.1.3.	Curvas de calibração	82
4.2.	Ensaio de desinfecção.....	83
4.2.1.	Caracterização da AR das ETAR em estudo	83
4.2.2.	pH	84
4.2.3.	Turvação	86
4.2.4.	ST e SST	88
4.2.5.	CQO.....	92
4.2.6.	Azoto kjeldahl.....	95
4.2.7.	Coliformes totais e fecais.....	98
4.2.8.	Concentração residual de ferrato(VI) de potássio	110
4.2.9.	Ensaio de cloretos	112
4.2.10.	Ensaio de decantação	113
4.3.	Bioensaios.....	118
4.3.1.	Teste de referência.....	118
4.3.2.	Teste de toxicidade aguda com ferrato(VI) de potássio	119
5.	Conclusões.....	127
5.1.	Manuseamento do ferrato(VI) de potássio	127
5.2.	Subprodutos da desinfecção com ferrato(VI) de potássio.....	127
5.3.	Doses e tempos de contacto na desinfecção	127
6.	Desenvolvimentos futuros.....	129
7.	Referências bibliográficas	131
	Anexos.....	139

Índice de Quadros

Quadro 2.1 – Principais microrganismos causadores de doenças presentes na AR doméstica.....	6
Quadro 2.2 – Valores limite de emissão para a descarga de AR no meio recetor de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.	11
Quadro 2.3 – Resumo das exigências para a descarga de AR, baseado no D.L. n.º 152/97 de 19 de junho.	12
Quadro 2.4 – Requisitos para a descarga de AR no meio recetor em zonas sensíveis de acordo com o D.L. n.º 198/2008 de 8 de outubro.....	13
Quadro 2.5 – Valores limite da qualidade de águas balneares de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.	13
Quadro 2.6 – Valores limite da qualidade das águas destinadas à rega de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.	14
Quadro 2.7 – Normas de qualidade de águas balneares interiores de acordo com o D.L: n.º 113/2012, de 23 de maio.....	14
Quadro 2.8 – Normas de qualidade de águas balneares costeiras e de transição de acordo com o D.L: n.º 113/2012, de 23 de maio.	14
Quadro 2.9 – Normas de qualidade de água para reutilização através da rega de acordo com D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto.	15
Quadro 2.10 – Constante cinética da decomposição do ferrato(VI) em água em função do pH.....	18
Quadro 2.11 – Reagentes utilizados na produção 8 a 10 g de ferrato(VI) de potássio a 97 ± 0,5%.	19
Quadro 2.12 – Comparação entre os métodos utilizados para a produção de ferrato(VI).	23
Quadro 2.13 – Aplicações do ferrato(VI) em AR para desinfeção.	24
Quadro 2.14 – Resultados dos níveis de CQO face a alguns estudos mais relevantes.	28
Quadro 2.15 – Organismos utilizados nos testes aquáticos de toxicidade aguda em água doce ou salobra com a correspondência dos métodos de referência a serem utilizados.	34
Quadro 2.16 – Atributos da <i>D. magna</i> que justificam a sua larga utilização em laboratório.	36
Quadro 2.17 – Interferências nos testes de ecotoxicidade em efluentes com a <i>D. magna</i>	37
Quadro 3.1 – Condições dos ensaios para avaliação interferência do ferrato (VI) na CQO.	63
Quadro 3.2 – Condições dos segundos ensaios para avaliação interferência do ferrato (VI) na CQO.	64
Quadro 3.3 – Concentrações e tempos de contacto testados no ensaio de desinfeção da AR das ETAR de Beirolas e de Chelas.	66
Quadro 3.4 – Características das soluções preparadas para o ensaio de toxicidade.....	72

Quadro 3.5 – Características das amostras submetidas ao ensaio de decantação.....	74
Quadro 3.6 – Concentrações e tempos de contacto a testar no ensaio de desinfecção da AR da ETAR de Alcântara.	76
Quadro 4.1 – Resultados de CQO das análises preliminares com padrões de HPK.	80
Quadro 4.2 – Resultados de CQO das análises preliminares com padrões de HPK e glucose.....	81
Quadro 4.3 – Caracterização das amostras da AR.	84
Quadro 4.4 – Aumentos e diminuições dos parâmetros relacionados com a concentração de azoto.	97
Quadro 4.5 – Resultados das leituras de absorvência no ensaio de cloretos.	112
Quadro 4.6 – Comparação com o limite do EC50 para a validação do teste de referência e os resultados obtidos no teste de referência efetuado (OECD, 2004).....	119
Quadro 4.7 – Doses e tempos que registaram os melhores resultados.	124

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Variação das espécies de ferrato(VI) com o pH.	19
Figura 2.2 – Degradação do ferrato(VI) de potássio armazenado em exsiccador ao longo do tempo.	20
Figura 2.3 – Critérios para a seleção de uma espécie para os bioensaios.	33
Figura 2.4 – Anatomia de um indivíduo do género <i>Daphnia</i>	35
Figura 3.1 – Vista aérea das instalações da ETAR de Beirolas.	40
Figura 3.2 – Diagrama linear da ETAR de Beirolas.	41
Figura 3.3 – Vista aérea da ETAR de Alcântara.	42
Figura 3.4 – Esquema de tratamento da ETAR de Alcântara.	43
Figura 3.5 – Vista aérea da ETAR de Chelas.	45
Figura 3.6 – Esquema de tratamento da ETAR de Chelas.	46
Figura 3.7 – Fases dos ensaios experimentais.	48
Figura 3.8 – Esquema do procedimento global para a AR das ETAR de Beirolas e de Chelas.	67
Figura 3.9 – DAPHTOXKIT FTM magna utilizado para efetuar os testes de toxicidade.	69
Figura 3.10 – Placa de petri contendo as dâfnias que eclodiram de <i>ephippia</i> e espirulina.	70
Figura 3.11 – Placas de teste do ensaio da toxicidade aguda com <i>D. magna</i>	73
Figura 3.12 – Esquema do procedimento global para a AR da ETAR de Alcântara.	77
Figura 4.1 – Avaliação da preservação de amostras com ferrato (VI) na CQO.	82
Figura 4.2 – Curvas de calibração do ferrato(VI) de potássio para os ensaios de desinfecção.	83
Figura 4.3 – Resultados de pH dos ensaios de desinfecção.	85
Figura 4.4 – Resultados de turvação dos ensaios de desinfecção.	87
Figura 4.5 – Resultados de ST dos ensaios de desinfecção.	89
Figura 4.6 – Resultados de SST dos ensaios de desinfecção.	90
Figura 4.7 – Resultados de CQO dos ensaios de desinfecção.	93
Figura 4.8 – Resultados de Azoto kjeldahl dos ensaios de desinfecção.	96
Figura 4.9 – Resultados de coliformes fecais dos ensaios de desinfecção.	99
Figura 4.10 – Resultados de coliformes totais dos ensaios de desinfecção.	101

Figura 4.11 – Percentagens de remoção de coliformes fecais dos ensaios de desinfecção.	103
Figura 4.12 – Percentagens de remoção de coliformes totais dos ensaios de desinfecção.	106
Figura 4.13 – Diferenças entre classes de qualidade para cada ensaio antes e após a desinfecção.	109
Figura 4.14 – Resultados de concentração residual de ferrato(VI) de potássio.	111
Figura 4.15 – Resultados de turvação para o ensaio de decantação.	114
Figura 4.16 – Resultados de SST e SSV para o ensaio de decantação.	116
Figura 4.17 – Percentagem de sobrevivência dos indivíduos <i>D. magna</i> para 24h e 48h do ensaio de referência.	118
Figura 4.18 – Percentagem de sobrevivência dos indivíduos <i>D. magna</i> para 24h do ensaio de toxicidade.	120
Figura 4.19 - Percentagem de sobrevivência dos indivíduos <i>D. magna</i> para 48h do ensaio de toxicidade.	121

Lista de siglas

ATA	Águas do Tejo Atlântico
AR	Águas residuais
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CQO	Carência química de oxigénio
CF	Coliformes fecais
CT	Coliformes totais
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
EC	<i>Effect concentration</i> (Concentração de efeito)
EC50	<i>Median effect concentration</i> (Concentração de efeito em 50% dos indivíduos)
HPK	Hidrogenoftalato de potássio
IC	<i>Median inhibitory concentration</i> (Concentração de inibição em 50% dos indivíduos)
IC50	<i>Median inhibitory concentration</i> (Concentração de inibição em 50% dos indivíduos)
LC	<i>Lethal concentration</i> (Concentração letal)
LC50	<i>Median lethal concentration</i> (Concentração letal para 50% dos indivíduos)
NOEC	<i>No observed effect concentration</i> (Concentração de efeito não observada)
PAA	Ácido peracético
PGBH	Plano de Gestão da Bacia Hidrográfica
SBR	<i>Sequencing batch reactor</i>
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
THM	Trihalometanos
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
VLE	Valor limite de emissão
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendável

1. Introdução

1.1. Contextualização do tema

A gestão da água como recurso natural tem sido um desafio tanto a nível económico como de saúde pública e ambiental. O crescimento populacional leva a um aumento da necessidade de produção de água para consumo e do volume da descarga dos efluentes que daí resultam, principalmente a água residual (AR) doméstica ou municipal. Perante esta realidade, para a proteção dos meios aquáticos, da população e da gestão económica, torna-se cada vez mais necessário, o desenvolvimento de processos cada vez mais eficientes que permitam a reutilização das águas residuais (AR) (Mendret *et al.*, 2019).

Em cenários de carência hídrica e de falta de massas de água de qualidade, o recurso a processos de dessalinização da água do mar, pode ser uma solução mas a tecnologia disponível implica ainda elevados custos de investimento e operação, associados a enormes consumos de energia (Mendret *et al.*, 2019). De acordo com a meta 2020 do PENSAAR a taxa de AR tratadas reutilizadas no período de 2011 a 2014 atinge apenas 1,0% de toda a AR tratada, apesar de ter tido uma evolução positiva ao longo desse tempo. Assim sendo, a demonstração evidente é a de que é necessário, imperioso mesmo, que se combata o desperdício e que a reutilização seja potenciada ao máximo, dando inclusivamente corpo àquela que deva ser a visão sustentável da economia circular (Vaz *et al.*, 2017).

As ETAR (estações de tratamento de água residual) são infraestruturas cujo principal objetivo é reduzir ao máximo a carga poluente da AR, de modo a que as descargas no meio recetor não causem efeitos ambientais adversos. São instrumentos de proteção ambiental, sendo os seus benefícios comprovados a nível da União Europeia com a aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE, relativa ao tratamento de AR urbanas, que visa contribuir para a melhoria contínua da qualidade das águas naturais. Em Portugal, entre 1994 e 2015, o nível de cobertura em drenagem e tratamento de AR aumentou, o que se refletiu na melhoria da qualidade das águas superficiais, registando-se uma maior percentagem de estações de monitorização com água de excelente qualidade comparativamente com as de má qualidade e de muito má qualidade (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Nas ETAR a AR é sujeita a uma série de processos e operações que têm como objetivo devolver a qualidade que tinha quando captada para abastecimento ou quando fornecida para abastecimento, sendo a desinfecção a última etapa, encarregue de reduzir a quantidade de microrganismos patogénicos. Esta redução é necessária quando o objetivo é a proteção da saúde pública associada à sua descarga no meio recetor ou quando o objetivo é a reutilização (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

Com o desenvolvimento de técnicas e da tecnologia de detecção de substâncias é possível identificar com muito maior precisão toxinas e outros compostos que têm efeitos nocivos para a saúde e para o ambiente. No caso dos desinfetantes mais comumente utilizados, já se tem conhecimento dos subprodutos que originam, sendo alguns deles potencialmente carcinogênicos em determinadas circunstâncias como é o caso do cloro e seus derivados (USEPA, 2007). Por esta razão torna-se necessário estudar novas formas de desinfetar água que sejam seguras para a saúde pública, no caso da AR tratada reutilizada e para o meio ambiente, no caso da descarga do efluente no meio receptor.

O ferrato(VI) (FeO_4^{2-}) é um composto iônico que possui um íon de ferro num estado de oxidação 6^+ , sendo considerado um potencial desinfetante de AR e de águas para abastecimento, eficaz na desinfecção e com propriedades de coagulação e com reduzidos impactos no meio ambiente e na saúde pública (Elnakar e Buchanan, 2019).

De acordo com a USEPA (2007) existem estudos científicos que demonstram a capacidade do ferrato(VI) de remover disruptores endócrinos e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal de águas para abastecimento e de AR. A USEPA (2007) afirma ainda que como desinfetante, o ferrato(VI) é eficaz na destruição da *E. coli*, coliformes fecais (CF) e coliformes totais (CT) demonstrando-se também eficaz com bactérias, que se mostram resistentes à desinfecção com cloro e que o seu impacto de utilização é reduzido visto que a sua degradação origina íons férricos (Fe^{3+}) que para além de não serem nocivos para os organismos aquáticos são um micronutriente para as plantas.

1.2. Objetivo

A presente dissertação tem como finalidade o estudo do ferrato(VI) de potássio como desinfetante em efluentes provenientes de ETAR urbanas. Procurou atingir-se o objetivo fundamental através dos seguintes objetivos específicos:

- Estudar a variação dos principais parâmetros físico-químicos associados à caracterização das AR testadas após a atuação do desinfetante;
- Estudar a variação do poder do desinfetante através da utilização de diferentes doses e de tempos de contacto determinando a sua eficácia em função de alguns parâmetros microbiológicos das AR (CF e CT) antes e depois do ensaio de desinfecção;
- Determinar a concentração residual de ferrato(VI) de potássio presente na AR desinfetada para as condições testadas;
- Avaliar os efeitos do ferrato(VI) de potássio, através de bioensaios com *Daphnia magna*, com realização de um teste de toxicidade agudo.

1.3. Estrutura da dissertação

O presente trabalho encontra-se dividido em 7 capítulos, excluindo os anexos.

No primeiro capítulo apresenta-se uma contextualização do tema estudado e os objetivos a atingir com a dissertação.

O segundo capítulo engloba toda a revisão bibliográfica sobre o tema, destacando-se a importância da desinfecção de AR e o enquadramento legal exigido, a caracterização do ferrato(VI) e no final uma descrição sobre bioensaios e a respetiva espécie utilizada nos testes de toxicidade agudos.

O terceiro capítulo descreve a metodologia a ser seguida para atingir os objetivos, nomeadamente quanto ao plano experimental a ser posto em prática no laboratório para a obtenção dos resultados. Encontra-se dividido em procedimentos para a determinação dos parâmetros físico-químicos, na metodologia das análises preliminares, dos ensaios de *jar-test*, dos ensaios de decantação, dos testes ecotoxicológicos e das análises microbiológicas.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos através da metodologia experimental descrita anteriormente. Divide-se em resultados das análises preliminares, dos ensaios de desinfecção e dos testes de ecotoxicidade aguda realizados com a *D. magna*.

O quinto capítulo corresponde às conclusões globais obtidas com a presente dissertação.

O sexto capítulo enumera sugestões para desenvolvimentos futuros que surgiram no decorrer do trabalho e das conclusões retiradas da presente dissertação.

O sétimo capítulo engloba todas as referências bibliográficas consultadas e citadas na dissertação.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Importância da reutilização de águas residuais

A reutilização da AR é uma alternativa que promove a preservação dos recursos hídricos devido nomeadamente ao potencial de poupança de água a ser captada e tratada até ao nível de abastecimento, para muitos fins que não exigiriam essa qualidade e mais ainda quando até poderiam beneficiar com a utilização das AR tratadas. Esta prática segue os princípios da economia circular, considerando a AR tratada como uma nova fonte de água e não como um desperdício. Em Portugal, face ao aumento da escassez de água e períodos de seca, esta medida é claramente uma medida simultaneamente de adaptação às alterações climáticas bem como a corporização dos conceitos da economia circular no sector da água (AdP, 2019b).

Com a publicação do novo D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto que estabelece o regime jurídico de produção de água obtida a partir do tratamento de AR, bem como da sua utilização em usos compatíveis com a qualidade da mesma, pretende-se que seja promovido o uso sustentável dos recursos hídricos.

Com o setor agrícola a necessitar de cerca de um terço de água potável da Europa, há a possibilidade de satisfazer essas necessidades com AR tratada. Com a reutilização da AR para a produção de alimentos há um menor gasto de água para abastecimento público (AEA, 2016).

O D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto torna-se relevante, na medida em que diz respeito à reutilização de água proveniente de ETAR domésticas, urbanas e industriais, em rega de culturas, jardins e zonas paisagísticas, usos urbanos de lavagem de ruas e ainda usos industriais. No entanto, há o reconhecimento de potenciais efeitos adversos à saúde e sobre o ambiente, levando à necessidade de aplicar normas e regras à reutilização desta água e de desenvolver tecnologias para a avaliação do risco associado.

2.2. Desinfeção de águas residuais

A desinfeção é um processo utilizado maioritariamente nas águas para abastecimento público ainda que também o possa ser e seja utilizado no tratamento de AR e, cuja finalidade, é a destruição dos microrganismos patogénicos que se encontrem presentes na água (Metcalf & Eddy, 2014).

A AR tratada, não desinfetada, descarregada no meio recetor é alvo de um processo de autodepuração onde são eliminadas a matéria orgânica e a principal população bacteriana alóctone. No entanto, existem bactérias entéricas que sobrevivem aos fatores abióticos tais como a luz, a salinidade, a temperatura e aos fatores bióticos, nomeadamente a predação, se estes forem

favoráveis ao seu desenvolvimento. Nota-se que efluentes descarregados contendo concentrações residuais de desinfetantes afetam a microflora que por sua vez diminui a eficiência da predação, contribuindo para a sobrevivência das bactérias alóctones. Esta preocupação leva a que para além da avaliação dos subprodutos originados pelos desinfetantes e os seus riscos na saúde da população, também se deva avaliar como é que os ecossistemas reagem à descarga desta água (Muela *et al.*, 1998).

Uma das principais origens da contaminação de água é a descarga de AR domésticas, industriais ou provenientes da agropecuária, cujo tratamento não foi o mais adequado, constituindo um potencial foco de propagação de doenças devido à presença de organismos patogénicos (Beber de Souza *et al.*, 2015).

Os principais microrganismos patogénicos que se encontram na AR doméstica encontram-se especificados no Quadro 2.1, bem como as doenças que estes provocam.

Quadro 2.1 – Principais microrganismos causadores de doenças presentes na AR doméstica (Qasim e Zhu, 2018).

	Microrganismo	Doença associada
Bactérias	<i>Escherichia coli</i>	Gastroenterite
	<i>Salmonela spp.</i> (não tifóide)	Salmonelose
	<i>Salmonela typhi</i>	Febre tifóide
	<i>Shigella spp.</i>	Shigelose
	<i>Vibrio cholerae</i>	Cólera
Vírus	Astrovírus	
	Calicivírus	Gastroenterite
	Coronavírus	
	Vírus entérico	Paralisia, gastroenterite, febre e herpangina
	Vírus da hepatite A	Hepatite infecciosa
	Parvovírus	
	Rotavírus	Gastroenterite
Protistas	<i>Cryptosporidium parvum</i>	Criptosporidíase
	<i>Entamoeba histolytica</i>	Amebíase
	<i>Giardia lamblia</i>	Giardíase
Helmintas	<i>Ascaris lumbricoides</i>	Ascaridíase
	<i>Schistosoma mansoni</i>	Esquistossomose
	<i>Trichuris trichiura</i>	Tricuríase

A medição da qualidade microbiológica é complexa e não abrange todos os possíveis microrganismos que possam estar presentes. Para essa análise, é quantificado um grupo de microrganismos que dão uma aproximação do potencial de ocorrência de patogênicos na água. Os microrganismos tradicionalmente utilizados para este fim são os CF e CT (Qasim e Zhu, 2018).

Os desinfetantes mais comumente utilizados em ETAR e estações de tratamento de água (ETA) são o cloro (Cl_2), o hipoclorito de sódio ou de potássio (NaClO e KClO_3), o ozono (O_3), a radiação ultravioleta (UV) e o dióxido de cloro (ClO_2). Para a escolha de um desinfetante é necessário ter em conta as suas características, tais como: ser eficaz na destruição, utilizar doses relativamente pequenas, possuir um tempo de contacto não muito extenso, estar disponível em grande quantidade no mercado a um preço razoável, ser tóxico para os microrganismos mas não tóxico para os humanos e animais e ser solúvel em água (Metcalf & Eddy, 2014).

Os desinfetantes mais comuns não possuem todas as características ótimas e não existe um ideal que se destaque dos outros. De seguida apresentam-se as principais vantagens e desvantagens do uso do cloro, do hipoclorito de sódio ou de potássio, do ozono, da radiação ultravioleta, do dióxido de cloro e do ácido peracético (PAA) no tratamento de AR com vista à reutilização.

2.2.1. Cloro e suas variações

O cloro é um desinfetante muito eficaz e possui um histórico de utilização alargado. As suas vantagens são o baixo custo, o amplo espectro de destruição de microrganismos patogênicos, a flexibilidade no seu doseamento, a capacidade de remover alguns odores (que persistem depois das etapas de tratamento anteriores). Mesmo após o processo de desinfecção, o cloro fica presente numa concentração residual que impede que ocorra nova proliferação de microrganismos quando a água é encaminhada para a rede de distribuição e posteriormente consumida (USEPA, 1999).

O facto do cloro não ser completamente degradado após a desinfecção leva à necessidade de uma etapa de decloração, caso o efluente seja descarregado diretamente no meio recetor. Esta concentração mantém-se por várias horas, dependendo da concentração inicial e das características do efluente tratado, e durante esse tempo causa impactes significativos no ecossistema afetando principalmente os organismos aquáticos. A decloração utiliza reagentes, tais como o dióxido de enxofre, o hidrogenossulfato de sódio e pirossulfito de sódio ou o carvão ativado. A desinfecção com cloro acrescida da decloração encarece o tratamento, logo a vantagem do baixo custo do cloro é relativa, podendo não compensar o uso deste reagente em todas as circunstâncias (USEPA, 1999).

As principais desvantagens deste desinfetante são as suas propriedades corrosivas – afetando a segurança e a saúde no armazenamento, transporte e utilização -, a geração de subprodutos potencialmente cancerígenos, como os trihalometanos (THM), quando oxida determinados tipos de matéria orgânica presentes na água e a instabilidade do residual de cloro numa água que contenha

matéria com carência de cloro elevada, levando a uma maior dosagem do desinfetante para atingir o mesmo efeito (USEPA, 1999). Quando se utiliza cloro na desinfecção de uma AR tratada com uma elevada concentração do ião amónia (NH_4^+), dá-se uma reação entre os dois, e há produção de cloraminas, que são um grupo de compostos potencialmente tóxicos (Lapolli *et al.*, 2005).

2.2.2. Dióxido de cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) é um desinfetante que requer um tempo de contacto idêntico ao do cloro, podendo ser doseado numa faixa mais alargada de condições de pH. Este desinfetante, ao contrário do cloro e das suas variações não origina THM, ele apenas é reduzido de ClO_2 para ClO_2^- , sem produção de hipoclorito ou cloro em condições normais. Por oxidar os precursores dos THM e não reagir com o ião amónia o dióxido de cloro desencadeia uma formação reduzida de subprodutos (Lapolli *et al.*, 2005).

No entanto, o cloro e o clorato são potenciais subprodutos do dióxido de cloro, estando presentes em concentrações muito baixas, mas que devido ao facto de serem nocivos para a saúde humana e suspeitos de produzir anemia hemofílica, levantam alguns problemas (Lapolli *et al.*, 2005).

O dióxido de cloro não sofre hidrólise com a água logo é normalmente gerado *in situ*, dissolvido em água e armazenado ao abrigo da luz, a uma temperatura inferior a 25°C , permanecendo estável nestas condições. Se por algum motivo houver destabilização das condições de armazenamento este decompõe-se e origina cloritos e cloratos (Lapolli *et al.*, 2005).

2.2.3. Ozono

O ozono é um oxidante forte e eficaz na remoção de CT. As suas principais vantagens são a sua ação germicida, a capacidade de remoção de microrganismos resistentes à cloragem, a eficácia na remoção de odor e sabor e a redução de THM e ácidos haloacéticos (Sharma *et al.*, 2005; Wen *et al.*, 2018).

Outra vantagem técnica é a dupla atuação como desinfetante na etapa de desinfecção e como oxidante na de pré-oxidação, sendo utilizado em ambas ou apenas numa das etapas (Wen *et al.*, 2018).

No entanto, quando a água residual possui brometo (Br^-), este é oxidado formando bromato (BrO_3^-), que é um composto potencialmente cancerígeno. Existem países como a China e os Estados Unidos da América que limitam a concentração de bromato na água para consumo de $10\ \mu\text{m.L}^{-1}$ (Wen *et al.*, 2018).

O ozono pode ser gerado por radiação ultravioleta ou plasma frio. O primeiro método utiliza radiação ultravioleta que passa pelo ar que contém oxigénio ou oxigénio líquido, formando-se o ozono, numa

concentração de 0,25%, que apenas serve pequenos sistemas. O segundo método é o mais comum e mais eficiente, chegando a produzir ozono em concentrações de 1 a 3% e 6 a 15% dependendo da pureza do oxigénio utilizado e da frequência do gerador (Qasim e Zhu, 2018). Concluindo, as suas desvantagens são o custo energético de o produzir e o acréscimo de custo do oxigénio líquido em detrimento do que se encontra presente no ar no caso se pretender uma eficiência relativamente elevada do gerador.

2.2.4. Radiação ultravioleta

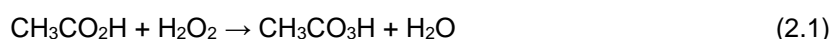
A radiação ultravioleta é utilizada na desinfeção de AR pois é eficaz com uma grande variedade de microrganismos. A radiação, através de lâmpadas de mercúrio vaporizado, emite energia eletromagnética que penetra nas paredes das células, atinge o material genético dos microrganismos e destrói-lhes a capacidade de reprodução (Beber de Souza *et al.*, 2015).

A desinfeção por radiação ultravioleta não necessita de um tempo de contacto muito elevado e não origina concentrações residuais, pelo que a água pode ser descarregada diretamente no meio recetor logo após esta etapa (Beber de Souza *et al.*, 2015).

As desvantagens do uso desta tecnologia são o custo e a frequência de manutenção do sistema de lâmpadas, e a potencial interferência na eficácia da desinfeção quando a concentração de sólidos suspensos totais (SST) e turvação são elevadas para além da reduzida capacidade de destruição de alguns vírus, esporos, cistos e outros organismos em doses de aplicação baixas (Beber de Souza *et al.*, 2015).

2.2.5. Ácido peracético

O PAA é uma combinação de peróxido de hidrogénio e ácido acético. O seu poder oxidante é superior ao do cloro e ao do dióxido de cloro. Este composto é comercializado como uma mistura em equilíbrio dinâmico como se observa na equação (Kitis, 2004).



Em que:

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ – ácido acético

$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – ácido peracético

H_2O_2 – peróxido de hidrogénio

O PAA é incolor, não tem a capacidade de criar espuma e possui um odor a vinagre, devido à presença de ácido acético (Kitis, 2004).

O poder de desinfecção do PAA é baseado na libertação de oxigénio ativo, sendo um processo semelhante ao de outros peróxidos e agentes oxidantes (Kitis, 2004).

É um desinfetante eficaz, já tendo sido aplicado em AR, pela sua ação sobre bactérias, vírus, fungos e esporos. É considerado uma alternativa à desinfecção com cloro sendo fácil de concretizar numa infraestrutura de cloragem já existente (Dell'Erba *et al.*, 2007).

A sua utilização origina a formação de ácidos carboxílicos, através da reação do PAA com a matéria orgânica presente na água, não sendo considerados mutagénicos (Dell'Erba *et al.*, 2007).

Embora os seus subprodutos principais não sejam prejudiciais, existe ainda a possibilidade de formação de aldeídos, que possuem toxicidade a nível hepático, em concentrações muito baixas, inferiores a 30 µm.L⁻¹. Se a água contiver brometo, o PAA é capaz de oxidar a ácido hipobromoso, que é rapidamente capturado por estruturas orgânicas de fenol, sendo incorporado na matriz natural orgânica presente na água e originando a formação de fenóis bromados (Kitis, 2004; Lee e Huang, 2019).

Os fatores que afetam o seu poder de desinfecção são a natureza e quantidade de matéria orgânica presente na AR, os SST e o pH, sendo a sua eficiência comprometida com o aumento desses parâmetros (Kitis, 2004).

A concentração residual de ácido acético pode potenciar a proliferação de microrganismos se não estiver presente PAA residual. Pode não ser um desinfetante apropriado para AR devido ao aumento significativo da carga orgânica, que se traduz no aumento do parâmetro carência química de oxigénio (CQO) (Kitis, 2004).

2.3. Enquadramento legal

A Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro aprova a Lei da Água, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2000/60/CE (Diretiva-Quadro da Água), do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro, e estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.

Ao estabelecer o enquadramento para a gestão das águas a Lei pretende que sejam preservados os recursos aquáticos, promovendo uma utilização sustentável dos mesmos e ao mesmo tempo garantindo o fornecimento equitativo de água em quantidade e qualidade à população.

De acordo com o artigo 29.º é necessário elaborar o Plano de Gestão da Bacia Hidrográfica (PGRH) que serve de instrumento visando a gestão, proteção e valorização ambiental, social e económica das águas. Estes planos compreendem, de entre diversos pontos, a definição de objetivos ambientais para as massas de água a nível das descargas de AR. De acordo com o artigo 30.º é necessário

estabelecer também o programa de medidas para cada região hidrográfica integradas no PGRH que engloba medidas específicas relativas à proteção das massas de água contra as descargas de AR urbanas.

A promoção da qualidade do meio aquático é efetuada através das normas de descarga presentes nos diplomas legais, sendo as que se enquadram no âmbito da dissertação são relativas à descarga de AR urbanas. Assim sendo, apresentam-se, seguidamente, os limites dos parâmetros de descarga de AR, de águas destinadas à rega e das águas balneares que melhor se enquadram com o tema da dissertação.

2.3.1. Parâmetros de descarga de águas residuais

O D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

Este D.L. define os valores limite de emissão (VLE) na descarga de AR mínimos para cada instalação. Apenas se encontram os valores limite de emissão dos parâmetros que se relacionam de alguma maneira com o trabalho da dissertação ou que têm a possibilidade de ser alterados pela etapa de desinfecção com a adição de ferrato(VI) de potássio apresentados no Quadro 2.2.

Quadro 2.2 – Valores limite de emissão para a descarga de AR no meio recetor de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.

Parâmetros	VLE
pH	6,0 – 9,0
Temperatura (° C)	Aumento de 3 ° C
CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	150
SST (mg.L ⁻¹)	60
Ferro total (mg.L ⁻¹)	2,0
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	10
Azoto amoniacal (mg.L ⁻¹)	10
Azoto total (mg.L ⁻¹)	15

O D.L. n.º 152/97, de 19 de junho transpõe para o direito interno a Diretiva n.º 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de maio, relativamente ao tratamento de AR urbanas.

O mesmo D.L. é alterado uma primeira vez pelo D.L. n.º 348/98, de 9 de novembro que transpõe para o direito interno a Diretiva n.º 98/15/CE, da Comissão Europeia, de 21 de fevereiro, uma segunda vez pelo D.L. n.º 149/2004, de 22 de junho e uma terceira vez pelo D.L. n.º 198/2008, de 8 de outubro.

De acordo com o D.L. n.º 152/97 de 19 de junho e as suas respetivas alterações os principais requisitos legais para descarga de AR em diferentes zonas encontram-se esquematizados no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Resumo das exigências para a descarga de AR, baseado no D.L. n.º 152/97 de 19 de junho.

	Tipologia da zona				
	Sensível sujeita a eutrofização	Costeira menos sensível	Estuarina menos sensível	Estuarina e água doce	Costeira
População	> 10 000 hab.	10 000 a 150 000 hab	2 000 a 10 000 hab	< 2 000 hab	< 10 000 hab
Tratamento	Apropriado ¹ a remover parâmetros de carência bioquímica de oxigénio (CBO), CQO, SST, Pt e Nt	Primário + Estudo técnico que comprove que a descarga não deteriora o ambiente		Apropriado	Apropriado
CBO	25 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 70 a 90%)	25 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 70 a 90%)	25 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 70 a 90%)	25 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 70 a 90%)	25 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 70 a 90%)
CQO	125 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 75%)	125 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 75%)	125 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 75%)	125 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 75%)	125 mgO ₂ .L ⁻¹ (redução de 75%)
SST	35 mg.L ⁻¹ (redução de 90%)	35 mg.L ⁻¹ (redução de 90%)	60 mg.L ⁻¹ (redução de 70%)	60 mg.L ⁻¹ (redução de 70%)	60 mg.L ⁻¹ (redução de 70%)
Pt	2 mg.L ⁻¹ até 100 000 hab (redução de 80%)	-	-	-	-
	1 mg.L ⁻¹ com > 100 000 hab (redução de 80%)	-	-	-	-
Nt	15 mg.L ⁻¹ até 100 000 hab (redução de 70 a 80%)	-	-	-	-
	10 mg.L ⁻¹ com > 100 000 hab (redução de 70 a 80%)	-	-	-	-

De acordo com o D.L. n.º 198/2008 de 8 de outubro o estuário do rio Tejo enquadra-se numa zona sensível. O tratamento para descarga em zonas sensíveis é mais rigoroso, logo quando a descarga é

¹ “Tratamento apropriado: o tratamento das AR urbanas por qualquer processo e ou por qualquer sistema de eliminação que, após a descarga, permita que as águas recetoras satisfaçam os objetivos de qualidade que se lhes aplicam.”

para ser efetuada em zonas sensíveis, a qualidade da AR tratada deve, acumulativamente obedecer aos requisitos representados no Quadro 2.2, bem como aos do Quadro 2.4.

Quadro 2.4 – Requisitos para a descarga de AR no meio recetor em zonas sensíveis de acordo com o D.L. n.º 198/2008 de 8 de outubro.

Parâmetro	Concentração	Percentagem mínima de redução
CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	125	75%
SST (mg.L ⁻¹)	35	90%
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	1	80%
Azoto total (mg.L ⁻¹)	10	70-80%

Os parâmetros da qualidade microbiológica para a descarga de efluentes não são contemplados na legislação, apenas quando a finalidade é a reutilização dessa água.

2.3.2. Parâmetros de águas destinadas à rega, águas balneares e águas interiores

O D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto define o valor máximo recomendável (VMR) e o valor máximo admissível (VMA) dos parâmetros relativos à qualidade das águas balneares, cujos mais relevantes são apresentados no Quadro 2.5.

Quadro 2.5 – Valores limite da qualidade de águas balneares de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.

Parâmetros	VMR	VMA
pH	-	6,0 – 9,0
Coliformes totais (NMP.100mL ⁻¹)	500	10 000
Coliformes fecais (NMP.100mL ⁻¹)	100	2 000

Neste mesmo D.L., também são definidos os parâmetros da qualidade de água destinadas à rega, cujos parâmetros mais relevantes para o tema da dissertação se apresentam no Quadro 2.6.

Quadro 2.6 – Valores limite da qualidade das águas destinadas à rega de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.

Parâmetros	VMR	VMA
Ferro (mg.L ⁻¹)	5,0	-
SST (mg.L ⁻¹)	60	-
pH	6,5 – 8,4	4,5 – 9,0
Coliformes fecais (NMP.100mL ⁻¹)	100	-

O D.L: n.º 113/2012, de 23 de maio procede à primeira alteração ao D.L. n.º 135/2009, de 3 de junho, que estabelece o regime de identificação, gestão, monitorização e classificação da qualidade das águas balneares. Particularmente, este D.L. define os parâmetros e respetivos métodos de determinação para a monitorização das águas balneares interiores, costeiras e de transição. Apresentam-se no Quadro 2.7 e Quadro 2.8 as respetivas normas de qualidade para cada uma das tipologias das águas.

Quadro 2.7 – Normas de qualidade de águas balneares interiores de acordo com o D.L: n.º 113/2012, de 23 de maio.

Parâmetros	Qualidade excelente	Qualidade boa	Qualidade aceitável	Método de referência
<i>Enterococos</i> intestinais (ufc.100 mL)	200 ^(*)	400 ^(*)	330 ^(**)	ISSO 7899 1 ou ISSO 7899 -2
E coli (ufc.100 mL)	500 ^(*)	1000 ^(*)	900 ^(**)	ISSO 9308 3 ou ISSO 9308 1

(*) Com base numa avaliação de percentil 95

(**) Com base numa avaliação de percentil 90

Quadro 2.8 – Normas de qualidade de águas balneares costeiras e de transição de acordo com o D.L: n.º 113/2012, de 23 de maio.

Parâmetros	Qualidade excelente	Qualidade boa	Qualidade aceitável	Método de referência
<i>Enterococos</i> intestinais (ufc.100 mL)	100 ^(*)	200 ^(*)	185 ^(**)	ISSO 7899 1 ou ISSO 7899 -2
E coli (ufc.100 mL)	250 ^(*)	500 ^(*)	500 ^(**)	ISSO 9308 3 ou ISSO 9308 1

(*) Com base numa avaliação de percentil 95

(**) Com base numa avaliação de percentil 90

O D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização, obtida a partir do tratamento de AR, bem como da sua utilização, revogando os n.ºs 3 e 4 do artigo 58.º do D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.

Este D.L. estabelece as normas de qualidade de água para a reutilização através da rega conforme as classes A, B, C, D e E. No Quadro 2.9 apresentam-se os valores limite para diversos parâmetros de acordo com cada classe de rega, novamente, apenas aqueles que se enquadram com a utilização do desinfetante que se pretende estudar na presente dissertação.

Quadro 2.9 – Normas de qualidade de água para reutilização através da rega de acordo com D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto.

Classe de qualidade	CBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	Turvação (NTU)	<i>E. coli</i> (ufc.100mL ⁻¹)	Azoto amoniacal (mg NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	Azoto total (mgN.L ⁻¹)
A	≤10	≤10	≤5	≤10		
B	≤25	≤35		≤100		
C	≤25	≤35		≤1 000	10	15
D	≤25	≤35		≤10 000		
E	≤40	≤60		≤10 000		

Para atingir o nível de qualidade imposto pelo mesmo D.L. é inevitável que o tratamento seja mais avançado que o secundário, ou seja, tem de incluir a desinfecção. Apresentam-se também a descrição das classes de rega respetivamente ao seu uso.

- **Classe A:** Rega sem restrição de acesso (usos urbanos e agrícolas): rega de culturas consumidas em cru em que a parte consumível está em direto contacto com a água; rega de jardins públicos sem restrição de acesso; rega de jardins privados.
- **Classe B:** Rega com restrição de acesso (usos urbanos e agrícolas): rega de culturas consumidas em cru, que crescem acima do solo, e em que a parte consumível não está em direto contacto com a água; rega de culturas agrícolas destinadas a processamento e de culturas agrícolas não destinadas ao consumo humano, incluindo culturas destinadas ao consumo animal (produção de leite ou carne), exceto suínos; rega de jardins com restrição de acesso, incluindo áreas de lazer e desportivas (e.g. campos de golfe).
- **Classe C:** Rega com restrição de acesso (usos agrícolas): rega de culturas consumidas em cru, que crescem acima do solo, e em que a parte consumível não está em direto contacto com a água; rega de culturas agrícolas destinadas a processamento e de culturas agrícolas não destinadas ao consumo humano, incluindo culturas destinadas ao consumo animal (produção de leite ou carne), exceto suínos.

- **Classe D:** Rega com restrição de acesso (usos agrícolas): produção de sementes, incluindo sementes para uso industrial ou produção de energia.
- **Classe E:** Rega com restrição de acesso (usos agrícolas): produção de sementes; rega de áreas de uso naturalmente restrito (e.g., sebes, áreas de contenção (prados em socacos)).

O D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, também define que a norma de qualidade para o ferro passa a ser de 2,0 mg.L⁻¹ no caso de a água ser reutilizada para rega com o objetivo de proteção das culturas agrícolas, florestais e dos solos.

Este novo D.L. já não contempla os CF e CT como parâmetros microbiológicos da qualidade da água para a rega, em vez disso, recorre a unidades formadoras de colónia de *E. coli*. Estas análises não foram efetuadas, pois o diploma foi publicado no decorrer da dissertação, já com a metodologia definida e respetivas análises microbiológicas efetuadas.

2.4. Ferrato(VI)

2.4.1. Características

O ferrato(VI) (FeO₄²⁻) é um composto iónico que possui ferro no estado 6⁺ de oxidação cujas propriedades têm vindo a ser estudadas de um modo mais intensivo nos últimos anos. Da investigação realizada parece constatar-se que a utilização do ferrato(VI) inserido nas linhas de tratamento de AR municipais indicia não ter impactes ambientais (Talaiekhosani, Bagheri, *et al.*, 2016).

Em meio ácido o ferrato(VI) excede o poder de oxidação dos oxidantes mais utilizados no tratamento de águas para abastecimento e AR. O ozono é um deles, sendo um dos mais potentes utilizados neste tipo de tratamento cujo potencial de oxidação é de 2,0 V. O ferrato(VI) possui um potencial de oxidação mais elevado, de 2,2 V, o que permite que ocorra oxidação da matéria orgânica presente na água e, em conjunto, a inativação de bactérias. Durante o processo de oxidação e desinfeção o ferrato(VI) converte-se em hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) adquirindo propriedades coagulantes. São estas três características (de oxidação, desinfeção e coagulação) que o tornam um composto multifuncional com um potencial de redução de custos pelo facto de atuar como coagulante e oxidante numa única etapa de tratamento (Jiang *et al.*, 2006; Talaiekhosani *et al.*, 2017).

O ferrato(VI) de potássio puro encontra-se no estado sólido, tem uma coloração arroxeadada escura com brilhos dos pequenos cristais que refletem a luz. O seu ponto de fusão é a 198 ° C, permanecendo estável a temperaturas inferiores. O ferrato(VI) de potássio é muito solúvel em água, gerando uma coloração roxa intensa tal como o permanganato de potássio em solução aquosa (Schreyer *et al.*, 1953).

A solução de ferrato(VI) de potássio decompõe-se, gerando moléculas de oxigénio a partir da água, dando origem a hidróxidos de ferro o que resulta num conseqüente aumento de alcalinidade. Este composto quando dissolvido numa solução fortemente alcalina é relativamente estável mas não perde as suas propriedades oxidantes, mesmo nestas condições (Schreyer *et al.*, 1953).

O ferrato(VI) de potássio pode ser comprado já sintetizado podendo ser armazenado, o que facilita de forma significativa a sua potencial utilização. Em alternativa o ferrato(VI) pode ser produzido no local da sua utilização, seja laboratório ou à escala industrial, mas tem requisitos de equipamento e de manuseamento mais exigentes.

I) Modo de atuação

O ião ferrato(VI) quando entra em contacto com a água, oxida a molécula H₂O, gerando radicais peróxidos, eletrões hidratados e iões hidróxidos. Todos estes compostos têm um elevado poder oxidante (Luca *et al.*, 2003).

Esta reação gera um efeito bactericida através de mecanismos oxidativos de degradação direta das células dos microrganismos ou de destruição de enzimas específicas desconhecidas. Este poder desinfetante depende da concentração do ião, do tempo de contacto, da temperatura e do pH. A presença de matéria orgânica também afeta o seu desempenho, visto que o ferrato(VI) pode atuar de forma imediata e preferencial nesta, oxidando-a, e a concentração residual de oxidante não ser suficiente para atuar nos microrganismos (Daniel, 2001).

O processo de desinfecção de água através do ião ferrato(VI) pode ser descrito por uma cinética de segunda ordem, cujas equações respetivas para a inativação de CT e CF são as seguintes (Luca *et al.*, 2003):

$$K_{CT} = 2 \times 10^{-4} \text{ min.} \cdot (\text{NPM} \cdot 100\text{mL}^{-1}) \quad (2.2)$$

$$K_{CF} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ min.} \cdot (\text{NPM} \cdot 100\text{mL}^{-1}) \quad (2.3)$$

De acordo com o estudo de Zhou *et al.*, (2014) o ferrato(VI) demonstrou a inativação de uma cianobactéria denominada *M. aeruginosa* causando perda de integridade da estrutura celular, apesar de não ter ocorrido lise. Observaram-se alterações na morfologia da parede celular resultantes da ação oxidativa do ferrato(VI).

II) Degradação do ferrato(VI) de potássio em meio aquoso

O ferrato(VI) de potássio é um reagente que se degrada mais facilmente em concentrações mais elevadas (101 mg.L⁻¹) do que a concentrações mais baixas (50 mg.L⁻¹). A sua decomposição em

água destilada equivale a uma reação de primeira ordem e segue a seguinte equação (Li *et al.*, 2005).

$$\frac{d[\text{FeO}_4^{2-}]}{dt} = -k[\text{FeO}_4^{2-}] \quad (2.4)$$

Em que:

k – constante cinética calculada para cada pH testado

O mesmo estudo conclui que a constante cinética varia de conforme se apresenta no Quadro 2.10.

Quadro 2.10 – Constante cinética da decomposição do ferrato(VI) em água em função do pH (Li *et al.*, 2005).

pH	k (s ⁻¹)
7,1	39×10^{-4}
8,0	16×10^{-4}
9,0	6×10^{-4}
9,2	1×10^{-4}
9,4	1×10^{-4}
10,3	4×10^{-4}
11,9	8×10^{-4}

Tal como se pode observar pelo Quadro 2.10, experimentalmente, os autores concluem que o ferrato(VI) é mais estável, em condições alcalinas do que em condições ácidas. A sua degradação é visível pela mudança de cor da solução. Inicialmente, a solução é roxa, passando para uma cor semelhante à da ferrugem à medida que se decompõe. No final, a solução torna-se incolor e origina um precipitado avermelhado no fundo do recipiente (Li *et al.*, 2005).

O ferrato(VI) ocorre em quatro formas que dependem do pH, tal como se observa na Figura 2.1.

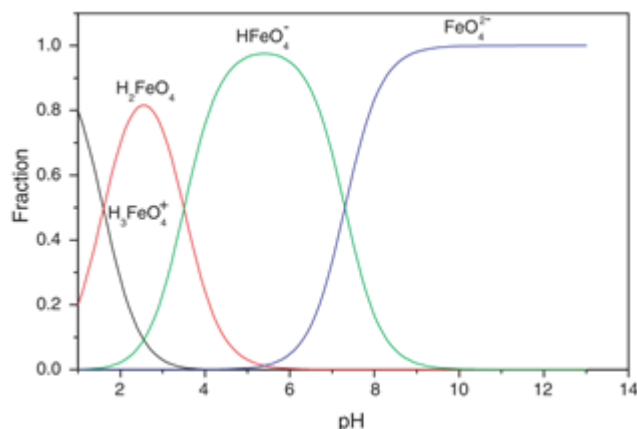


Figura 2.1 – Variação das espécies de ferrato(VI) com o pH (Delaude e Laszlo, 1996 citado por Li *et al.*, 2005).

Através da Figura 2.1 verifica-se que para um pH superior a 8 a espécie predominante é o ião ferrato(VI), sendo mais estável nestas condições. Esta estabilidade impede que haja reação e degradação do ferrato(VI). O poder de oxidação é muito superior em condições ácidas por esta razão, é menos estável. Desta maneira, considera-se que, o ferrato(VI) deve ser mantido em solução aquosa numa gama de pH entre 9 e 10, pois mesmo que isso comprometa o seu potencial de oxidação a sua estabilidade é o fator crítico para que ocorra menor degradação possível do reagente de forma a não perder as suas propriedades quando é doseado (Li *et al.*, 2005).

III) Degradação do ferrato(VI) de potássio sólido

Tien (2012) utilizando o método de Li *et al.*, (2005) produziu 8 a 10 g de ferrato(VI) de potássio com uma pureza de $97 \pm 0,5\%$, aumentando o nº de lavagens com solventes. Os reagentes utilizados estão listados no Quadro 2.11.

Quadro 2.11 – Reagentes utilizados na produção 8 a 10 g de ferrato(VI) de potássio a $97 \pm 0,5\%$ (Tien, 2012).

Reagentes	Quantidade
HCl (37%)	165 mL
KMnO ₄	26,7 g
Solução de KOH (600 g.L ⁻¹)	100 mL
KOH	90 g
Fe(NO ₃) · 9H ₂ O	37,5 g
Solução de KOH (1 M)	25 mL x 6
Solução saturada de KOH (970 g.L ⁻¹)	300 mL
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	25 mL x 8
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	25 mL x 8
CH ₃ OH	10 mL x 4
C ₄ H ₁₀ O	10 mL x 4

Todas as amostras obtidas foram mantidas num exsiccador à temperatura ambiente e mantiveram-se cerca de 40 dias sem que a sua pureza ficasse abaixo dos 90%, tal como verifica nos resultados apresentados na Figura 2.2.

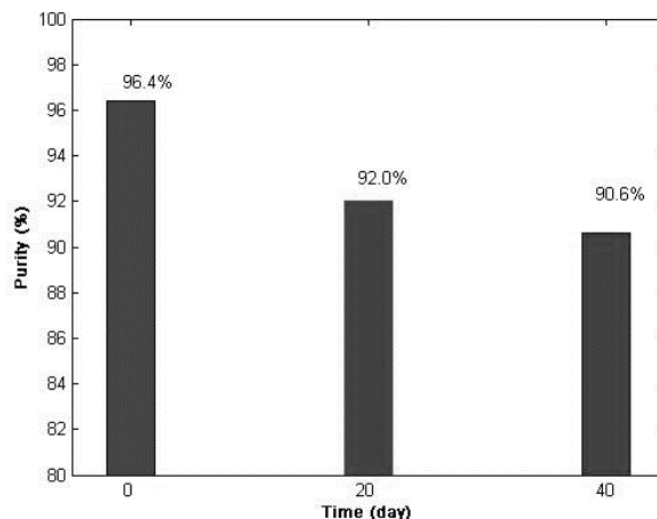


Figura 2.2 – Degradação do ferrato(VI) de potássio armazenado em exsiccador ao longo do tempo (Tien, 2012).

Neste estudo, a problemática da utilização do reagente é visível, por isso, mesmo em estado sólido é aconselhada a sua preparação próxima da data de utilização, para prevenir a sua degradação. Estes resultados foram determinados para ferrato(VI) de potássio *pro-analyse*, que possui uma pureza muito elevada.

2.4.2. Obtenção e produção

Existem vários métodos de produção do ferrato(VI) de potássio tais como métodos de síntese por via húmida, síntese por via seca e síntese eletroquímica (Sharma *et al.*, 2005).

1) Síntese por via húmida

Este método implica a oxidação de sais de ferro cuja reação com iões clorito ou hipoclorito em meio extremamente básico de hidróxido de sódio (NaOH), origina o ferrato(VI). O ferrato(VI) produzido por este método é altamente instável, sendo necessário aplicar uma sequência de sequestração, lavagem e secagem de maneira a produzir um composto mais estável (Talaiekhosani, Bagheri, *et al.*, 2016).

De acordo com Sharma *et al.*, (2005) para a produção de ferrato(VI) de potássio utiliza-se o ferrato(VI) de sódio, obtido a partir de uma reação com cloreto de ferro e hipoclorito de ferro na presença de hidróxido de sódio. Ao ferrato(VI) de sódio é adicionado hidróxido de potássio para que haja precipitação de ferrato(VI) de potássio cuja reação é representada pelas equações seguintes (Sharma *et al.*, 2005).





Apesar de o ferrato(VI) de potássio obtido a partir deste método atingir uma pureza máxima de 96,9%, o rendimento é baixo, não ultrapassando os 15%, sendo necessárias repetidas lavagens no processo de obtenção. Os estudos realizados por Schreyer *et al.*, (1953) e Williams e Riley (1974) citados por Jiang e Lloyd (2002) demonstram que ao substituir o NaOH por KOH a formação intermédia de Na₂FeO₄ é suprimida, resultando num aumento do rendimento para 75%. Esta modificação leva a uma redução da pureza máxima obtida que passa para 80-90% (Talaiekhosani *et al.*, 2017).

Uma desvantagem da utilização de hipoclorito na síntese por via húmida é a formação de cloro gasoso que é altamente corrosivo e perigoso. Para além disso, a solução produzida é muito instável e necessita de ser utilizada imediatamente em estado puro ou de seguida separada por filtração depois de convertida ao estado sólido (Lapicque e Valentin, 2002; Environment Canada, 2007; Talaiekhosani *et al.*, 2017).

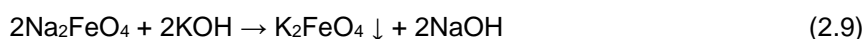
II) Síntese por via seca

Este método de preparação é dos mais antigos para a obtenção de sais de ferro. É considerado perigoso pois há risco de ocorrer detonação se a síntese se der a altas temperaturas. Vários investigadores já realizaram este método com o objetivo de obter ferrato(VI) de potássio ou de sódio. A preparação envolve a calcificação de uma mistura de óxidos de ferro e peróxido de potássio, a uma temperatura de 350 a 370 ° C, ou de óxidos de ferro e peróxido de sódio, a uma temperatura de 370 ° C, num fluxo contínuo de oxigénio seco (Jiang e Lloyd, 2002).

A preparação de ferrato(VI) através de resíduos de galvanização foi efetuada por Cici M. e Cuci Y. (1998) citado por Jiang e Lloyd (2002). Aos resíduos são adicionados óxidos de ferro e colocada a mistura numa mufla a 800 ° C. A mistura é retirada e arrefecida, sendo-lhe adicionada peróxido de sódio. De seguida é novamente aquecida e quando arrefece resulta na formação de ferrato(VI) de sódio de acordo com a equação (Jiang e Lloyd, 2002).



De acordo com Jessen *et al.*, (2008) pode ser produzido ferrato(VI) de potássio através da adição de hipoclorito em meio fortemente básico aos resíduos de óxidos de ferro resultantes da produção de aço. Os iões de ferro são oxidados formando-se um precipitado de ferrato(VI) de potássio quando adicionado hidróxido de potássio em excesso. As lamas de ferrato(VI) resultantes são lavadas e enxaguadas com uma solução alcoólica repetidas vezes até se obter ferrato(VI) de potássio, em pó, através das reações representadas pelas equações (Jessen *et al.*, 2008).



A principal vantagem deste método é a potencialidade de reciclar resíduos de óxidos de ferro resultantes da produção de aço e da galvanização (Jessen *et al.*, 2008).

As desvantagens são o gasto de energia para se atingir as altas temperaturas, o rendimento ser baixo (cerca de 50%) e a quantidade de reagentes ser superior à da síntese por via húmida (Talaiekhzani, Bagheri, *et al.*, 2016; Talaiekhzani *et al.*, 2017).

III) Síntese eletroquímica

A síntese eletroquímica de ferrato(VI) é realizada principalmente devido à possível implementação *in situ* (Luca *et al.*, 2003).

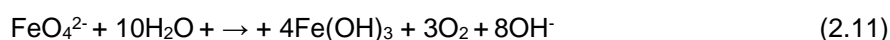
Este método implica a oxidação de um elétrodo de ferro puro numa solução fortemente alcalina. A reação que ocorre encontra-se representada pela equação (Jessen *et al.*, 2008).



O ferrato(VI) produzido encontra-se dissolvido, sendo necessário obter-se um produto estável e que não aumente o pH da água onde é utilizado como reagente. Para isso podem ser preparadas soluções de NaOH-KOH para a obtenção de ferrato(VI) de potássio na fase sólida (Sharma *et al.*, 2005). O produto final em estado sólido é posteriormente enxaguado com etanol obtendo-se um rendimento superior a 50%. A solução de NaOH-KOH é recuperada através de centrifugação e, no caso concreto do estudo de Lapique e Valentin (2002) foi utilizada para sintetizar novamente o ferrato(VI).

Também pode ser utilizada a solução de ferrato(VI) diretamente sem passar pela etapa de separação em AR, contudo se a concentração da solução for de 10 ppm o resultado é um aumento acentuado do pH, que pode ultrapassar o valor de 12 (Lapique e Valentin, 2002).

A estabilidade do ferrato(VI) é relevante quando utilizado diretamente na solução aquosa. Devido às suas propriedades oxidativas, pode ocorrer decomposição que varia conforme a sua concentração inicial, temperatura, alcalinidade, pH e iões presentes de acordo com a equação (Barişçi *et al.*, 2014).



Uma das vantagens do método de obtenção de ferrato(VI) de potássio sólido a partir da via eletroquímica é a possível reutilização da solução alcalina após a separação do reagente. Existe a desvantagem de ocorrerem emissões da solução alcalina, mas podem ser minimizadas através de uma melhor conceção da célula eletroquímica para o efeito e da utilização de técnicas mais eficientes de separação (Lapicque e Valentin, 2002).

O rendimento é relativamente baixo (<50%) e há possibilidade de ocorrerem complicações na separação do ferrato(VI) de potássio sob a forma sólida (Sharma *et al.*, 2005).

De acordo com Sharma *et al* (2005) a síntese eletroquímica para a utilização direta de ferrato(VI) é vantajosa, pois utiliza os elétrodos como reagentes que são mais “limpos” em comparação com os outros métodos e produz ferrato(VI) puro. O ferrato(VI) em estado puro, produzido a partir da síntese eletroquímica é mais eficaz do que o ferrato(VI) de potássio ou ferrato(VI) de sódio. Este fenómeno deve-se ao facto do ferrato(VI) na forma sólida necessitar de ser hidrolisado, provocando uma reação que o destabiliza sendo necessário maior tempo de contacto ou dose para a mesma atuação do ferrato(VI) na forma iónica em solução (Barişçi *et al.*, 2014; Barişçi, 2017).

O Quadro 2.12 resume os pontos-chave de cada método de produção descrito, permitindo que sejam comparados entres si.

Quadro 2.12 – Comparação entre os métodos utilizados para a produção de ferrato(VI).

Síntese	Rendimento	Vantagens	Desvantagens
Via húmida	Pode atingir 75% (com redução da pureza)	Maior simplicidade de execução	Utilização de hipoclorito – risco de produzir gás cloro.
Via seca	50%	Possibilidade de se utilizarem resíduos de galvanização	Método complexo; Risco de explosão pelo aumento da temperatura.
Eletroquímica	<50%	Produção <i>in situ</i> ; Menor quantidade de reagentes.	Rendimento relativamente baixo; Possibilidade de ocorrerem emissões de NaOH durante a eletrólise.

2.4.3. Aplicação em águas residuais

O ferrato(VI) possui um potencial de desinfecção que tem sido investigado utilizando culturas puras de microrganismos, cursos de água superficiais, águas de lastro e efluentes resultantes do tratamento secundário (Elnakar e Buchanan, 2019).

O Quadro 2.13 resume os principais estudos que testam condições de desinfecção utilizando AR, contendo as doses utilizadas, tempos de contacto e os respetivos resultados.

Quadro 2.13 – Aplicações do ferrato(VI) em AR para desinfecção.

Autor	Amostra de AR	Dose e tempo de contacto	Resultados
Gilbert <i>et al.</i> , 1976	Culturas de <i>E. coli</i> – pH 8,0 a 8,5	K ₂ FeO ₄ Doses: 1,2; 2,4 e 6,0 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 5 a 25 min	Redução de <i>E. coli</i> : 1,2 mg.L ⁻¹ – Não atinge 2 log 2,4 mg.L ⁻¹ - 99% em 18, 18 e 15 min (pH 8,0; 8,2 e 8,5) 6,0 mg.L ⁻¹ - 99% em 8,5; 7,2 e 6,4 min (pH 8,0; 8,2 e 8,5)
Farooqi e Bati, 1988	AR bruta que passam por uma ETAR à escala piloto	K ₂ FeO ₄ e O ₃ Doses: 1,1; 3,4 e 5,6 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 90 min K ₂ FeO ₄ Tc: 5 min O ₃	Redução de CT: 9%, 27% e 39%
Luca <i>et al.</i> , 2002	AR de lagoas de estabilização	K ₂ FeO ₄ Doses: 3,6 e 6,0 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 30 min	Redução CT: 90,0% e 97,1% Redução CF: 99,1% e 99,8%
	AR de Reator manto de lammas de fluxo ascendente (UASB)	K ₂ FeO ₄ Doses: 3,6 e 6,0 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 30 min	Redução CT: 98,9% e 96,2% Redução CF: 96,8% e 99,7%
	AR de reatores do tipo <i>sequencing batch reactor</i> (SBR)	K ₂ FeO ₄ Doses: 0,5; 1,2; 2,7; 3,6; 4,9 e 6,0 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 30 min	Redução CT: 33,9%; 51,8%; 91,7%; 93,4%; 97,0% e 99,6% Redução CF: 15,9% 30,6%; 94,5%; 97,2%; 98,7% e 99,5%
	AR de reator de lammas ativadas em arejamento prolongado	K ₂ FeO ₄ Doses: 0,5; 1,2; 2,7; 3,6; 4,9 e 6,0 mg.L ⁻¹ em Fe Tc: 30 min	Redução CT: 85,0%; 89,8%; 90,6%; 92,3%; 93,3% e 95,4% Redução CF: 93,3%; 99,4%; 99,6%; 99,7%; 99,8% e 99,8%
USEPA, 2007	Efluente após a decantação primária	Fe(VI) Doses: 2 e 6 mg.L ⁻¹	Redução CF: 99,97% e 99,999%
	Efluente após o tratamento secundário	Fe(VI) Doses: 2 mg.L ⁻¹ Tc: 20 min Fe(VI) Doses: 3 mg.L ⁻¹ Tc: 10 min	Redução de CF: 99,86% Redução de CF: 99,86%

I) pH

O ferrato(VI) é fortemente oxidante em meio ácido ($\text{pH} < 2$), possivelmente dos mais fortes de todos os que são e têm potencial para serem, na prática, aplicados no tratamento de água para abastecimento e AR (Jiang e Lloyd, 2002).

A estabilidade do íon ferrato(VI) depende muito do pH, conforme já referido, e de acordo com o estudo de Elnakar e Buchanan (2019) este parâmetro aumenta sempre com o aumento da dose nas amostras recolhidas de AR. Ao mesmo tempo, ocorre uma redução de *E. coli* o que indica que a oxidação se realizou a um pH entre 6,7 e 7,5. Esta gama de pH encontra-se na gama de instabilidade do ferrato(VI) que conseqüentemente possui maior poder de oxidação e de desinfecção tal como se visualiza na Figura 2.1. A dose máxima ($11,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe) regista valores de pH superiores a 9,5 em duas das amostras e superiores a 8 nas restantes duas.

O estudo de Cui *et al.*, (2018) que também obteve resultados satisfatórios de desinfecção utilizando ferrato(VI) de potássio refere que houve um ligeiro aumento de pH. O pH original era de 7,85 sendo que o final variou de 7,87 a 8,27 respetivamente para a dose mais baixa ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe) e para a dose mais alta ($4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe).

Na investigação reportada por Luca *et al.*, (2002) observa-se uma variação muito pouco significativa do pH nas quatro AR tratadas com diferentes doses e com diferentes processos de tratamento. Para a amostra recolhida no sistema de lagoas de estabilização o pH inicial era 8,9, enquanto que o valor registado depois de ter sido adicionado ferrato(VI) de potássio a uma concentração de $3,6$ e $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe era de 8,8. Para a amostra de AR dos UASB, o pH inicial registou um valor de 7,2 mantendo o mesmo valor para a dose de $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe e 7,3 para a dose de $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe. No caso dos reatores do tipo SBR, o pH inicial era 6,1, tendo sido obtidos os valores de 5,9; 6,0; 6,2; 6,3; 6,3 e 6,6 com as respetivas doses adicionadas por ordem crescente de 0,5; 1,2; 2,7; 3,6; 4,9 e $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe. Por último a amostra recolhida do reator de lamas ativadas em arejamento prolongado foi testada com as mesmas doses utilizadas nos reatores do tipo SBR e obtiveram-se valores de pH de 6,3; 6,2; 6,3; 6,4; 6,3 e 6,4 com um pH inicial de 6,3.

II) Turvação

A turvação é uma propriedade física que se traduz na transparência de uma água. A turvação aumenta com o aumento da quantidade de sólidos em suspensão, não permitindo que a luz penetre no líquido com tanta intensidade como em água completamente límpida. A turvação é causada por sólidos inertes, tais como a silte, a areia e a argila, bem como microrganismos e precipitados químicos (Mohammed, 2015).

O estudo de Luca *et al.*, (2002) demonstrou que a adição de ferrato(VI) não provocou aumento significativo, tendo até diminuído a turvação em algumas das amostras. Para o efluente das lagoas de

estabilização a turvação inicial registava 20 NTU sofrendo alterações para 22 NTU e 25 NTU depois de ter sido adicionado ferrato(VI) de potássio a uma concentração de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe. No caso do efluente de UASB a turvação inicial era de 65 NTU tendo sido registados valores mais baixos, de 62 NTU e 60 NTU para as doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe, respetivamente. A amostra de proveniente dos reatores do tipo SBR obteve uma leitura inicial de turvação de 20 NTU aumentando ligeiramente em alguns ensaios para 20, 20, 23, 25, 21 e 21 NTU com as respetivas doses de ferrato(VI) de 0,5; 1,2; 2,7; 3,6; 4,9 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe. Os valores de turvação da última amostra recolhida do sistema de lamas ativadas em arejamento prolongado foi a que diminuiu mais com a adição de ferrato(VI) registando-se 24 NTU inicialmente que passaram a 11,8, 11, 10, 8 e 10 NTU para as mesmas doses do teste efetuado com efluente de reatores do tipo SBR.

De acordo com Cui *et al.*, (2018), a turvação não foi alterada significativamente com a adição do reagente até 5,0 mg.L⁻¹, verificando-se uma descida acentuada quando as concentrações de reagente foram de 7,0 e 9,0 mg.L⁻¹ em Fe. Refere-se que as amostras sedimentaram 30 minutos após a desinfecção. Inicialmente a turvação era de 11,88 NTU e sem adição de ferrato(VI) diminuiu para 10,78 NTU, o que indica que apenas sedimentou uma pequena parte da matéria particulada. A turvação do sobrenadante estabilizou entre 9,31 NTU e 11,35 NTU com as doses de 1,0; 3,0 e 5,0 mg.L⁻¹ em Fe iniciando que as partículas resultantes do ferrato(VI) não contribuíram para o aumento da turvação. Com a adição de doses maiores de 7,0 e 9,0 mg.L⁻¹ em Fe observou-se uma diminuição brusca para 1,65 NTU, não se visualizando diferenças entre turvações para as duas doses.

III) Sólidos suspensos totais

Os SST contribuem para a deterioração da qualidade da água, na medida em que se encontram associados a matéria orgânica com elevados níveis de CQO e CBO, metais pesados, nutrientes, pesticidas, tóxicos e outros poluentes responsáveis por significativos impactos no ambiente. Este facto é uma das razões pela qual este parâmetro é limitante para o quadro de qualidade fixado para as descargas em massas de água, em diversos países (Amosa *et al.*, 2016).

Os resultados do estudo de Luca *et al.*, (2002) indicam que o aumento de sólidos é pouco significativo, chegando a existir também um decréscimo nesse parâmetro. Para o efluente recolhido de lagoas de estabilização, os SST evoluíram de 19 mg.L⁻¹ para 22 e 21 mg.L⁻¹ com as respetivas doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe de ferrato(VI), respetivamente. No caso da amostra de efluente de USAB, os SST tinham uma concentração inicial de 123 mg.L⁻¹ aumentando ligeiramente para 128 e 127 mg.L⁻¹ com doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe. Quanto ao efluente proveniente de reatores do tipo SBR, a concentração inicial era de 12 mg.L⁻¹ enquanto que para as respetivas concentrações de ferrato(VI) de 0,5; 1,2; 2,7; 3,6; 4,9 e 6,0 mg.L⁻¹ em Fe obtiveram-se valores de concentração de 16, 15, 17 18 17 e 16 mg.L⁻¹, respetivamente. Quanto à última amostra retirada do reator de lamas ativadas em arejamento prolongado, a concentração de SST registou um valor inicial de 19 mg.L⁻¹,

sendo que para as mesmas concentrações do ensaio com o efluente anterior obtiveram-se concentrações de 8, 10, 13, 17, 12 e 14 mg.L⁻¹.

De acordo com o estudo de Cui *et al.*, (2018) para doses crescentes de ferrato(VI) há um aumento de partículas de hidróxidos de ferro, com tendência a crescerem de tamanho visto que possuem mais oportunidades de chocarem umas com as outras e originando agregados. Há um favorecimento da separação sólido-líquido o que permite a remoção de metais e semimetais tóxicos que são capturados nos agregados. Houve de facto um aumento de SST, mas que pode ser reduzido se houver sedimentação após a desinfecção.

IV) Carência química de oxigénio

A CQO é um dos parâmetro que tem limites fixados pela legislação para as descargas de AR, sendo considerado um poluente pela depleção de oxigénio que provoca no meio recetor (Talaiekhosani, Eskandari, *et al.*, 2016).

O ferrato(VI) de potássio, pelas suas propriedades de oxidação e coagulação remove matéria orgânica por essas duas vias, o que resulta numa redução de CQO (Wang *et al.*, 2018).

No Quadro 2.14 mostram-se os resultados mais relevantes de redução de CQO associados à utilização do ferrato(VI) e ferrato(VI) de potássio presentes em estudos de diferentes autores.

Quadro 2.14 – Resultados dos níveis de CQO face a alguns estudos mais relevantes.

Autor	Condições do ensaio	Resultados da CQO
Jiang <i>et al.</i> , 2007	pH da AR bruta: 7,25 – 7,88; pH foi ajustado: 6,7 – 7,5 CQO inicial: 353 – 527 mg.L ⁻¹	<p>≈ 4 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 7%</p> <p>≈ 7 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 12%</p> <p>≈ 15 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 28%</p>
Wang <i>et al.</i> , 2018	AR sintética com um pH: 6,73 – 6,98; CQO inicial: 49,3 – 54,4	<p>≈1,4 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 15,5%</p> <p>≈2,8 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 17,5%</p> <p>≈5,6 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 18,0%</p> <p>≈8,5 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 18,0%</p> <p>≈11,3 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 20,3%</p> <p>≈14,0 mg.L⁻¹ (Fe) (↓) 17,5%</p>

Autor	Condições do ensaio	Resultados da CQO
Luca <i>et al.</i> , 2002	Amostra de lagoas de estabilização	3,6 mg.L ⁻¹ (Fe) 49 → (↑) 60 mgO ₂ .L ⁻¹
		6,0 mg.L ⁻¹ (Fe) 49 → (↓) 35 mgO ₂ .L ⁻¹
	Amostra de UASB	3,6 mg.L ⁻¹ (Fe) 125 → (↓) 84 mgO ₂ .L ⁻¹
		6,0 mg.L ⁻¹ (Fe) 125 → (↓) 105 mgO ₂ .L ⁻¹
	Amostra de reator do tipo SBR	0,5 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 103,47 mgO ₂ .L ⁻¹
		1,2 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 80,48 mgO ₂ .L ⁻¹
		2,7 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 112,10 mgO ₂ .L ⁻¹
		3,6 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 103,47 mgO ₂ .L ⁻¹
		4,9 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 68,98 mgO ₂ .L ⁻¹
		6,0 mg.L ⁻¹ (Fe) 57,49 → (↑) 77,60 mgO ₂ .L ⁻¹
	Amostra de reator de lamas ativadas com arejamento prolongado	0,5 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↑) 112,28 mgO ₂ .L ⁻¹
		1,2 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↓) 89,82 mgO ₂ .L ⁻¹
2,7 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↓) 81,40 mgO ₂ .L ⁻¹		
3,6 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↓) 89,83 mgO ₂ .L ⁻¹		
4,9 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↑) 106,86 mgO ₂ .L ⁻¹		
6,0 mg.L ⁻¹ (Fe) 95,44 → (↑) 112,81 mgO ₂ .L ⁻¹		

Nota: (Fe) – entende-se que as dosagens indicadas foram avaliadas em Fe
 (↑) – leia-se aumentou;
 (↓) – leia-se reduziu

As variações são pouco significativas na medida em que os aumentos não são muito acentuados, mas a natureza das AR testadas é muito diversa.

2.5. Bioensaios

2.5.1. Definição e importância dos bioensaios

A descarga de AR contaminada pode desencadear impactes significativos nos ecossistemas aquáticos e ter consequências negativas tanto no ambiente como na saúde humana. Por vezes, o tratamento não é suficiente e existe um vasto leque de substâncias e compostos que não são removidos (completamente), nem sequer analisados. A presença destes poluentes pode pôr em risco a saúde da flora e fauna, perturbando, por exemplo, o funcionamento normal das células das plantas e consequentemente tem efeitos no seu crescimento (Basigliani *et al.*, 2018).

As análises físico-químicas permitem detetar muitos dos poluentes presentes, mas é praticamente impossível identificar todos os compostos que as AR contém, para além de estarem, muitas das vezes, em concentrações muito baixas. Partindo do pressuposto que são identificados todos os poluentes, continua a não ser possível determinar os efeitos que muitos deles têm sobre o ambiente,

especialmente quando ocorre a combinação de compostos que podem alterar os seus efeitos (aditivos, sinérgicos ou antagônicos) sobre o meio recetor. Para além disso há ainda a possível degradação dos poluentes a metabolitos cuja toxicidade também é difícil de avaliar apenas com análises químicas (Bundschuh *et al.*, 2011; Gargosova e Urmínska, 2017).

Posto isto, os ensaios de toxicidade são complementares para a avaliação dos efeitos negativos das descargas de AR no ecossistema. Os resultados destes ensaios podem contribuir, ainda, para alterações na legislação em vigor que conseqüentemente obriga ao aperfeiçoamento de determinadas etapas de tratamento do afluente o que leva a uma melhoria ou restabelecimento gradual da qualidade dos ecossistemas (Bundschuh *et al.*, 2011; Gargosova e Urmínska, 2017).

A ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos de agentes potencialmente tóxicos para o ecossistema e seus componentes. Estes componentes incluem os indivíduos, a população, a comunidade e os fatores abióticos onde se inserem. O grande objetivo da ecotoxicologia é contribuir para a determinação das concentrações consideradas biologicamente seguras para diferentes substâncias ou compostos, de modo a que se possam definir critérios de utilização. Estes critérios podem, por sua vez, ser incorporados em métodos normalizados por agências reguladoras e no limite são integrados na legislação aplicável (Jørgensen e Fath, 2010).

Podem ser efetuadas avaliações de toxicidade numa única espécie de indivíduos, diferentes espécies ou até mesmo no ecossistema. O custo dos testes aumenta com a complexidade dos mesmos, logo normalmente é utilizada uma abordagem do mais simples para o mais complexo, conforme se verificar a resposta aos diferentes testes. Quando se impõe que se reduzam os custos associados, fazem-se diversos testes em várias espécies individualizadas, como forma de reduzir os custos mas obter resultados um pouco mais completos (Jørgensen e Fath, 2010).

Os testes de toxicidade são utilizados para estudar a resposta de um organismo vivo na presença de uma dada série de concentrações de agentes tóxicos. Estes são realizados em variadas espécies que incluem peixes, invertebrados, plantas macrófitas, algas e bactérias. Existem dois tipos de exposição aos agentes tóxicos, nomeadamente, a exposição aguda e a exposição crónica e vários tipos de desenvolvimento do teste conforme a renovação do meio (Calow, 2003; Jørgensen e Fath, 2010).

1) Testes de toxicidade aguda

Estes testes são normalmente utilizados quando se pretende avaliar a relação dose-resposta que se reflete na sobrevivência dos organismos. Têm como objetivo medir os efeitos nas espécies com exposição de curta duração (Calow, 2003).

Os resultados destes testes em organismos aquáticos são expressos em LC50 (*median lethal concentration*), EC50 (*median effect concentration*) e IC50 (*median inhibition concentration*). O LC50

representa a concentração que causa 50% das mortes da população teste num determinado intervalo de tempo. O tempo de cada teste varia de acordo com o tipo de organismo, sendo que geralmente para invertebrados é de 48h e para peixes é de 96h. O EC50 traduz-se pela concentração que efetivamente provocou um efeito de 50% dos indivíduos da população teste, mesmo que esses indivíduos não se encontrem mortos no final da duração do teste, mostrando-se com efeitos adversos subletais visíveis. O IC50 é equivalente ao EC50 mas o efeito é a inibição (Jørgensen e Fath, 2010).

II) Testes de toxicidade crónica

A toxicidade crónica desenvolve-se num período mais longo do que a toxicidade aguda, i.e., durante uma grande parte do ciclo de vida ou até durante o ciclo de vida inteiro. Os parâmetros determinados nos testes de toxicidade crónica podem ser a morte do indivíduo, a incapacidade de reprodução (ex. alterações no número de recém-nascidos), alterações no crescimento, alterações de comportamento ou mudanças na fisiologia dos organismos teste (Jørgensen e Fath, 2010).

Os resultados dos testes crónicos são representados através dos parâmetros LOEC (*lowest observed effect concentration*), que representa a menor concentração onde foram observados efeitos, e NOEC (*no observed effect concentration*) que se traduz na maior concentração onde não foram observados efeitos. Ambos estes resultados são determinados estatisticamente (Jørgensen e Fath, 2010).

Também existem outros parâmetros que representam resultados deste tipo de testes, nomeadamente EC (*effect concentration*), que se traduz na concentração que causa efeitos adversos observáveis num tipo de resposta de “tudo ou nada” expresso em percentagem, LC (*lethal concentration*), que é idêntico ao anterior mas o efeito adverso é a morte, e IC (*inhibitory concentration*), que determina a concentração causadora da inibição de ex. crescimento expresso em percentagem (USEPA, 2002b). A utilização do parâmetro NOEC tem sido discutida nos últimos anos, por um lado, por não considerar todas as concentrações testadas e por outro, porque depende da escolha das concentrações teste. Por isso, têm sido sugeridos EC10 ou LC10 para substituir o NOEC (Jager, 2012).

Os testes de toxicidade crónicos realizados numa única espécie são efetuados em condições isoladas no laboratório seguindo protocolos normalizados com controlo da temperatura e exposição de luz (Jørgensen e Fath, 2010).

III) Testes de toxicidade estáticos

Os testes de toxicidade em regime estático pressupõem que o meio aquático não seja renovado e permanece estagnado durante o tempo de duração do ensaio, sendo adicionado o agente tóxico somente no início do ensaio. Estes tipos de testes são mais associados à exposição aguda (Calow, 2003). As vantagens da adoção desta prática são a redução dos custos, o aumento da simplicidade do teste e menor volume de efluente necessário (USEPA, 2002b). Uma das desvantagens é a

possibilidade de depleção do oxigénio dissolvido na água, que pode resultar da reação de agentes tóxicos com o oxigénio presente no meio que provoca a mortalidade dos organismos teste por asfixia. (USEPA, 2002b; Calow, 2003). As restantes desvantagens são a possibilidade de dissipação do agente tóxico através da volatilização ou adsorção aos recipientes utilizados, e da degradação do mesmo ao longo do teste (USEPA, 2002b).

IV) Testes de toxicidade semi-estáticos

Existem também testes semi-estáticos com renovação do meio, onde este é substituído periodicamente, normalmente diariamente ou em intervalos mais longos (Calow, 2003).

As vantagens da renovação periódica do meio são a redução da possibilidade de depleção de oxigénio, embora não seja eliminada completamente e a redução da dissipação do agente tóxico através das vias indicadas em cima. A saúde dos organismos também é influenciada, na medida em que, com a renovação do meio há uma reposição das reservas de energia dos mesmos o que os torna mais saudáveis (USEPA, 2002b).

As desvantagens deste tipo de regime é o maior volume necessário do que o regime sem renovação do meio e a maior probabilidade de ocorrer uma variação temporal nas propriedades do efluente (USEPA, 2002b).

V) Testes de toxicidade de fluxo contínuo

Os testes de toxicidade de fluxo contínuo são efetuados quando se pretende reproduzir um fluxo. Esse fluxo pode ser contínuo ou intermitente (Calow, 2003).

Em fluxo contínuo a amostra é bombeada continuamente para a câmara de fluxo onde se encontram os organismos de teste. Em fluxo intermitente existem várias amostras, colhidas periodicamente, que vão sendo bombeadas para a câmara de cultura, existindo uma quebra sempre que se troca de uma amostra para a outra (USEPA, 2002a).

Normalmente são utilizadas as mesmas concentrações a testar dos testes estáticos exceto quando o meio é salino e o efluente descarregado não o é, devido à concentração de sal. São utilizadas espécies de pequenas dimensões, como as dáfnias e os misidáceos (USEPA, 2002a).

As principais vantagens da utilização deste tipo de teste são a fiabilidade dos resultados, relativamente aos efetuados em regime estático, devido à manutenção da qualidade do meio aquático de maneira a não prejudicar a saúde dos organismos, a estabilidade das concentrações de oxigénio dissolvido na água, a possibilidade de utilizar maior quantidade de biomassa e a diminuição da probabilidade de perda do agente tóxico por volatilização, adsorção e degradação (USEPA, 2002a; Calow, 2003).

As desvantagens dos testes de fluxo contínuo são o elevado volume necessário de amostra, a complexidade do teste, o custo do equipamento, o acréscimo de manutenção durante o ensaio, a necessidade de mais espaço para a realização dos testes e a dificuldade de efetuar testes em simultâneo da mesma natureza (USEPA, 2002a).

2.5.2. Organismos utilizados nos bioensaios

A seleção dos organismos utilizados em testes de toxicidade aquáticos é determinada pela particularidade das suas características, nomeadamente que os organismos demonstrem uma sensibilidade aos agentes tóxicos que seja perceptível. Cada espécie tem uma sensibilidade e resposta diferentes a agentes diferentes, logo torna-se difícil selecionar a espécie ideal, o que varia com as condições a testar (Begum, 2012).

Os organismos necessitam de existir em abundância, fáceis de obter, representativos do meio em estudo e de ser robustos, pois a manipulação em laboratório não deve ser um fator que provoque a sua morte. De preferência a seleção ser feita dos organismos que já possuam métodos de cultura e de testes comprovados, pois facilita a interpretação dos resultados, minimiza potenciais problemas durante os ensaios e encurta muito mais a duração dos mesmos (ECETOC, 2004).

Os critérios encontram-se resumidos e representados esquematicamente na Figura 2.3.



Figura 2.3 – Critérios para a seleção de uma espécie para os bioensaios (ECETOC, 2004).

Para além das características dos organismos, também é necessário que a seleção dos mesmos se enquadre com o objetivo do estudo, do potencial contaminante que se pretende estudar, o ecossistema de descarga e o efluente (Calow, 2003).

Podem existir diferenças entre a salinidade do meio recetor e a da descarga, quer a descarga seja em água doce e o efluente salino, quer a própria descarga tenha um elevado teor de salinidade. A

segunda causa problemas, na medida em que, se os organismos forem dulçaquícolas, é necessário fazer uma diluição de modo a que a salinidade não impacte, mas ao mesmo tempo os contaminantes são diluídos, o que interfere no teste. Uma solução para este tipo de situações é a utilização de organismos marinhos, mesmo que o meio recetor seja de água doce (ECETOC, 2004).

Um outro aspeto a tomar em conta quando se testam AR é a possível modificação das características da amostra após a sua recolha, pelo que é necessário que os testes sejam conduzidos no mais curto espaço de tempo possível a partir da recolha, com a possibilidade acrescida de o pH poder necessitar de ajuste (ECETOC, 2004).

As organizações *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, *Environment Canada*, *United States Environment Protection Agency (USEPA)*, *International Organization for Standardization (ISO)* e *Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)* publicaram métodos de referência sobre como efetuar testes de toxicidade aguda e crónica em organismos aquáticos. O Quadro 2.15 integra uma seleção de espécies dulçaquícolas e estuarinas, bem como os métodos de referência associados a cada uma delas baseada.

Quadro 2.15 – Organismos utilizados nos testes aquáticos de toxicidade aguda em água doce ou salobra com a correspondência dos métodos de referência a serem utilizados (USEPA 2002a, Environment Canada, 2007, Calow, 2003 e Vosyliené, 2007).

Organismos	Métodos de referência			
	USEPA	E. Canada	ASTM	ISO
<i>Pimephales promelas</i>	2000.0	EPS 1/RM/22	STP891	ISO 7346:1996
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	2019.0	EPS 1/RM/13; EPS 1/RM/9	-	ISO 10229:1994
<i>Lepomis macrochirus</i>	-	-	STP802	ISO 7346:1996
<i>Cyprinodon variegatus</i>	2004.0	-	STP634	-
<i>Daphnia magna</i>	2021.0 850.1010	EPS 1/RM/1; EPS 1/RM/11	ASTM E1193- 97(2012)	ISO 6341:1996, ISO 6341:1996/Cor 1:1998
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	2002.0 850.1010	EPS 1/RM/11	ASTM E 1295- 89	-
<i>Chironomus</i> sp.	-	EPS 1/RM/37	ASTM E1706 - 19	-
<i>Lemna</i> sp.	850.4400	-	ASTM E 1415- 91(2012)	-
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	-	EPS 1/RM/25	-	ISO 8692:1989

2.5.3. Caracterização do crustáceo *Daphnia magna* utilizado no bioensaio

Uma das espécies mais utilizadas em bioensaios é o crustáceo *D. magna*, cujas principais características relativas à sua morfologia são apresentadas na Figura 2.4.

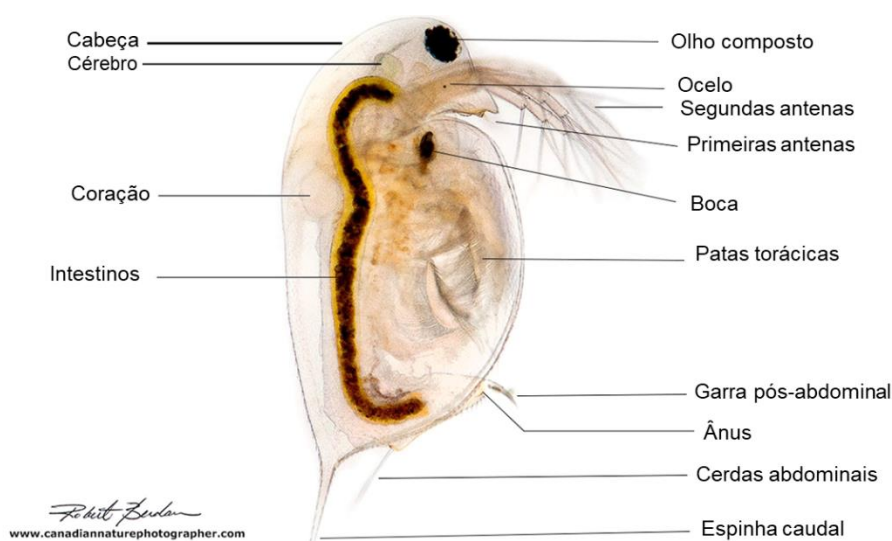


Figura 2.4 – Anatomia de um indivíduo do género *Daphnia*

(<https://www.canadiannaturephotographer.com/daphnia.html>).

A *D. magna* é uma espécie dulçaquícola que habita maioritariamente lagos. Quanto à sua distribuição geográfica, ocorre praticamente em todo o hemisfério norte. As populações de *Daphnia* são raras no inverno e no início da primavera, aumentando de densidade a partir do momento que as temperaturas da água atinjam entre 6 ° C a 12 ° C. Atingem a sua densidade máxima e voltam a sofrer um declínio durante os meses de verão, iniciando uma nova proliferação no outono que volta a diminuir com a chegada do inverno (USEPA, 2002a).

A *D. magna* sobrevive cerca de 40 dias a uma temperatura de 25 ° C e 56 dias a 20 ° C. O seu metabolismo é mais baixo a uma menor temperatura, logo sobrevivem durante mais tempo utilizando os mesmos recursos, antes de atingirem temperaturas tão baixas que lhes provoque *stress* (USEPA, 2002a).

A sua reprodução por partenogénese torna a sua descendência geneticamente idêntica, o que é muito útil quando se querem efetuar testes de toxicidade. A reprodução por partenogénese pode ser induzida em condições laboratoriais, onde as fêmeas produzem ovos não fertilizados dos quais são originados clones de fêmeas (Begum, 2012).

No seu habitat natural, quando as condições são extremas (temperaturas desfavoráveis, acumulação de excreções e alimento escasso) também são produzidos machos. Estes machos fertilizam ovos de descanso que por sua vez são transportados pelas fêmeas numa estrutura designada *ephippia* – estruturas que podem ser desidratadas e armazenadas durante longos períodos, sendo fáceis de comercializar e transportar internacionalmente. Destas estruturas, quando as condições voltam a ser favoráveis, eclodem fêmeas que passam a reproduzir-se por partenogénese novamente (USEPA, 2002a; Begum, 2012).

As populações de *D. magna* estão muito bem adaptadas a viver em *blooms* algais, fornecendo-lhes maioritariamente proteínas e carboidratos das bactérias e da própria vegetação algal (embora haja preferência de se alimentarem das bactérias). A sua dieta afeta a sensibilidade aos poluentes, logo é um parâmetro significativo a controlar em laboratório para que não haja interferências (USEPA, 2002a).

As vantagens da utilização da *D. magna* em laboratório para efeito de ensaios de toxicidade estão sistematizadas no Quadro 2.16.

Quadro 2.16 – Atributos da *D. magna* que justificam a sua larga utilização em laboratório (Environment Canada, 2000, USEPA, 2002a, Calow, 2003, APHA, 2005 e Begum, 2012).

-
- **Reprodução por partenogénese:** originam clones com muito pouca variabilidade genética entre eles, que permitem que os resultados dos testes sejam reprodutíveis e com menos interferências que derivam das diferentes adaptações – todos os clones reagem da mesma maneira ao teste.
 - **Fácil de identificar:** o seu aspeto é peculiar, tornando os indivíduos fáceis de distinguir de outras espécies.
 - **Fáceis de cultivar em laboratório**
 - **Tamanho pequeno:** facilita a manipulação em laboratório e não requer muito espaço de trabalho.
 - **Ciclo de vida curto:** o que permite que os testes sejam rápidos.
 - **Grande espectro de sensibilidade a contaminantes**
 - **Fáceis de transportar e armazenar:** as suas *ephippia* são desidratadas e podem ser armazenadas durante longos períodos de tempo. Como as *ephippia* são leves e de reduzido tamanho, o transporte é facilitado.
 - **Existem em abundância**
 - **Condições de luminosidade diversas:** as variações de intensidade da iluminação nos laboratórios não afetam o seu crescimento e reprodução (embora necessitem de um mínimo de 16 h de luz diárias).
 - **Muita informação disponível:** o facto de existir muita informação sobre esta espécie torna os resultados mais facilmente comparáveis com os da literatura.
 - **Métodos padronizados:** os resultados são fiáveis e há menor probabilidade de serem fruto do acaso.
-

A possibilidade de ocorrerem interferências quando se utiliza a *D. magna* em testes de toxicidade, não está eliminada, pelo que no Quadro 2.17 se reúnem as potenciais interferências.

Quadro 2.17 – Interferências nos testes de ecotoxicidade em efluentes com a *D. magna* (ECETOC, 2004).

-
-
- **Dificuldade de contagem:** em efluentes com elevada cor ou turvação a contagem dos indivíduos é mais propícia a gerar erros.
 - **Morte por infecção:** a presença de outros organismos pode interferir com processos metabólicos da *D. magna* e provocar a sua morte por infecção.
 - **Ajuste de pH:** poderá ser necessário ajustar o pH para que não provoque a morte dos indivíduos e introduzir erros nos resultados de toxicidade da amostra.
 - **Emersão:** a amostra em estudo pode conter matéria flutuante que emerge os indivíduos à superfície, causando a sua morte, cujo fenómeno não se relaciona com efeitos de toxicidade.
-

3. Metodologia

A fase experimental teve como objetivo testar o poder de desinfecção do ferrato(VI) de potássio aplicado a água residual, após o tratamento secundário.

A escolha desta forma de ferrato(VI) residuiu no facto de ser a mais simples de testar nas condições de desinfecção na presente dissertação, devido à possibilidade de o reagente ser comprado já sintetizado e poder ser armazenado.

Para a concretização do objetivo foram escolhidas três ETAR e as suas respetivas AR tratadas, após o tratamento secundário. A opção de escolher três ETAR baseou-se na expectativa de saber se os resultados atingíveis numa ETAR, teriam sim ou não replicação para outra ETAR e, portanto, podendo ser ou não legítimo alguma generalização das conclusões.

3.1. Caracterização das instalações

As ETAR foram selecionadas considerando as três ETAR que servem a população de Lisboa, na expectativa de que a natureza e característica das AR das três ETAR fosse semelhante, podendo generalizar, eventualmente os resultados obtidos a todas as ETAR de Lisboa, tanto mais que nem todas têm o mesmo processo biológico.

Tendo-se selecionado a ETAR de Beirolos, a ETAR de Alcântara e a ETAR de Chelas apresentam-se de seguida a caracterização destas infraestruturas a nível da população que servem, o caudal tratado e níveis de tratamento que possuem.

3.1.1. ETAR de Beirolos

A ETAR de Beirolos localiza-se na Rua Chen He na freguesia do Parque das Nações no concelho de Lisboa, cuja vista aérea se apresenta na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Vista aérea das instalações da ETAR de Beirolas (Google maps: acessido em 5/8/2019).

A instalação serve a população da zona oriental de Lisboa e parte da do concelho de Loures o que corresponde a uma população de 213 510 e.p. com um caudal médio diário de $54\,500\text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$. A ETAR integra o sistema da Águas do Tejo Atlântico (ATA) empresa do Grupo Águas de Portugal (ATA, 2019).

A ETAR foi inaugurada em 1989, já contemplando o tratamento secundário, sendo que passados 10 anos foi objeto de obras de ampliação para acomodar o crescimento populacional. Foi construído um tanque de equalização, com um volume de $12\,000\text{ m}^3$ subsequente ao tratamento primário, um novo decantador secundário ampliado em $16\,000\text{ m}^3$ de volume e foi substituído o sistema de arejamento de superfície por difusores de bolha-fina. No ano 2000 foram feitas obras de melhoria cujas finalidades foram a introdução de uma etapa de tratamento de remoção de fósforo e azoto e a criação de infraestruturas para o tratamento terciário, com filtração e desinfecção por radiação UV, que até esse ano não existiam (Fonte, 2017).

O esquema de tratamento da ETAR de Beirolas encontra-se representado na Figura 3.2.

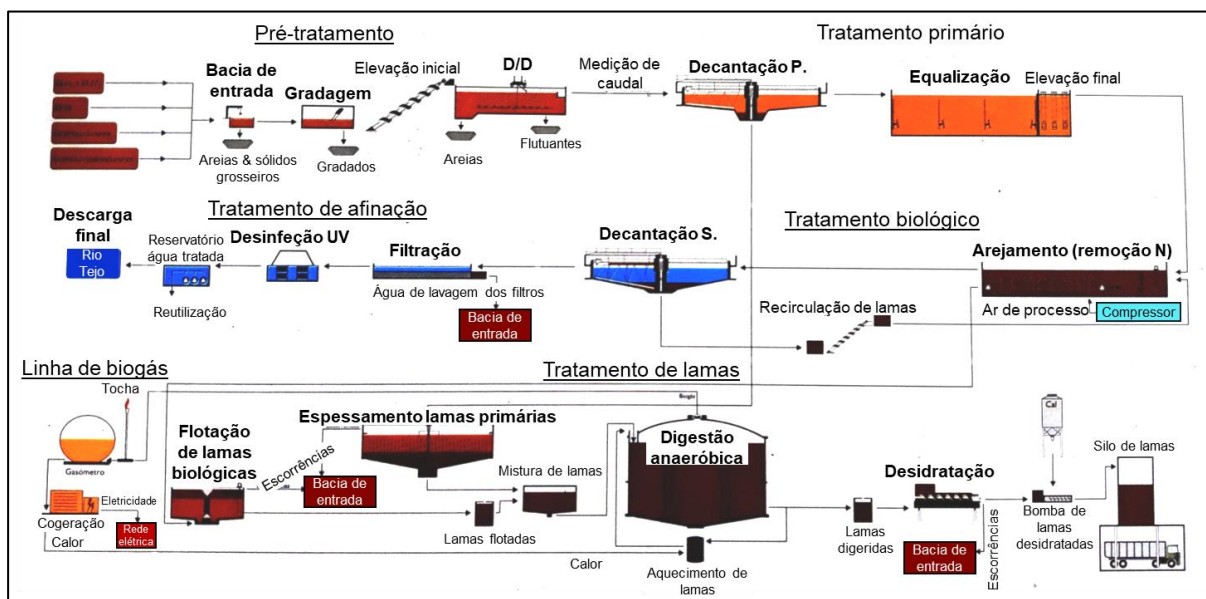


Figura 3.2 – Diagrama linear da ETAR de Beirolas.

Como se observa no diagrama, a ETAR possui um pré-tratamento com gradagem e desarenador/desengordurador, seguida de tratamento primário com uma decantação primária. Após o tratamento primário, o tratamento biológico é um sistema de lamas ativadas com remoção de azoto e respetiva decantação secundária.

O tratamento de lamas possui espessamento das lamas primárias, flotação das lamas biológicas e a mistura destas lamas sofre uma digestão anaeróbica aquecida. Os gases libertados pela digestão são armazenados num gasómetro sofrendo uma cogeração para gerar eletricidade. As lamas digeridas são desidratadas e encaminhadas para destino final.

O tratamento terciário, ou de afinação é composto por filtração e subsequente desinfecção por raios UV, e descarga no meio recetor, neste caso o rio Tejo.

3.1.2. ETAR de Alcântara

A ETAR de Alcântara localiza-se na avenida de Ceuta, freguesia de Alcântara do concelho de Lisboa, sendo a vista aérea das instalações apresentada na Figura 3.3.

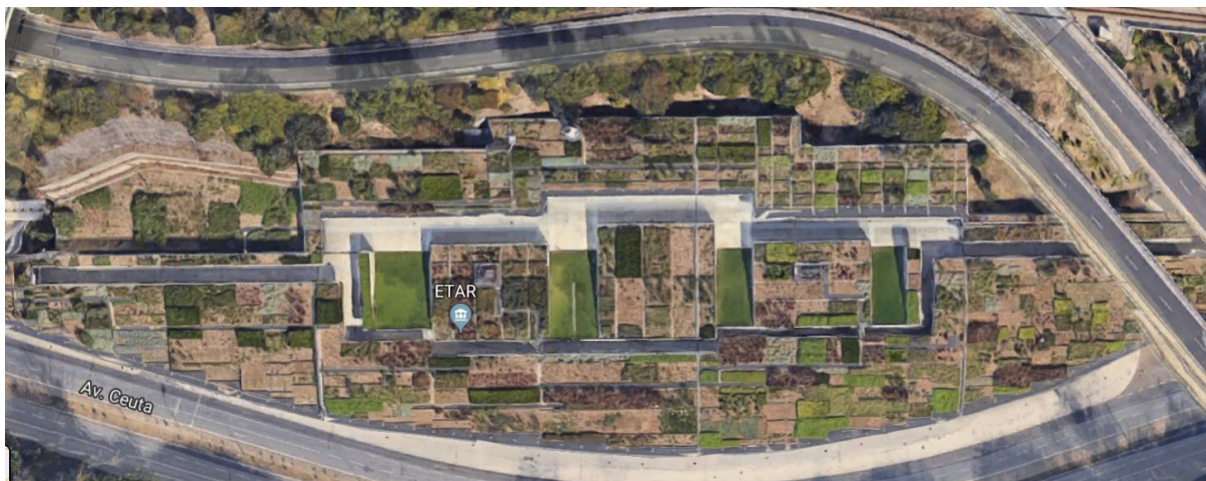


Figura 3.3 – Vista aérea da ETAR de Alcântara (Google maps: acedido em 5/8/2019).

A ETAR de Alcântara serve os municípios de Amadora, Lisboa e Oeiras que correspondem a uma população de 756 000 e.p., com um caudal médio diário de $181\,453\text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$. A instalação também faz parte do sistema da ATA, cuja sede se situa na mesma localização da ETAR (AdP, 2019a).

Esta instalação tem a particularidade de ter sido construída numa zona que obrigou a pensar um enquadramento paisagístico tão adequado quanto possível tendo resultado num projeto em que a ETAR ficou toda coberta, e no topo dos edifícios foi instalada uma cobertura verde com uma área de aproximadamente dois hectares. Essa cobertura de vegetação tem diversas finalidades, sendo a mais visível a redução do impacte paisagístico devido ao facto de a ETAR se localizar no meio da cidade, junto a um Parque Natural, tendo inclusivamente esta infraestrutura (Ampliação e cobertura da ETAR de Alcântara) recebido prémio Valmor e Municipal de Arquitetura 2013-2016. Uma ETAR tem normalmente construção em betão, determinada mais acentuadamente pela funcionalidade e não tanto pela estética, existindo a quebra deste paradigma quando a ETAR de Alcântara foi projetada. Para além do impacte paisagístico, o telhado verde permite um bom isolamento acústico, diminui a área impermeabilizada às águas pluviais contribuindo para uma redução das cheias. Para além disso, esta infraestrutura contribui para a redução do efeito estufa, pois, os raios solares são absorvidos pelas plantas, que teriam sido refletidos e consequentemente aquecido a atmosfera, bem como é sintetizado o dióxido de carbono atmosférico, através da fotossíntese, que é um gás que promove o aquecimento global (AdP, 2019a).

Quando a ETAR entrou em funcionamento, apenas contemplava o tratamento primário. O tratamento secundário foi incluído no período de 2003 a 2009 e o tratamento terciário só ficou operacional a partir desse último ano (Fonte, 2017).

O esquema de tratamento da ETAR de Alcântara encontra-se representado na Figura 3.4.

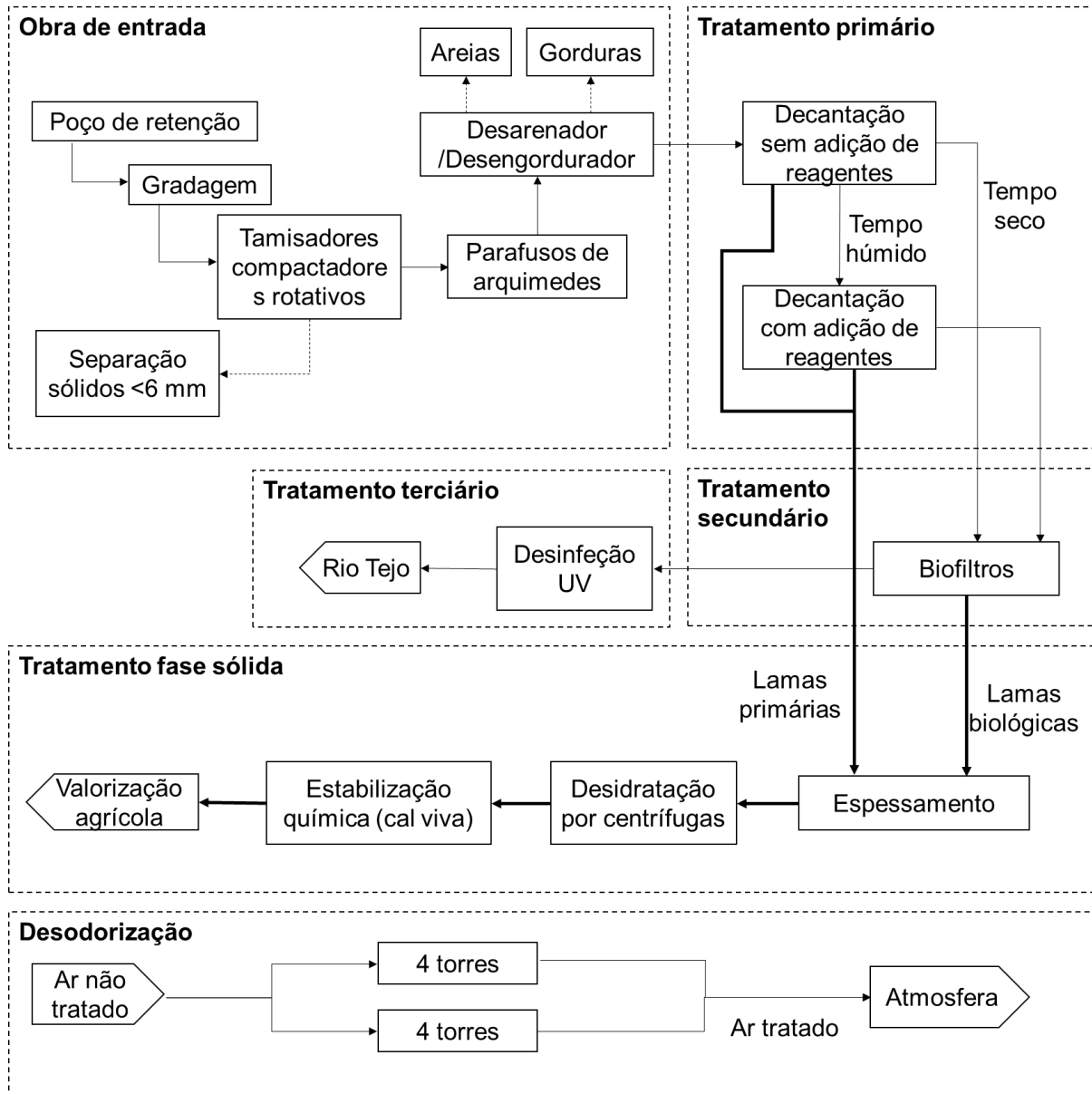


Figura 3.4 – Esquema de tratamento da ETAR de Alcântara (SIMTEJO, 2011).

O caudal máximo afluyente à instalação é de $6,6\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, dimensionado para o tempo húmido. A AR chega à ETAR e é conduzida para o poço de retenção situado na obra de entrada. É sujeita a uma etapa de gradagem e tamisação com tamisadores compactadores rotativos de modo a retirar os sólidos de dimensões superiores a 6 mm. A AR é elevada através de parafusos de Arquimedes para

os desarenadores/desengorduradores com o objetivo de separar as areias e gorduras presentes (SIMTEJO, 2011).

O tratamento primário possui dois tipos de decantação que funcionam separadamente conforme o caudal que afluí à ETAR. Em tempo seco, para caudais até $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ apenas funcionam os decantadores/espessadores *multiflo*® sem a adição de reagentes. Em tempo húmido, os decantadores/espessadores *multiflo*® continuam em funcionamento, sendo os caudais excedentários tratados com tecnologia *actiflo*®. Esta tecnologia requer a adição de micro-areia para a formação de flocos de alta densidade o que permite que a decantação ocorra com uma elevada carga hidráulica, da ordem de $130 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. O tratamento secundário é realizado em 15 biofiltros, cujo meio filtrante é constituído por esferas de polistireno com 3,5 mm. Neste processo são removidos grande parte dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica através da ação biológica dos microrganismos. O efluente do tratamento biológico é submetido a uma etapa de desinfeção com raios UV de forma a reduzir os microrganismos patogénicos para que a descarga esteja em conformidade com a legislação relativa aos limites de emissão. As lamas que resultam do tratamento primário e secundário são encaminhadas para a etapa de espessamento, posteriormente para a desidratação através de centrífugas e por fim têm ainda uma estabilização química com a adição de cal viva. As lamas já estabilizadas são encaminhadas para o seu destino final, a valorização agrícola (SIMTEJO, 2011).

O ar contaminado proveniente da ETAR é tratado através de duas linhas em paralelo com quatro torres de lavagem química colocadas em série. O ar lavado e livre de odores é lançado para a atmosfera (SIMTEJO, 2011).

3.1.3. ETAR de Chelas

A ETAR de Chelas encontra-se junto da Estrada de Chelas, na freguesia de Marvila, em Lisboa, cuja vista aérea se observa na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Vista aérea da ETAR de Chelas (Google maps: acedido em 29/8/2019).

A ETAR de Chelas foi dimensionada para servir uma população de 210 698 e.p., recebendo a AR do município de Lisboa, correspondendo a um caudal médio diário de $52\,500\text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ que é descarregado no rio Tejo (ATA, 2019).

O esquema de tratamento encontra-se representado na Figura 3.6.

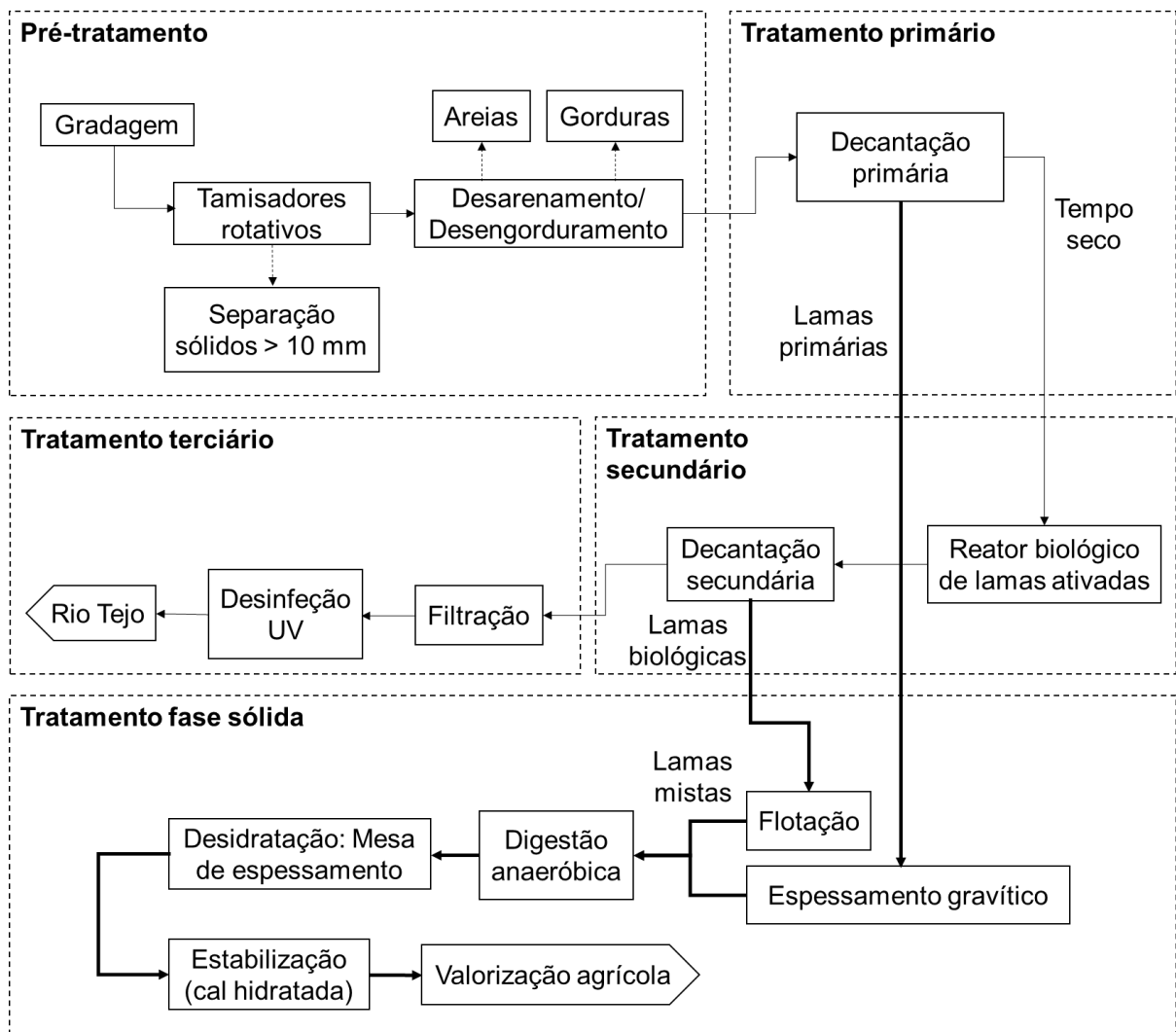


Figura 3.6 – Esquema de tratamento da ETAR de Chelas (Ribeiro, 2018).

O pré-tratamento inicia-se com a entrada gravítica ou por bombagem da AR na bacia de entrada . O efluente passa pela gradagem onde se removem os materiais mais grosseiros, sendo encaminhado posteriormente para a tamisação onde ocorre a separação do material superior a 10 mm de diâmetro. De seguida, nos desarenadores/desengorduradores, são removidas as areias e as gorduras (Ribeiro, 2018).

O tratamento primário consiste na decantação do efluente, em decantadores retangulares lamelares com ponte raspadora, separando as lamas primárias do clarificado que segue posteriormente para o tratamento secundário (Ribeiro, 2018).

No tratamento secundário há remoção de nutrientes através de processos biológicos aeróbios e anaeróbios. No compartimento anóxico do reator biológico ocorre degradação da matéria orgânica e a desnitrificação na ausência de oxigénio molecular. De seguida, o efluente é encaminhado para o compartimento aeróbio, com arejamento por injeção de ar difuso onde ocorre a oxidação da matéria

orgânica. O efluente é encaminhado para a decantação secundária, que ocorre nos decantadores secundários equipados com ponte raspadora e as lamas são extraídas com tubos de sucção hidrostática (Ribeiro, 2018).

3.2. Plano experimental

Para cumprir os objetivos das ETAR alvo, foi estabelecido uma metodologia por fases que se apresenta na Figura 3.7 e selecionados os parâmetros a serem determinados relativamente à água residual recolhida nas ETAR e a AR resultante da aplicação do ferrato.

Como objetivo dos ensaios a realizar para além da eficácia e eficiência do ferrato como desinfetante, existia ainda o objetivo de encontrar a dose e o tempo de contacto que pudessem garantir a eficiência pretendida. O impacto da adição de ferrato seria avaliado por uma série de parâmetros como pH, CQO, turvação, azoto kjeldahl, ST, SST, CT e CF antes e após a sua utilização na AR. De forma complementar para a concretização do objetivo foi também avaliada a concentração residual do reagente no final da desinfeção, bem como a toxicidade do mesmo por realização de bioensaios, nomeadamente com a *D. magna*.

A Figura 3.7 resume as análises e procedimentos efetuados na fase experimental.

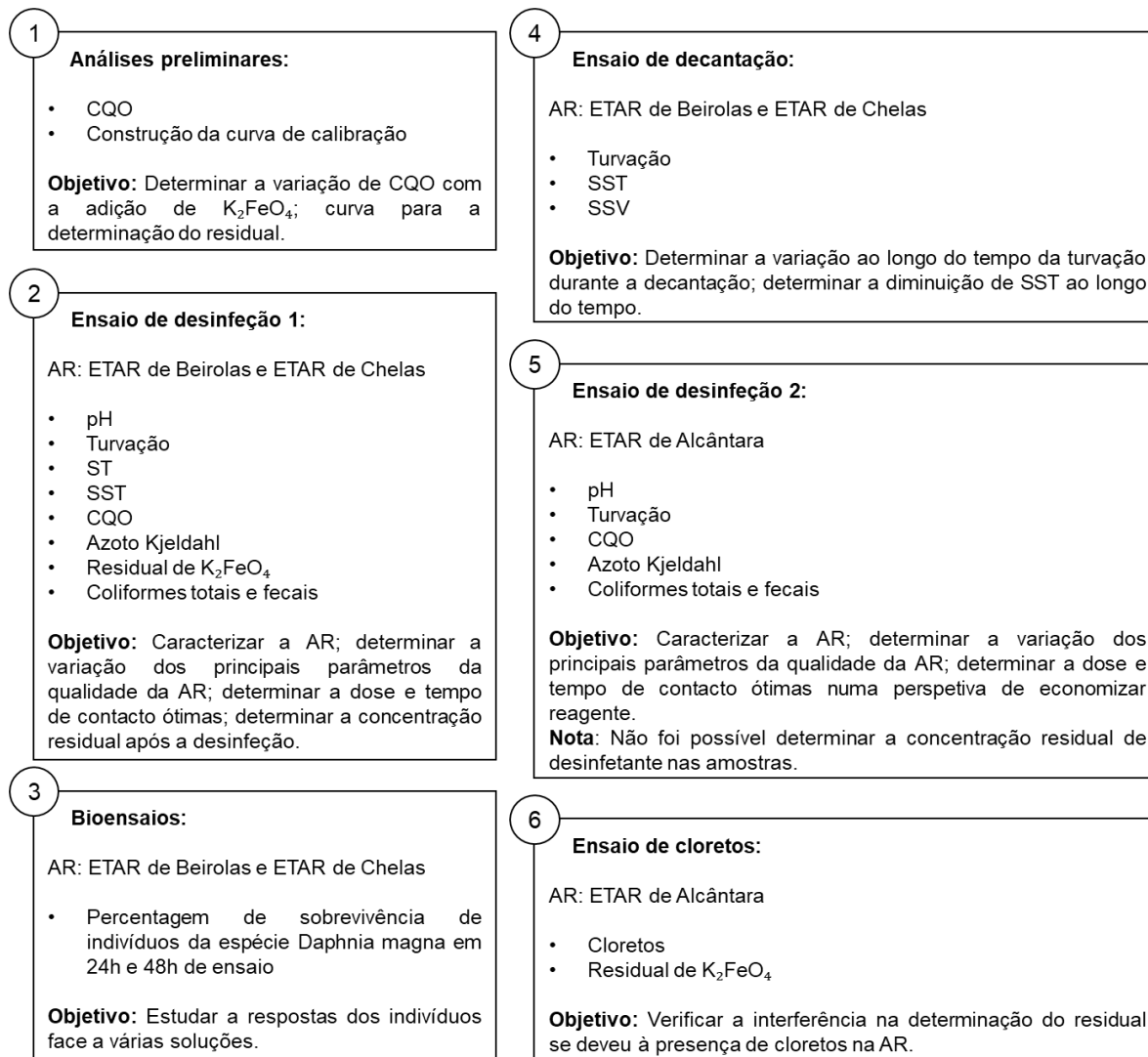


Figura 3.7 – Fases dos ensaios experimentais.

Como se observa pela Figura 3.7 o plano experimental está dividido em seis fases conforme a natureza dos ensaios a realizar. A primeira fase diz respeito a ensaios com o ferrato(VI) de potássio antes da recolha de amostras de AR. A segunda, terceira e quarta fase dizem respeito aos ensaios de desinfecção, de ecotoxicidade e de decantação com AR proveniente de Beirolas e de Chelas. A quinta e sexta fases correspondem aos ensaios de desinfecção e de cloretos com AR recolhida na ETAR de Alcântara.

3.3. Métodos

3.3.1. pH

A determinação do pH é relevante pois existem limites para a sua descarga, logo é desejável que o desinfetante não interfira de forma que possa levar ao seu incumprimento.

Esta determinação justifica-se também porque o pH afeta a eficácia do ferrato(VI).

I) Material e equipamento

- ◆ Agitador magnético
- ◆ Gobelés
- ◆ Placa de agitação
- ◆ Equipamento de leitura do pH: WTW inoLab 735 pH/Ion Meter

II) Procedimento experimental

1. Colocou-se a amostra no gobelé com o agitador magnético no fundo;
2. Colocou-se o gobelé sobre a placa de agitação e ligou-se a agitação de maneira a garantir a mistura sem grande turbulência;
3. Colocou-se o eletrodo dentro do líquido sem tocar no agitador magnético;
4. Esperou-se até que o valor estabilizasse e efetuou-se a leitura do pH e da temperatura.

3.3.2. Turvação

A turvação é um parâmetro físico que se utiliza para medir a transparência da água. A sua determinação e controlo é indispensável no tratamento de água pois este parâmetro é um indicador da presença de partículas que podem interferir na filtração, levando à colmatando os filtros. Quando se efetua a desinfecção da água, a turvação pode interferir neste processo, evitando que o desinfetante atue como esperado, nos microrganismos (Metcalf & Eddy, 2014; Qasim e Zhu, 2018).

I) Material e equipamento

- ◆ Gobelés
- ◆ Equipamento de leitura da turvação: HI-93703 Portable Turbidity Meter

II) Procedimento experimental

1. Colocou-se a amostra no gobelé;
2. Retirou-se a célula de leitura lavando o seu interior com algum volume de amostra;
3. Encheu-se a célula com a amostra e limpou-se o exterior para eliminar resíduos do manuseamento;
4. Colocou-se a célula no aparelho e efetuou-se a leitura.

3.3.3. ST, SST e SSV

Os sólidos totais (ST) são o resíduo que uma amostra de água possui depois de ser submetida a evaporação a uma temperatura de 103 a 105 ° C, enquanto que os SST são o resíduo após a amostra ter passado por uma membrana de fibra de vidro (com uma porosidade de cerca de 1,58 µm) e ter sido submetida igualmente à evaporação a uma temperatura de 103 a 105 ° C. Os sólidos suspensos voláteis (SSV) são a diferença entre o peso dos SST e o peso após a mesma amostra ser submetida a uma temperatura de 550 ° C, de modo a que haja volatilização dos compostos voláteis (Metcalf & Eddy, 2014).

O parâmetro SST tem limites legais estabelecidos para a descarga, pelo que é necessário determinar se o desinfetante não provoca o seu aumento (Metcalf & Eddy, 2014).

Os SST dificultam o processo de desinfecção, levando a uma desinfecção menos eficaz, principalmente quando utilizada a radiação UV (Qasim e Zhu, 2018).

I) Princípio do método

A obtenção de ST é feita através da secagem, até peso constante, de uma amostra. Para obter SST a secagem é efetuada posteriormente à filtração, sendo obtidos SSV com a ignição a temperaturas mais elevadas da amostra de SST, de forma a que os compostos voláteis sejam libertados (APHA, 2005).

O efluente necessita de ser homogeneizado antes da recolha da amostra para a determinação dos ST e dos SST. Por vezes, pode ocorrer obstrução do material filtrante pelos SST, o que impede que a filtração se dê corretamente. Neste caso, poderá ser necessário diminuir o volume de amostra e/ou trocar o filtro por outro de porosidade maior (APHA, 2005).

A exclusão de partículas flutuantes ou aglomerados de material não homogéneo submersos é necessária, visto que não se enquadram nem representam o parâmetro dos ST e SST. O limite de ST e SST deve ser de 200 mg, devido à possibilidade de haver formação de um aglomerado que impeça a evaporação da água corretamente. A amostra não pode conter óleos e gorduras, pois estes

distorcem os resultados tanto de ST como de SST, sendo necessário dispersar esta matéria antes de fazer a recolha (APHA, 2005).

Como os SSV são obtidos através da ignição dos SST a 550 ° C, as suas interferências são idênticas às dos SST, com o acréscimo da possibilidade de ocorrer perda de matéria volátil durante a secagem dos SST que não é contabilizada nos SSV (APHA, 2005).

II) Material e equipamento

- ◆ Pipetas volumétricas de 50 mL
- ◆ Cápsulas de porcelanas
- ◆ Membrana de microfibra de vidro
- ◆ Pinça
- ◆ Kitasato
- ◆ Balança analítica
- ◆ Sistema de filtragem a vácuo
- ◆ Estufa: *Lab Companion Oven*
- ◆ Forno mufla
- ◆ Exsicador

III) Procedimento experimental

1. Ligou-se a estufa a uma temperatura entre 103 e 105 ° C;
2. Prepararam-se e pesaram-se cápsulas de porcelana, com membranas de microfibra de vidro para a determinação dos SST e SSV e outras, sem filtro, para a determinação dos ST;
3. Transferiu-se um determinado volume de amostra para as cápsulas sem membrana, levando-as a evaporar em banho maria para a determinação dos ST;
4. Filtrou-se um determinado volume de amostra no aparelho de filtração a vácuo sobre membranas de microfibra, colocando-as cuidadosamente nas cápsulas respetivas para a determinação dos SST e SSV;
5. Colocaram-se todas as cápsulas na estufa durante 2 h;
6. Retiraram-se as cápsulas para o exsicador deixando-as arrefecer;
7. Pesaram-se as cápsulas em balança analítica e repetiu-se o processo até peso constante para obter SST das cápsulas com membrana e ST das cápsulas sem membrana;
8. Colocaram-se as cápsulas com a membrana e SST secos na mufla a 550 ° C durante 1 h;
9. Retiraram-se as cápsulas para o exsicador deixando-as arrefecer;
10. Pesaram-se as cápsulas em balança analítica até peso constante para obter os SSV.

IV) Cálculos

Os ST para cada amostra que foi sujeita a este método é dada pela equação.

$$ST(\text{mg.L}^{-1}) = \frac{P - T}{V (\text{mL})} \times 10^6 \quad (3.1)$$

Em que:

V – volume da amostra (mL)

T – Peso da cápsula de porcelana (g)

P – Peso da cápsula + ST (g)

Os SST para cada amostra que foi sujeita a este método é dada pela equação.

$$STT(\text{mg.L}^{-1}) = \frac{P' - T'}{V (\text{mL})} \times 10^6 \quad (3.2)$$

Em que:

V – volume da amostra (mL)

T' – Peso da cápsula de porcelana + membrana (g)

P' – Peso da cápsula + membrana + SST (g)

Os SSV para cada amostra que foi sujeita a este método é dada pela equação.

$$STV(\text{mg.L}^{-1}) = \frac{P' - P''}{V (\text{mL})} \times 10^6 \quad (3.3)$$

Em que:

V – volume da amostra (mL)

P' – Peso da cápsula + membrana + SST (g)

P'' – Peso da cápsula + membrana + SSNV (g)

3.3.4. Carência química de oxigênio

A CQO é um parâmetro que traduz a quantidade de oxidante que reage com a amostra em condições controladas de ensaio, sendo utilizado para quantificar a contaminação com matéria oxidável em AR (APHA, 2005).

O oxidante utilizado no método é o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) que é reduzido ao ião crômio (Cr^{3+}) durante o ensaio. Ambas as frações orgânica e inorgânica são oxidadas, não se conseguindo

quantificar separadamente cada uma delas, apesar de normalmente, a fração predominante ser a orgânica (APHA, 2005).

A importância da determinação deste parâmetro assenta no facto de ser limitado legalmente na descarga de AR. Por esta razão é imprescindível que o desinfetante não provoque o aumento de CQO significativamente correndo o risco de levar a incumprimento.

Desejavelmente os valores de CQO não devem ser muito elevados na AR antes da desinfecção, pois o ferrato(VI) deve atuar sobre os microrganismos preferencialmente e não oxidar outros compostos que estejam presentes na água.

I) Princípio do método

Para a determinação deste parâmetro foi utilizado o método 5220 C. Refluxo fechado. A amostra necessita de ser levada à ebulição numa mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e um volume conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em excesso. Após a digestão efetua-se uma titulação do excesso de $K_2Cr_2O_7$ que não foi reduzido com sulfato de ferro e amónio ($Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.6H_2O$) (APHA, 2005).

É possível determinar valores de CQO que variam entre $40\text{ mgO}_2.L^{-1}$ e $400\text{ mgO}_2.L^{-1}$, sendo necessário diluir as amostras no caso de se suspeitar que o limite vá ser ultrapassado. Para valores abaixo do limite tem de ser efetuada uma digestão com maior volume de amostra e utilizado um titulante com menor concentração (APHA, 2005).

II) Material e equipamento

- ◆ Pipetas volumétricas de 10 mL e 5 mL
- ◆ Balões de Erlenmeyer com 200 mL
- ◆ Bureta de precisão com 25 mL
- ◆ Suporte universal
- ◆ Agitador magnético
- ◆ Aparelho de refluxo: consiste num tubo com gargalo esmerilado ligado a um tubo de condensação com um condensador de refluxo
- ◆ Reguladores de ebulição
- ◆ Aparelho de digestão

III) Reagentes

- ◆ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 4 mol.L^{-1}
- ◆ Ácido sulfúrico – sulfato de prata

- ◆ Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$
- ◆ Sulfato de ferro (II) e amónio ($Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$) a $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$
- ◆ Ferroína (solução indicadora)

IV) Procedimento experimental

1. Ligou-se o aparelho de digestão cerca de 30 minutos antes da sua utilização;
2. Colocaram-se esferas de vidro em todos os tubos do aparelho de refluxo;
3. Transferiu-se um volume de amostra de 10 mL para cada um dos tubos (em duplicado);
4. Transferiu-se um volume de água destilada para dois dos tubos (ensaio em branco);
5. Adicionou-se a todos os tubos 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ agitando cuidadosamente a mistura;
6. Adicionou-se, igualmente a todos os tubos, 15 mL de ácido sulfúrico – sulfato de prata ligando-se imediatamente os tubos de condensação;
7. Colocaram-se os aparelhos de refluxo no aparelho de digestão a 150° C durante 120 minutos;
8. Retiraram-se os aparelhos de refluxo colocando-os a arrefecer em água fria;
9. Para a preparação do título foi adicionado a um balão de Erlenmeyer 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ e 100 mL de H_2SO_4 ;
10. Lavou-se o conteúdo e as paredes dos aparelhos de refluxo para balões de Erlenmeyer com água destilada;
11. Adicionaram-se algumas gotas de ferroína a cada balão;
12. Titularam-se todos os balões com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio registando-se o volume gasto em cada titulação.

V) Cálculos

A CQO para cada amostra sujeita a este método é dada pela equação.

$$CQO \text{ (mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{)} = \frac{8000 \times \frac{2,4}{V_t} \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (3.4)$$

Em que:

V_t – volume do titulante gasto no ensaio do título (mL)

V_0 – volume da toma para ensaio (mL)

V_1 – volume do titulante gasto no ensaio branco (mL)

V_2 – volume do titulante gasto no ensaio da amostra (mL)

3.3.5. Azoto kjeldahl

O método para a determinação do azoto kjeldahl determina em conjunto o azoto orgânico e o amoniacal. Apenas o azoto amoniacal, dos dois compostos, possui limite de descarga, por isso é

relevante que o desinfetante não provoque o aumento do azoto kjeldahl, pois pode levar ao incumprimento desse parâmetro (Qasim, 2017).

O azoto orgânico encontra-se em formas complexas ligadas a proteínas e aminoácidos. Pode ser encontrado dissolvido ou na forma particulada. Os microrganismos convertem esta forma de azoto na forma amoniacal. A presença de azoto orgânico em águas naturais indica poluição recente de descargas de AR (Qasim, 2017).

O azoto amoniacal, dependendo do pH, pode ser encontrado na forma gasosa (NH_3) ou em ião (NH_4). O azoto amoniacal é tóxico para os organismos aquáticos, sendo que quando ocorre no meio recetor em elevadas concentrações indica decomposição ativa (Qasim, 2017).

I) Princípio do método

A base deste método é a mineralização que ocorre nos compostos orgânicos, com formação de sulfato de amónio, sendo o azoto amoniacal formado posteriormente a esse composto. Esta mineralização ocorre com a adição de ácido sulfúrico concentrado, a temperaturas elevadas, na presença de sulfato de potássio também a uma concentração elevada e da mistura catalítica. O azoto amoniacal é libertado com a adição de uma base forte e de uma posterior destilação. O destilado é recolhido numa solução de ácido bórico com indicador e titulado com um titulante ácido.

Este método permite a determinação do azoto no seu estado trivalente negativo, ou seja, a junção do azoto orgânico e amoniacal. É aplicável a amostras de águas naturais, águas potáveis e AR. Pode ser determinado no máximo um teor de 10 mg de azoto kjeldahl, que numa toma de ensaio de 10 mL corresponde a uma concentração de 1000 mg.L^{-1} . O seu limite de deteção numa toma de ensaio de 100 mL é de 1 mg.L^{-1} .

II) Material e equipamento

- ◆ Pipetas de 50 mL
- ◆ Balões de Erlenmeyer de 500 mL
- ◆ Pipetas
- ◆ Bureta
- ◆ Tubos de digestão
- ◆ Suporte universal
- ◆ Placa de agitação
- ◆ Agitador magnético
- ◆ Reguladores de ebulição
- ◆ Aparelho de digestão com controlo de temperatura
- ◆ Aparelho de destilação

III) Reagentes

- ◆ Água isenta de amónia
- ◆ Ácido sulfúrico - "pro-analyse", $\rho = 1,84 \text{ g.mL}^{-1}$
- ◆ Mistura catalisadora
- ◆ Ácido clorídrico - "pro-analyse", $\rho = 1,18 \text{ g.mL}^{-1}$
- ◆ Ácido clorídrico, solução titulada 0,02 N
- ◆ Hidróxido de sódio - 500 g.L^{-1}
- ◆ Solução de ácido bórico/indicador

IV) Procedimento experimental

1. Efetuou-se a toma de ensaio de 50 mL para um tubo de digestão com alguns reguladores de ebulição;
2. Adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 g de mistura catalisadora;
3. Colocaram-se os tubos no digestor levando-os rapidamente à ebulição até que ocorresse redução de volume e libertação de fumos brancos;
4. A temperatura da digestão foi controlada de modo a que o refluxo da mistura ácida não ultrapassasse o meio do tubo de digestão;
5. Após os fumos brancos cessarem e o mineralizado ter-se tornado incolor ou apenas ligeiramente acastanhado a digestão foi prolongada mais 60 minutos;
6. Depois da digestão foram colocados os tubos a arrefecer;
7. Preparam-se balões de Erlenmeyer com 50 mL de solução de ácido bórico/indicador;
8. Adicionou-se um volume de água destilada ao tubo de digestão, colocando-o de seguida no aparelho de destilação;
9. O balão de Erlenmeyer foi colocado na saída do destilado, com o tubo mergulhado dentro dele;
10. Efetuou-se a destilação para cada tubo sempre para um novo balão com a adição de 50 mL de NaOH (doseados pelo aparelho);
11. Após a conclusão da destilação titulou-se o destilado com a solução de ácido clorídrico até obter-se a viragem da cor de verde esmeralda para púrpura, registando-se o volume da titulação.

VI) Cálculos

A concentração de azoto kjeldahl é dado pela equação.

$$\text{Azoto kjeldahl (mgN.L}^{-1}\text{)} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14,01 \times 1000 \quad (3.5)$$

Em que:

V_0 – volume da amostra (mL)

V_1 – volume da solução titulante na titulação da amostra (mL)

V_2 – volume da solução titulante na titulação do ensaio em branco (mL)

c – concentração da solução de ácido clorídrico utilizada como titulante (g.mol^{-1})

14,01 = massa atómica relativa do azoto

3.3.6. Residual de ferrato(VI)

O método selecionado para a determinação do residual de ferrato(VI) de potássio foi o espectrofotométrico, pois implicou menos reagentes e a não utilização de reagentes com metais pesados que são tóxicos, podendo ser efetuado com material já existente no laboratório (espectrofotómetro). A leitura espectral do ferrato(VI) pode ser feita diretamente, a 510 nm, mas varia significativamente com o pH a que a amostra se encontra, não sendo tão precisa. Para além disso o ferrato(VI) decompõe-se rapidamente, originando a precipitação de hidróxidos de ferro, o que causa um erro significativo na leitura (Lee *et al.*, 2005).

1) Princípio do método

O método para a determinação de ferrato(VI) a baixas concentrações é baseado na reação entre este composto iónico e o 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolona-6-ácido sulfónico) (ABTS) que origina um radical estável, $\text{ABTS}^{\bullet+}$, com uma coloração verde que pode ser lida no espectrofotómetro a 415 nm (Lee *et al.*, 2005).

A coloração verde é atingida quase instantaneamente após a adição de ABTS, e permanece estável durante bastante tempo com a adição também, de uma solução tampão de acetato. Este método é válido apenas para concentrações abaixo de 35 μM em Fe (7 mg.L^{-1} em K_2FeO_4), logo foi necessário diluir a amostra a analisar para que não houvesse possibilidade de ultrapassar este valor (Lee *et al.*, 2005).

II) Material e equipamento

- ◆ Balão volumétrico de 1 L
- ◆ Balão volumétrico de 200 mL
- ◆ Balão volumétrico de 50 mL
- ◆ Balões volumétricos de 25 mL
- ◆ Pipetas volumétricas de 3 mL
- ◆ Pipeta volumétrica de 5 mL
- ◆ Pipeta graduada de 50 mL
- ◆ Gobelés
- ◆ Espátulas
- ◆ Balança analítica
- ◆ Espectrofotômetro: *Pharmacia LKB Ultrospec Plus Spectrophotometer*

III) Reagentes

- ◆ Solução de ferrato(VI) de potássio – preparada com 12,7 mg de ferrato(VI) de potássio no estado sólido num volume de 200 mL perfeito com água destilada, com uma concentração de 19 mg.L^{-1} de ferrato(VI) de potássio
- ◆ Solução stock de ABTS - preparada com uma concentração de 1 g.L^{-1} de ABTS sólido num volume de água destilada
- ◆ Solução tampão de acetato – preparada num volume de 1 L com 34,3 mL de CH_3COOH , 26,7 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 6.9 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, perfeita com água destilada

IV) Procedimento para a construção da curva de calibração

1. Preparou-se uma solução conhecida de ferrato(VI) de potássio a 19 mg.L^{-1} em Fe;
2. Em 5 balões volumétricos de 25 mL pipetaram-se volumes da solução de ferrato(VI) de potássio por forma a obter concentrações em ferrato(VI) de potássio padrão nos balões;
3. A cada balão foi adicionado 5 mL de solução tampão de acetato;
4. Por fim, juntou-se 1 mL de solução de ABTS e perpez-se com água destilada;
5. Agitou-se até haver revelação de cor (quase instantânea);
6. Efetuaram-se as leituras no espectrofotômetro a 415 nm;
7. Construiu-se a curva de calibração.

Este método foi efetuado duas vezes, devido à diferença de concentração entre os ensaios de desinfeção das diferentes AR.

V) Procedimento para a determinação do residual

1. Colocou-se um volume de amostra no balão volumétrico de 25 mL;
2. Juntaram-se 5 mL da solução tampão de acetato ao mesmo balão volumétrico;
3. Por fim, colocou-se 1 mL da solução de ABTS e perpez-se com água destilada;
4. Agitou-se até haver revelação de cor (quase instantânea);
5. Efetuaram-se as leituras no espectrofotômetro a 415 nm;
6. Calculou-se a concentração do residual de ferrato(VI) utilizando a equação da reta da curva de calibração e tendo em consideração a diluição da amostra no balão de 25 mL.

3.3.7. Ião cloreto

Os cloretos presentes na AR provêm de atividades humanas, económicas e de intrusões salinas que penetram na rede de esgotos. O teor de cloretos também pode aumentar no efluente descarregado pela ETAR se for adicionado cloreto de ferro (FeCl_3) para que ocorra coagulação na decantação assistida (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

I) Princípio do método

Na presença de uma solução neutra a ligeiramente alcalina o cromato de potássio indica o ponto final da titulação dos cloretos com nitrato de prata. Inicialmente forma-se o cloreto de prata e posteriormente o cromato de prata que tem uma cor avermelhada.

A determinação necessita de ser efetuada de imediato, a amostra sofre decaimento ao longo do tempo com a exposição solar e agitação.

II) Material e equipamento

- ◆ Balões de Erlenmeyer de 250 mL
- ◆ Bureta volumétrica de 50 mL
- ◆ Pipeta de 1 mL
- ◆ Pipetas de 100 mL
- ◆ Suporte universal
- ◆ Agitador magnético

III) Reagentes

- ◆ Solução indicadora de cromato de potássio
- ◆ Solução de nitrato de prata (0,0141 M)

IV) Procedimento experimental

1. Encheu-se a bureta com a solução titulante de nitrato de prata;
2. Efetuou-se uma toma de amostra de 25 mL;
3. Como o pH da amostra se encontrava entre 7 e 10 não foi necessário ajustá-lo, tendo-se adicionado seguidamente 1 mL da solução indicadora de cromato de potássio;
4. Ligou-se o agitador magnético;
5. Titulou-se a mistura com a solução de nitrato de prata até atingir uma coloração amarelo-rosada, registando-se o volume utilizado na titulação.

V) Cálculos

A concentração de cloretos na amostra é dada pela equação seguinte.

$$\text{Cloreto (mgCl} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{V_1 - V_b}{V_a} \times c \times 35,45 \times 1000 \quad (3.6)$$

Em que:

V_1 – volume da solução titulante na titulação da amostra (mL)

V_b – volume da solução titulante na titulação do ensaio em branco (mL)

c – concentração da solução titulante (N)

V_a – volume de amostra (mL)

3.3.8. Análises microbiológicas

Foram efetuadas as seguintes análises microbiológicas às amostras:

- Pesquisa e quantificação de bactérias coliformes totais com o método do número mais provável (Colilert) de acordo com a norma ISO 9308-2:2012;
- Pesquisa e quantificação de bactérias coliformes fecais com o método do número mais provável (Colilert) de acordo com o método PI.LM.07 Edição C.

I) Determinação das análises

Estas determinações não foram realizadas no Laboratório 245 do Edifício Departamental da FCT-UNL, mas sim no Laboratório de Microbiologia da Labiagro.por questões temporais.

O Laboratório de Microbiologia da Labiagro é, desde 2003 um laboratório acreditado pelo IPAC (Certificado N° L0298-1), segundo o referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025, sendo também

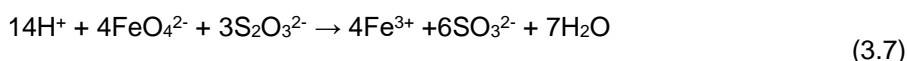
reconhecido pela Direção Geral de Alimentação e Veterinária e pela Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.

A empresa forneceu frascos de plástico esterilizados com um volume de 500 mL com adição de 12 mg de tiosulfato de sódio. Encheram-se os frascos logo após os ensaios de desinfecção estarem concluídos e acondicionaram-se todos para que fossem recolhidos cerca de 1h a 1,5h pela mesma empresa.

II) Cálculos para a determinação do tiosulfato de sódio

O tiosulfato de sódio é um reagente que inibe a reação do ferrato(VI) sobre os microrganismos, para que se possam determinar os CT e CF com o tempo de atuação testado.

O ião tiosulfato reage com o ferrato(VI) como se indica na equação seguinte.



(Read *et al.*, 2001)

A concentração máxima testada de ferrato(VI) de potássio foi de 10 mg.L⁻¹ em Fe. Esta concentração equivale a 21,5 mg.L⁻¹ em FeO₄²⁻. Se 4 moles de FeO₄²⁻ reagem com 3 mol de S₂O₃²⁻ então 479,4 g de FeO₄²⁻ reagem com 336,42 g de S₂O₃²⁻. A solução de concentração 21,5 mg.L⁻¹ e de 500 mL de volume possui uma massa de FeO₄²⁻ de 10,7 mg, querendo dizer que é necessário 7,5 mg de S₂O₃²⁻ o que equivale a 10,6 mg de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃).

Assim, se demonstra que a massa de tiosulfato de sódio presente no frasco necessita de ser superior a 10,6 mg para que haja reagente suficiente para inibir a reação do ferrato(VI). Como não era possível confirmar a concentração residual de ferrato(VI) que se mantinha após a reação antes da determinação, optou-se por assumir que essa concentração seria a máxima doseada.

3.4. Fase 1 - Análises preliminares

As análises preliminares forneceram informação para despistar problemas e interferências nos métodos que iam ser utilizados nos ensaios de desinfecção, determinação do residual e verificar quais as alterações que o ferrato(VI) de potássio introduzia no efluente.

3.4.1. Influência da CQO

Procurou-se, inicialmente, explorar a possibilidade do ferrato(VI) de potássio interferir com a CQO da amostra em condições de desinfecção, através de testes feitos com uma solução de hidrogenoftalato de potássio (HPK) e AR da ETAR de Fernão Ferro.

I) Reagentes

- ◆ Solução de HPK – com uma concentração de 425 mg.L^{-1} . Este composto possui um valor de CQO teórico de $1,176 \text{ mgO}_2.\text{mg}^{-1}$ (APHA, 2005).
- ◆ Solução de ferrato(VI) de potássio – com uma concentração de 60 mg.L^{-1} .

II) Preparação das amostras

Preparam-se no total 16 amostras para a determinação da CQO, que diferenciavam na concentração de ferrato(VI) de potássio, na concentração de HPK e em meio de AR ou água destilada.

Preparam-se três padrões de HPK em balões volumétricos, cujo valor da CQO era de $25 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, $50 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ e um balão de AR não diluída. Para cada um dos padrões de HPK e amostra de AR foram adicionados volumes da solução de ferrato(VI) de potássio por forma a originarem duas concentrações: $1,8$ e $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe que correspondem a $6,4$ e $8,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em K_2FeO_4 , respetivamente.

No Quadro 3.1 em baixo mostram-se as diferentes concentrações de ferrato(VI) de potássio e de HPK em cada balão, bem como os volumes adicionados dos respetivos reagentes.

Quadro 3.1 – Condições dos ensaios para avaliação interferência do ferrato (VI) na CQO.

Balões	Volume do balão (mL)	Concentrações	
		HPK (mg.L ⁻¹)	K ₂ FeO ₄ (mgFe.L ⁻¹)
P0	25	0	0,0
P0	25	0	0,0
P0_6,4	25	0	6,4
P0_8,5	25	0	8,5
P25	25	25	0,0
P25_6,4	25	25	6,4
P25_8,5	25	25	8,5
P50	25	50	0,0
P50_6,4	25	50	6,4
P50_8,5	25	50	8,5
P100	25	100	0,0
P100_6,4	25	100	6,4
P100_8,5	25	100	8,5
FF_ES	25	0	0,0
FF_ES_6,4	25	0	6,4
FF_ES_8,5	25	0	8,5

Nota: FF_ES – Efluente secundário da ETAR de Fernão Ferro

Foram realizadas as determinações da CQO para cada uma das amostras.

Como os resultados não foram os esperados, tendo-se obtido valores de CQO muito desviados para os padrões aos quais não foi adicionado ferrato(VI) de potássio, repetiu-se o ensaio, com soluções de glucose, de HPK e de ferrato(VI) de potássio. Foi aumentada a concentração de CQO nos padrões de HPK, excluída a dose menor de ferrato(VI) de potássio e determinou-se uma solução de glucose com a CQO conhecida para se despistarem erros de operação e dos reagentes.

No Quadro 3.2 encontram-se as condições dos segundos ensaios para esta nova avaliação das amostras.

Quadro 3.2 – Condições dos segundos ensaios para avaliação interferência do ferrato (VI) na CQO.

Balões	Volume do balão (mL)	Concentrações	
		HPK (mg.L ⁻¹)	K ₂ FeO ₄ (mg.L ⁻¹)
P0	25	0	0,0
P0	25	0	0,0
P25	25	25	0,0
	25	25	0,0
P25_8,5	25	25	8,5
P50	25	50	0,0
	25	50	0,0
P100	25	100	0,0
	25	100	0,0
P100_8,5	25	100	8,5
P200	25	200	0,0
	25	200	0,0
P500	25	500	0,0
	25	500	0,0
Glucose	25	0	0,0

Como se observa também se fizeram duplicados dos balões com concentrações conhecidas de glucose, para despistar possíveis erros do primeiro ensaio.

Efetuaram-se as determinações de CQO para todas as amostras.

3.4.2. Preservação de amostras de CQO

Foi necessário determinar a existência de variações nos resultados obtidos de CQO de uma mesma amostra, sujeita a que o procedimento de CQO fosse apenas efetuado no dia seguinte. A logística do ensaio de desinfecção dependia desta determinação, pois a possibilidade da conservação das amostras era crucial, dado o tempo disponível para todos os outros procedimentos associados ao ensaio de desinfecção.

I) Reagentes

- ◆ Solução de HPK – com uma concentração de 425 mg.L^{-1} . Este composto possui um valor de CQO teórico de $1,176 \text{ mgO}_2.\text{mg}^{-1}$ (APHA, 2005).
- ◆ Solução de Glucose – com uma concentração de 200 mg.L^{-1} . A CQO teórica da solução é de $214 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$.
- ◆ Solução de ferrato(VI) de potássio – com uma concentração de 60 mg.L^{-1} .

II) Preparação das amostras

1. Preparou-se um balão com uma concentração de 100 mg.L^{-1} de glucose e $6,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de K_2FeO_4 ;
2. Retiraram-se duas amostras para a determinação da CQO no próprio dia;
3. Retiraram-se outras duas amostras para a determinação no dia seguinte e adicionaram-se algumas gotas de ácido sulfúrico;
4. Retiraram-se as duas últimas amostras também para a determinação no dia seguinte, mas sem a adição de ácido;
5. Efetuaram-se as determinações de CQO respetivas.

3.5. Fase 2 - Ensaio de desinfecção com AR das ETAR de Beirolas e de Chelas

O ensaio de *jar-test* é aplicado quando se pretende determinar as condições ótimas para uma dada reação, cujas variáveis são o tempo, a concentração e as condições de mistura. Neste caso, as condições de mistura não variam, tendo sido ensaiados diferentes tempo de contacto e concentrações de ferrato(VI) de potássio.

3.5.1. Justificação das condições de ensaio

Foram testados dois tempos de contacto e duas concentrações para a AR após o tratamento secundário da ETAR de Beirolas e da ETAR de Chelas. A escolha dos valores destes parâmetros foi baseada em estudos já efetuados e foram tidas em conta as condições disponíveis para a elaboração desta dissertação.

Quanto ao tempo de contacto, testaram-se 30 minutos, pois foi este o tempo testado maioritariamente na bibliografia mais relevante (Luca *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2018) e enquadra-se na gama da desinfecção por cloro e por ozonização (Marecos do Monte *et al.*, 2016). Testou-se um outro tempo de contacto, desta vez de 15 minutos, para determinar as diferenças na redução de coliformes e alteração de outros parâmetros quando o desinfetante atua apenas em metade do tempo.

As concentrações a testar para a AR da ETAR de Beirolas e da ETAR de Chelas foram de 6 mg.L^{-1} , a mais eficaz na redução de coliformes e comumente utilizada na bibliografia (Gilbert *et al.*, 1976; Luca

et al., 2002; Jiang *et al.*, 2007; USEPA, 2007), e de 10 mg.L⁻¹, dose máxima testada na bibliografia, por Jiang *et al.*, (2007), para desinfecção de AR.

Como a AR é muito variável em termos de composição e os efluentes testados na bibliografia eram por vezes sintéticos, decidiu-se adotar uma abordagem mais conservadora nesta fase, para se obterem resultados concretos e tentar garantir que seriam visíveis as reduções de coliformes.

As doses e os tempos de contacto a testar encontram-se no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 – Concentrações e tempos de contacto testados no ensaio de desinfecção da AR das ETAR de Beirolas e de Chelas.

ID de ensaio	Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo de contacto (min)	AR
Bei_6,15	6	15	Beirolas
Bei_6,30	6	30	Beirolas
Bei_10,15	10	15	Beirolas
Bei_10,30	10	30	Beirolas
Ch_6,15	6	15	Chelas
Ch_6,30	6	30	Chelas
Ch_10,15	10	15	Chelas
Ch_10,30	10	30	Chelas

Nota-se que todas as condições de ensaio foram testadas em duplicado.

3.5.2. Procedimento

O esquema simplificado das etapas efetuadas para a AR de Beirolas e Chelas encontra-se representado na Figura 3.8.

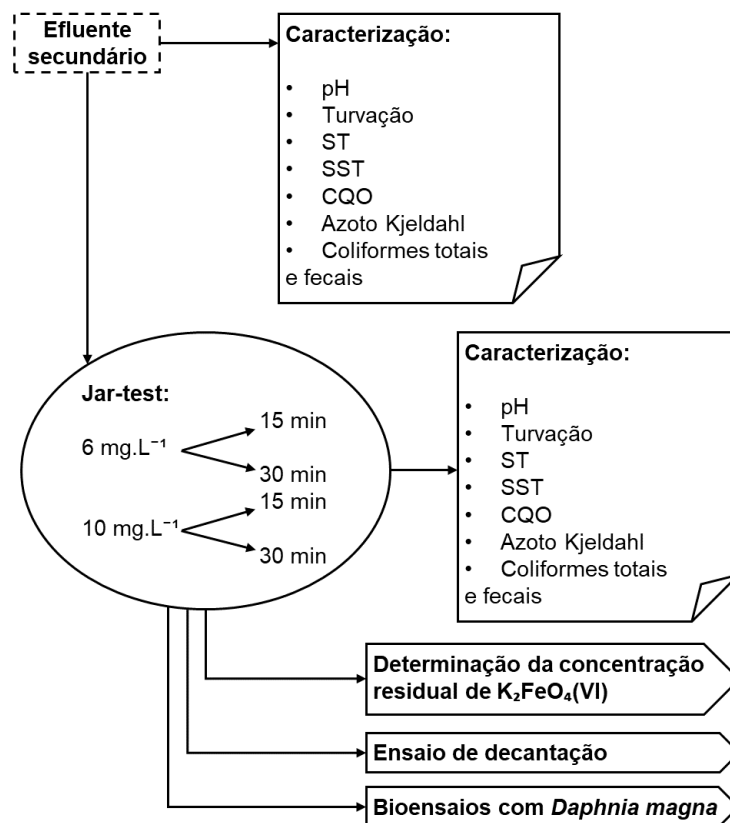


Figura 3.8 – Esquema do procedimento global para a AR das ETAR de Beirolas e de Chelas.

Para o ensaio em *jar-test* descreve-se a metodologia de uma forma mais detalhada.

I) Material e equipamento

- ◆ Pipetas volumétricas de 20 mL
- ◆ Balões volumétricos de 20 mL, 25 mL, de 1 L e de 150 mL
- ◆ Funis
- ◆ Gobelés
- ◆ Copos de 1 L
- ◆ Espátulas
- ◆ Balança analítica
- ◆ Equipamento de *jar-test*
- ◆ Espectrofotómetro

II) Reagentes

- ◆ Solução de ABTS - preparada com ABTS sólido diluído em água destilada a 1g.L^{-1}

- ◆ Solução tampão – preparada com 34,3 mL de CH₃COOH, 26,7 g de NaH₂PO₄.2H₂O e 6,9 g de Na₂HPO₄.H₂O num balão volumétrico de 1 L perfeito com água destilada.
- ◆ Soluções de ferrato(VI) de potássio conforme as concentrações a testar.

III) Procedimento experimental

1. Encheu-se cada um dos copos de *jar-test* com 1L de amostra da AR;
2. Ligaram-se as pás de rotação a 200 rpm;
3. Pipetaram-se 20 mL da solução de ferrato(VI) de potássio, de acordo com cada concentração adicionada aos copos;
4. Contabilizou-se o tempo de cada ensaio;
5. Desligaram-se as pás rotativas e recolheram-se amostras para a determinação de CQO, turvação, pH, temperatura, SST, ST, azoto kjeldahl, coliformes totais e fecais e concentração residual de ferrato(VI) de potássio.

3.6. Fase 3 - Bioensaio com a *Daphnia magna*

Para os bioensaios e tomando em consideração o que foi explanado no capítulo 2 optou-se por utilizar a *D. magna* tomando em consideração a lista de vantagens apresentadas no Quadro 2.16, e porque esta espécie é utilizada extensivamente para determinar a toxicidade de efluentes em amostras de água devido à sua sensibilidade a muitos contaminantes que têm impactes ambientais significativos (Calow, 2003). Na FCT-UNL, esta espécie também já foi utilizada com sucesso anteriormente para avaliar a toxicidade de efluentes com ou sem novas metodologias de desinfecção com ácido peracético (ex. Inácio, 2018; Serra, 2019). Por todas estas razões, esta espécie foi escolhida como organismo teste neste estudo, tomando em consideração as possíveis interferências já apontadas no capítulo 2, nomeadamente no Quadro 2.17.

O ensaio de selecionado foi de toxicidade aguda em regime estático. O ensaio de toxicidade aguda permite a obtenção de resultados mais imediatos face aos crónicos e o regime estático é mais simples de manter e exige menos volume de amostra face aos outros regimes. Este ensaio foi efetuado com recurso ao DAPHTOXKIT FTM *magna* que segue o protocolo da OECD (2004) que regula este tipo de testes com *Daphnia*. A fotografia do *kit* encontra-se na Figura 3.9.



Figura 3.9 – DAPHTOXKIT FTM magna utilizado para efetuar os testes de toxicidade.

Este *kit* utiliza *ephippia* da *D. magna* que se encontram protegidos por uma cápsula quitinosa, tal como se indica no sub-subcapítulo 2.5.3. Ao colocar estes ovos em condições de temperatura, humidade, luz e de matriz específicas, estes desenvolvem-se em três dias originando neonatais que são utilizados imediatamente para os testes de toxicidade (idade < 24h).

3.6.1. Material e equipamento para o bioensaio

Disponibilizado pelo *kit*:

- ◆ 4 frascos com soluções para a preparação da *Standard Freshwater* – 129,5 mg de NaHCO_3 , 588 mg de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 246,5 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 11,5 mg de KCl.
- ◆ 6 cápsulas de 1 mL com *ephippia* de *D. magna*
- ◆ 6 Placas de petri
- ◆ 6 placas de teste descartáveis com 6 poços de enxaguamento e 24 poços para testar as concentrações
- ◆ 6 cápsulas de espirulina
- ◆ 6 filmes de parafina com o tamanho das placas de teste
- ◆ 6 micropipetas de plástico
- ◆ Crivo pequeno com uma rede de 100 μm

Não disponibilizado pelo *kit*.

- ◆ Balão volumétrico de 2 L
- ◆ Balões volumétricos de 100 mL
- ◆ Lâmpadas
- ◆ Termômetro
- ◆ Agitador

3.6.2. Procedimento da eclosão de *ephippia*

1. Preparou-se a *standard freshwater* (água de cultura) vertendo os 4 frascos por ordem numérica num balão de 2 L e perfazendo-o com água destilada;
2. Abriu-se a cápsula de *ephippia* e verteu-se todo o seu conteúdo para o crivo;
3. Enxaguaram-se os ovos por água da torneira seguida de água de cultura de modo a retirar todos os vestígios da substância de armazenamento;
4. Transferiram-se os ovos para a placa de petri adicionando um volume de 15 mL de água de cultura;
5. Colocou-se a placa de petri a incubar com iluminação de 4180 lux e temperatura entre 20 e 25 ° C durante 72 h;
6. Passadas as 72 h e 2 h antes dos ensaios de referência e de toxicidade foi aberta a cápsula de espirulina;
7. Colocaram-se algumas gotas de água de cultura na cápsula fechando-a;
8. Utilizando o agitador, misturou-se o conteúdo da cápsula com o meio, vertendo-se a totalidade para a placa de petri;
9. Fechou-se a placa de petri, representada na Figura 3.10, colocando-a nas mesmas condições de incubação durante 2 h.



Figura 3.10 – Placa de petri contendo as dáfneas que eclodiram de *ephippia* e espirulina.

3.6.3. Procedimento do teste de referência

O teste de referência foi realizado pela Adriana Magalhães de Castro Serra no âmbito do trabalho da dissertação de mestrado dela. Este teste teve como objetivo verificar a correta execução do procedimento e a sensibilidade dos organismos.

1. Pesou-se 1 mg de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para um balão de 100 mL perfazendo-o com água destilada;
2. Transferiram-se os seguintes volumes para os balões volumétricos da solução anterior de modo a obterem-se as seguintes concentrações para o teste;

32 mL → 3,2 mg.L⁻¹

18 mL → 1,8 mg.L⁻¹

10 mL → 1,0 mg.L⁻¹

5,6 mL → 0,56 mg.L⁻¹

3,2 mL → 0,32 mg.L⁻¹

3. Perfizeram-se todos os balões com água de cultura;
4. Transferiram-se 10 mL para cada poço da primeira linha da placa de teste com água de cultura;
5. Transferiram-se 10 mL para cada poço da segunda, terceira, quarta, quinta e sexta linha da placa de teste com as soluções de concentrações conhecidas, da menos concentrada para a mais concentrada;
6. Transferiram-se 20 dáfias, utilizando as pipetas, para cada poço de enxaguamento que se encontram na coluna da esquerda;
7. Transferiram-se 5 dáfias do poço de enxaguamento para cada poço na linha subsequente, de maneira a que, no final, não restassem dáfias no poço de enxaguamento;
8. Colocou-se o filme de parafina sobre a placa, para evitar que houvesse evaporação do meio, retornando a placa às mesmas condições de incubação durante 24 h;
9. Após esse período efetuaram-se as contagens dos indivíduos mortos, vivos e imóveis.

Os valores de EC50 para 24h e 48h de ensaio de toxicidade foram determinados pelo método de Moreira *et al.*, (2019), através de curvas logísticas de três parâmetros, utilizando o *software Statistica 7.0* com um intervalo de confiança de 95%.

3.6.4. Procedimento do teste de toxicidade

1. Preparam-se 8 soluções de teste conforme o número de cápsulas de *ephippia* disponíveis. As duas primeiras soluções são das respectivas AR da ETAR de Beirolas e de Chelas. As soluções preparadas com AR e doses de ferrato(VI) de potássio respeitaram as concentrações testadas, mas tiveram um tempo de atuação de apenas 15 minutos. A razão para esta escolha reside igualmente na disponibilidade de recém-nascidos para efetuar o teste tendo-se selecionado o

tempo mais desfavorável (onde estava presente maior concentração de residual) em relação aos 30 minutos (onde a concentração de residual era muito mais reduzida). A composição destas soluções é apresentada no Quadro 3.4;

Quadro 3.4 – Características das soluções preparadas para o ensaio de toxicidade.

Soluções	AR Beírolas	AR Chelas	Água de cultura	Concentração K_2FeO_4	
				6 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹
Bei	x				
Ch		x			
Bei_6	x			x	
Bei_10	x				x
Ch_6		x		x	
Ch_10		x			x
AC_6			x	x	
AC_10			x		x

- Transferiram-se 10 mL para cada poço das primeiras linhas das duas placas de teste com água de cultura;
- Transferiram-se 10 mL para cada poço da segunda, terceira, quarta, quinta linha de ambas as placas de teste com as soluções preparadas anteriormente;
- Transferiram-se 20 dáfias, utilizando as pipetas, para cada poço de enxaguamento das duas placas de teste que se encontram na coluna da esquerda;
- Transferiram-se 5 dáfias do poço de enxaguamento para cada poço na linha subsequente de modo a existirem 4 réplicas para cada concentração a testar;
- Colocou-se o filme de parafina sobre as placas, para evitar que houvesse evaporação do meio, retornando a placa às mesmas condições de incubação;
- Efetuar-se as contagens dos indivíduos mortos, vivos e imóveis após 24 h das placas preparadas que se encontram ilustradas na Figura 3.11;

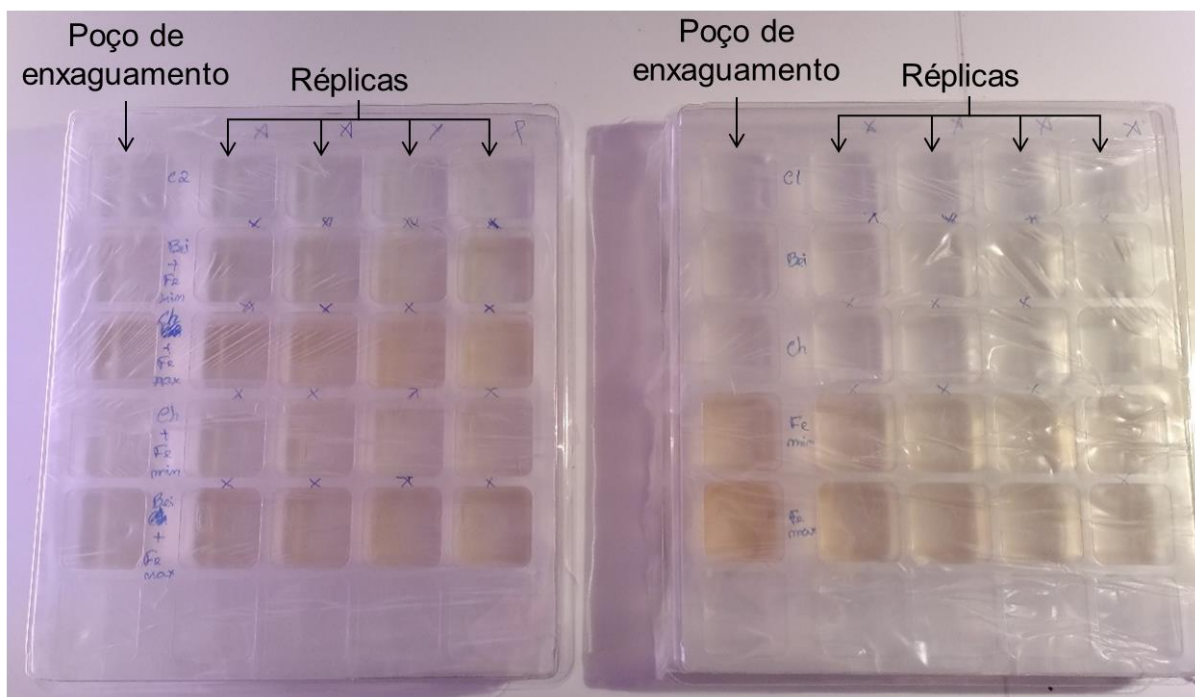


Figura 3.11 – Placas de teste do ensaio da toxicidade aguda com *D. magna*.

8. Efetuaram-se as contagens dos indivíduos mortos, vivos e imóveis após 24 h e 48 h, anotando-se também a temperatura a que estes se encontravam.

3.7. Fase 4 - Ensaio de decantação

A medição de turvação no ensaio de *jar-test* foi efetuada com a amostra recolhida imediatamente após a interrupção do movimento das pás. O efluente desinfetado não sofreu tempo de decantação, dado que o objetivo foi replicar a turbulência da desinfecção. Após a análise dos resultados, verificou-se que a turvação aumentou muito em todas as condições de ensaio e de AR.

Posto isto, decidiu-se efetuar um ensaio contínuo onde o objetivo foi verificar o tempo necessário para que a turvação estabilizasse e em que valor. Para além da turvação, foram medidos SST, SSV e efetuou-se um ensaio substituindo a AR por água da torneira.

Os SST foram medidos em três momentos do ensaio, no início, logo a seguir à interrupção do movimento das pás, quando passou metade do tempo do ensaio e a última no final do ensaio, quando a turvação estabilizou.

Os SSV foram determinados com o objetivo de monitorizar o teor de microrganismos na amostra, para verificar se o ferrato(VI) de potássio apenas acrescentava matéria mineral.

O ensaio com água da torneira apenas serviu para comparar a variação da turvação, quando o ferrato(VI) de potássio não tem compostos oxidáveis disponíveis em grande concentração.

As características das amostras a testar encontram-se representadas no Quadro 3.5.

Quadro 3.5 – Características das amostras submetidas ao ensaio de decantação.

Amostra	Concentração de $K_2FeO_4^{2-}$ (mg.L ⁻¹)	Tempo de contacto (min)
Bei_ES	6	15
Bei_ES	6	30
Água da torneira	6	30
Bei_ES	10	15
Bei_ES	10	30
Água da torneira	10	30

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beirolas

I) Material e equipamento

- ◆ Pipetas volumétricas de 20 mL e 50 mL
- ◆ Balões volumétricos de 100 mL
- ◆ Seringas
- ◆ Funis
- ◆ Gobelés
- ◆ Copos de 1 L
- ◆ Espátulas
- ◆ Balança analítica
- ◆ Equipamento de *jar-test*
- ◆ Equipamento de leitura da turvação: HI-93703 Portable Turbidity Meter
- ◆ Cápsulas de porcelanas
- ◆ Membrana de microfibras de vidro
- ◆ Pinça
- ◆ Kitasato
- ◆ Balança analítica
- ◆ Sistema de filtragem a vácuo
- ◆ Estufa: *Lab Companion Oven*
- ◆ Forno mufla
- ◆ Exsicador

II) Reagentes

- ◆ Soluções de ferrato(VI) de potássio conforme as concentrações a testar.

III) Procedimento experimental

1. Recolheu-se uma amostra da AR não desinfetada para medição de SST, SSV e turvação;
2. Encheram-se quatro copos de 1 L com AR da ETAR de Beirolas e dois copos com água da torneira;
3. Ligaram-se as pás de rotação a 200 rpm;
4. Pipetaram-se 20 mL da solução de ferrato(VI) de potássio, de acordo com cada concentração adicionada aos copos;
5. Contabilizou-se o tempo de cada ensaio;
6. Desligaram-se as pás rotativas e recolheram-se amostras para a determinação de SST, SSV e medição da turvação no tempo zero;
7. A partir desse momento, registou-se a turvação do sobrenadante de 5 em 5 minutos;
8. Recolheu-se a amostra média de SST e SSV apenas dos copos com AR aos 35 minutos, aproximadamente;
9. Recolheu-se a última amostra de SST e SSV dos copos com AR no final do ensaio, aos 75 minutos.

3.8. Fase 5 - Ensaio de desinfecção com AR da ETAR de Alcântara

O ensaio de desinfecção em *jar-test* foi novamente aplicado para a AR de Alcântara, tendo sido adotadas outras condições de ensaio.

3.8.1. Justificação das condições de ensaio

Para a AR, igualmente recolhida após tratamento secundário, proveniente da ETAR de Alcântara decidiu-se adotar uma abordagem menos conservadora, testando-se concentrações abaixo das mencionadas para a ETAR de Beirolas e de Chelas.

Foi testada a concentração de 2,4 mg.L⁻¹, pois o estudo de Gilbert *et al.*, (1976) atingiu uma percentagem de remoção de *E. coli* de 99,9% com essa mesma dose. Para verificar a existência de diferenças na percentagem de remoção caso as doses fossem ainda mais baixas, testaram-se 2,1 e 1,8 mg.L⁻¹.

Para além das concentrações, alterou-se também o tempo de contacto testado, dado que alguns estudos indicam que o ferrato(VI) de potássio é um composto que reage rapidamente com a água (Lee *et al.*, 2005) . Ao invés de testar 15 e 30 minutos, experimentaram-se 2, 10, 20 e 30 minutos, para que se pudessem visualizar as diferenças quer nas alterações dos parâmetros físico-químicos como nas dos microbiológicos.

Testaram-se 2 minutos de atuação pois o estudo de Elnakar e Buchanan (2019) apresenta graficamente o decaimento do ferrato(VI) de potássio ao longo do tempo, sendo que o consumo deste reagente é muito elevado durante os primeiros 2 a 3 minutos, sendo a concentração residual muito pequena.

Os tempos de 10, 20 e 30 minutos foram testados pois, mais uma vez, é nessa gama que a desinfecção com ozono ocorre, e para o cloro com tempos de contacto mais próximos dos 30 minutos (Marecos do Monte *et al.*, 2016).

No Quadro 3.6 resumem-se os tempos de contacto e as doses testadas.

Quadro 3.6 – Concentrações e tempos de contacto a testar no ensaio de desinfecção da AR da ETAR de Alcântara.

ID de ensaio	Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo de contacto (min)
Alc_1,8_2	1,8	2
Alc_1,8_10	1,8	10
Alc_1,8_20	1,8	20
Alc_1,8_30	1,8	30
Alc_2,1_2	2,1	2
Alc_2,1_10	2,1	10
Alc_2,1_20	2,1	20
Alc_2,1_30	2,1	30
Alc_2,4_30	2,4	30

Nota-se que todas as condições de ensaio foram testadas em duplicado.

3.8.2. Procedimento

Para a AR da ETAR de Alcântara foi efetuado o procedimento seguinte, representado esquematicamente pela Figura 3.12.

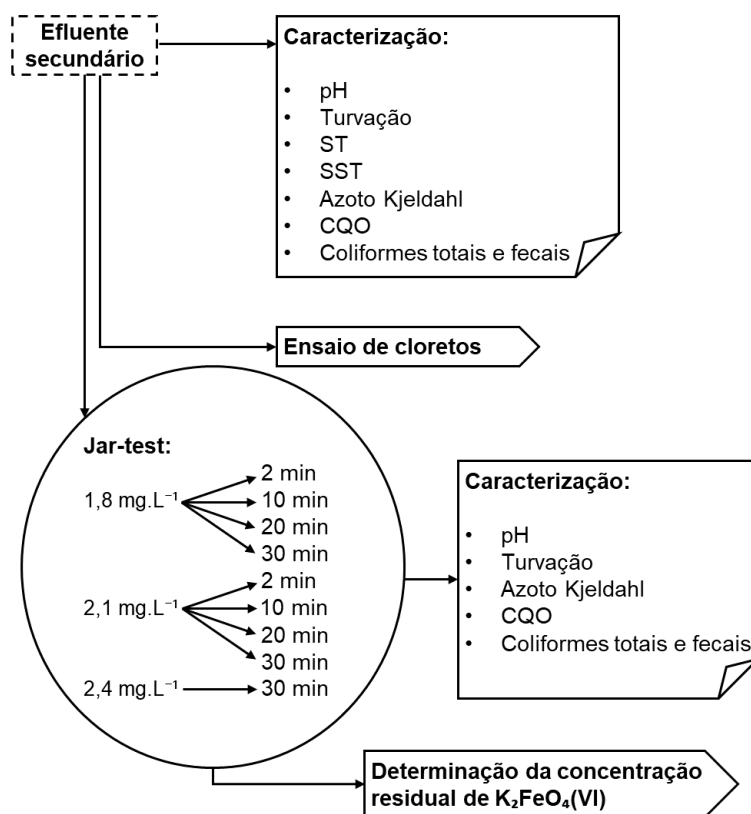


Figura 3.12 – Esquema do procedimento global para a AR da ETAR de Alcântara.

O procedimento do jar-test foi idêntico ao da AR de Beirolas e de Chelas, excetuando na determinação dos ST e SST que não foram efetuadas após o ensaio da AR de Alcântara.

3.9. Fase 6 - Ensaio de cloretos

A concentração de residual de ferrato(VI) de potássio na AR de Alcântara não foi possível de quantificar devido a interferências. O residual determinado foi superior à concentração doseada, o que indicou a reação de algum composto presente na AR com o ABTS para além do ferrato(VI).

Como o ABTS também é utilizado para determinar a concentração de cloretos, é possível que tenham ocorrido interferências a esse nível caso o ião estiver presente na AR (Reckhow, 2013).

Foi confirmada a presença de cloretos com a adição de cloreto férrico numa etapa anterior à da recolha da AR da ETAR de Alcântara.

O ensaio de cloretos teve como objetivo a quantificação desse parâmetro na AR e procurar perceber se foi de facto a presença dos mesmos que influenciou a determinação do residual de ferrato(VI) de potássio.

I) Material e equipamento

- ◆ Pipetas volumétricas de 20 mL
- ◆ Balões volumétricos de 25 mL, 1 L e 20 mL
- ◆ Funis
- ◆ Gobelés
- ◆ Copos de 1 L
- ◆ Espátulas
- ◆ Balança analítica
- ◆ Equipamento de *jar-test*
- ◆ Espectrofotômetro

II) Reagentes

- ◆ Solução de ABTS - preparada com ABTS sólido diluído em água destilada a 1g.L^{-1}
- ◆ Solução tampão – preparada com 34,3 mL de CH_3COOH , 26,7 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 6,9 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ num balão volumétrico de 1 L perfeito com água destilada
- ◆ Soluções de ferrato(VI) de potássio conforme as concentrações a testar

III) Procedimento experimental

1. Determinou-se a concentração de cloretos na AR de Alcântara;
2. Preparou-se uma solução de 1 L de NaCl com a mesma concentração de cloretos que a AR;
3. Encheu-se o copo de 1 L e ligaram-se as pás de rotação a 200 rpm;
4. Adicionou-se o volume de ferrato(VI) de potássio de modo a obter a concentração de $2,4\text{ mg.L}^{-1}$ em Fe;
5. Após 30 minutos de mistura desligaram-se as pás e retiraram-se 5 mL de amostra para um balão de 25 mL;
6. Para um segundo balão de 25 mL pipetaram-se 5 mL de amostra de AR não desinfetada;
7. Adicionaram-se 5 mL da solução tampão de acetato e 1 mL da solução de ABTS a cada um dos balões de 25 mL;
8. Agitaram-se os balões até desenvolverem uma cor esverdeada;
9. Efetuaram-se as leituras no espectrofotômetro.

4. Resultados e discussão

O presente capítulo está dividido em três subcapítulos de acordo com a natureza dos resultados obtidos.

O primeiro apresenta os resultados das análises preliminares ao reagente ferrato(VI) de potássio na tentativa de identificar possíveis problemas quer de manuseamento, quer de influência em parâmetros físico-químicos. Estas análises foram indispensáveis para definir a coordenação dos testes de desinfecção e construir a curva de calibração para a determinação do residual de ferrato(VI) de potássio.

O segundo subcapítulo apresenta os resultados dos ensaios de desinfecção com AR da ETAR de Beirolas, da ETAR de Chelas e da ETAR de Alcântara bem como a determinação dos cloretos para a AR da ETAR de Alcântara ensaio de decantação efetuado para a AR da ETAR de Beirolas.

O terceiro subcapítulo expõe os resultados relativos aos bioensaios realizados para a AR da ETAR de Beirolas e da ETAR de Chelas.

As doses testadas foram todas convertidas para concentração em Fe, mesmo utilizando ferrato(VI) de potássio, para que os resultados obtidos fossem mais simples de comparar com outros autores.

4.1. Análises preliminares

Os resultados da influência da CQO permitiram explorar a possibilidade da ocorrência de variação deste parâmetro da água com a adição de ferrato(VI) de potássio. Os resultados da curva de calibração tiveram como objetivo a determinação do residual de ferrato(VI) de potássio nos ensaios de desinfecção que foram efetuados posteriormente. Os resultados da preservação de amostras de CQO permitiram averiguar se as amostras guardadas, com e sem adição de ácido sulfúrico, permaneciam com concentrações de CQO idênticas às aquelas que foram determinadas no próprio dia.

4.1.1. Influência do ferrato (VI) na determinação da CQO

Apresentam-se no Quadro 4.1 os resultados das primeiras determinações de CQO efetuadas das análises preliminares.

Quadro 4.1 – Resultados de CQO das análises preliminares com padrões de HPK.

ID ensaio	[Fe] (mg.L ⁻¹)	[K ₂ FeO ₄] (mg.L ⁻¹)	CQO padrão (mgO ₂ .L ⁻¹)	CQO determinado experimentalmente (mgO ₂ .L ⁻¹)	Diferença CQO padrão e CQO determinado (mgO ₂ .L ⁻¹)
P0_6,4	1,8	6,4	0	5	5
P0_8,5	2,4	8,5	0	5	5
P25	0	0	25	14	-11
P25_6,4	1,8	6,4	25	EE	-
P25_8,5	2,4	8,5	25	32	7
P50	0	0	50	51	1
P50_6,4	1,8	6,4	50	42	-8
P50_8,5	2,4	8,5	50	51	1
P100	0	0	100	88	-12
P100_6,4	1,8	6,4	100	153	53
P100_8,5	2,4	8,5	100	88	-12
FF_ES	0	0	-	23	-
FF_ES_6,4	1,8	6,4	-	42	19
FF_ES_8,5	2,4	8,5	-	23	0

Nota: FF_ES – Efluente secundário da ETAR de Fernão Ferro
EE – Erro experimental

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 4.1 não se visualiza um padrão no aumento ou diminuição com a dose aplicada, ou com a concentração de HPK que se encontrava nos balões. A amplitude de diferenças é de 65 mgO₂.L⁻¹, com um valor aparentemente espúrio pertencente ao balão P100_6,4.

Dos balões sem adição de desinfetante (P25, P50 e P100) apenas o P50 obteve um valor de CQO próximo do esperado, com uma diferença de -1. Para o P25 e o P100 o valor obtido difere em -11 e -12 mgO₂.L⁻¹ respetivamente. Fica-se com consciência que estas determinações deveriam ser feitas com mais réplicas para evitar erros materiais que se verificam sempre, apesar do cuidado posto na execução.

Para os balões sem adição de HPK (P0_6,4 e P0_8,5), tanto a dose maior como a dose menor de ferrato(VI) de potássio revelam uma diferença de 5 mgO₂.L⁻¹ de CQO, pouco relevante.

Para as concentrações mínimas, os balões P50_6,4 e P100_6,4 apresentam diferenças de CQO de -8 e 53 mgO₂.L⁻¹, sendo demasiado desajustados para serem retiradas conclusões.

Para as concentrações máximas, os balões P25_8,5, P50_8,5 e P100_8,5 as diferenças são de 7, 1 e -12 mgO₂.L⁻¹, o que também não revela variações concretas.

Para a amostra de AR, a dose menor apresenta um aumento de 19 mgO₂.L⁻¹ em relação à CQO da AR não desinfetada e nenhuma diferença com a dose maior aplicada.

Devido aos resultados pouco consistentes, mesmo nas determinações da CQO de amostras onde não foi doseado o ferrato(VI) de potássio foi repetido o ensaio noutras condições, cujos resultados se encontram no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Resultados de CQO das análises preliminares com padrões de HPK e glucose.

ID ensaio	[Fe] (mg.L ⁻¹)	[K ₂ FeO ₄] (mg.L ⁻¹)	CQO padrão (mgO ₂ .L ⁻¹)	CQO determinado experimentalmente (mgO ₂ .L ⁻¹)	Diferença CQO padrão e CQO determinado (mgO ₂ .L ⁻¹)
P25	0,0	0,0	25	19	-6
P25_8,5	2,4	8,5	25	19	-6
P50	0,0	0,0	50	61	11
P100	0,0	0,0	100	93	-7
P100_8,5	2,4	8,5	100	93	-7
P200	0,0	0,0	200	196	-4
P500	0,0	0,0	500	494	-6
Glucose ²	0,0	0,0	107	93	-14

Em relação ao ensaio anterior, observa-se que as diferenças são menores, com uma amplitude de 25 mgO₂.L⁻¹. Dos balões aos quais foi adicionado ferrato(VI) de potássio – P25_8,5 e P100_8,5 – não se demonstraram variações entre os respetivos balões P25 e P100 sem a adição do desinfetante.

Mesmo com erros de determinação de CQO, consegue visualizar-se que o ferrato(VI) de potássio não parece provocar aumentos acentuados deste parâmetro, o que permite que os ensaios de *jar-test* sejam efetuados esperando-se variações de CQO ligeiras na água desinfetada.

4.1.2. Preservação de amostras de CQO

Os resultados das determinações de CQO no próprio dia e no dia seguinte encontram-se na Figura 4.1.

² Ensaio de despiste de erros de operação e de reagentes, apenas continha glucose com uma concentração de CQO conhecida.

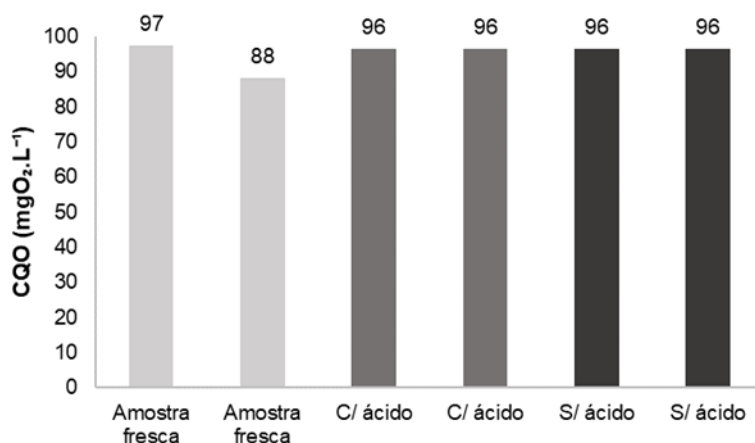


Figura 4.1 – Avaliação da preservação de amostras com ferrato (VI) na CQO.

Como se observa pelos resultados obtidos, a CQO das amostras preservadas com e sem ácido são iguais, mesmo nos ensaios duplicados. Em relação à amostra determinada no próprio dia, a média de valor de CQO é de 92,5 mgO₂.L⁻¹, o que se aproxima bastante das amostras preservadas. Não se pensa terem ocorrido diferenças devido à transformação da composição da amostra, mas sim devido à mudança das condições laboratoriais e de operação na aplicação do mesmo método.

Com estes resultados foi possível assegurar a execução dos ensaios de desinfecção num dia e a determinação da CQO no dia seguinte. Estes resultados foram úteis na medida em que facilitaram a logística e coordenação dos ensaios de desinfecção realizados com a AR.

4.1.3. Curvas de calibração

Foram traçadas duas curvas de calibração, uma para cada momento de ensaio de desinfecção, devido à diferença entre concentrações dos ensaios de desinfecção da AR de Beirolas e Chelas e AR de Alcântara. Por este motivo, a ordem de grandeza dos eixos é diferente.

As retas de calibração, cujo eixo das abcissas corresponde à concentração de ferrato(VI) de potássio e o das ordenadas à leitura de absorvência a 415 nm, apresentam-se na Figura 4.2.

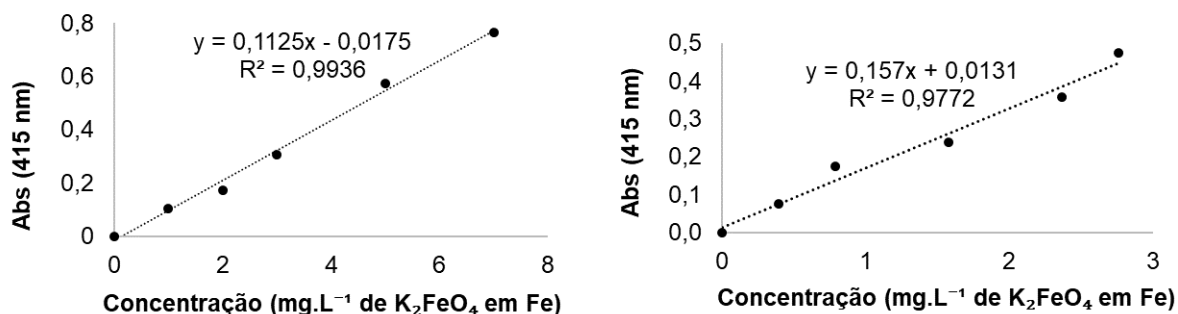


Figura 4.2 – Curvas de calibração do ferrato(VI) de potássio para os ensaios de desinfecção.

À esquerda encontra-se a curva de calibração para os ensaios efetuados com AR de Chelas e de Beirolas e à direita a curva de calibração para a AR de Alcântara. O R^2 das retas traçadas é de 99,4% e 97,7% o que indica uma boa aproximação linear aos dois conjuntos de pontos. As equações das retas foram utilizadas na determinação da concentração residual de ferrato(VI) de potássio no final do ensaio de desinfecção.

4.2. Ensaio de desinfecção

Os resultados dos diversos parâmetros são apresentados na forma de dois gráficos incluídos numa única figura. O primeiro gráfico compara os valores da AR das ETAR de Beirolas e de Chelas, pois é possível visualizar melhor as diferenças entre AR com concentrações e tempos de contacto idênticos. Como no ensaio com a AR de Alcântara não foram utilizadas as mesmas concentrações, a apresentação desses resultados é feita separada num gráfico próprio.

4.2.1. Caracterização da AR das ETAR em estudo

As amostras de AR recolhidas nas ETAR são diferentes entre si. A caracterização dessas amostras encontra-se apresentada no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 – Caracterização das amostras da AR.

Parâmetros	ETAR de Beírolas	ETAR de Chelas	ETAR de Alcântara
pH	7,05	7,24	7,00
Temperatura (° C)	22,5	22,9	12,1
Turvação (NTU)	0,81	2,40	10,16
ST (mg.L ⁻¹)	486	3250	1442
SST (mg.L ⁻¹)	13	20	150
CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	33	46	105
Azoto kjeldahl (mg.L ⁻¹)	29	24	47
Coliformes fecais (NPM.100mL ⁻¹)	4,5E+03	4,6E+04	4,2E+04
Coliformes totais (NPM.100mL ⁻¹)	1,4E+05	6,1E+05	1,3E+06

No Anexo I são apresentados os valores originais, dado que existiram parâmetros onde se efetuaram determinações em duplicado.

4.2.2. pH

Os resultados apresentados na Figura 4.3 evidenciam os valores medidos de pH e comparam os valores iniciais da caracterização da AR com os valores após a adição de ferrato(VI) de potássio.

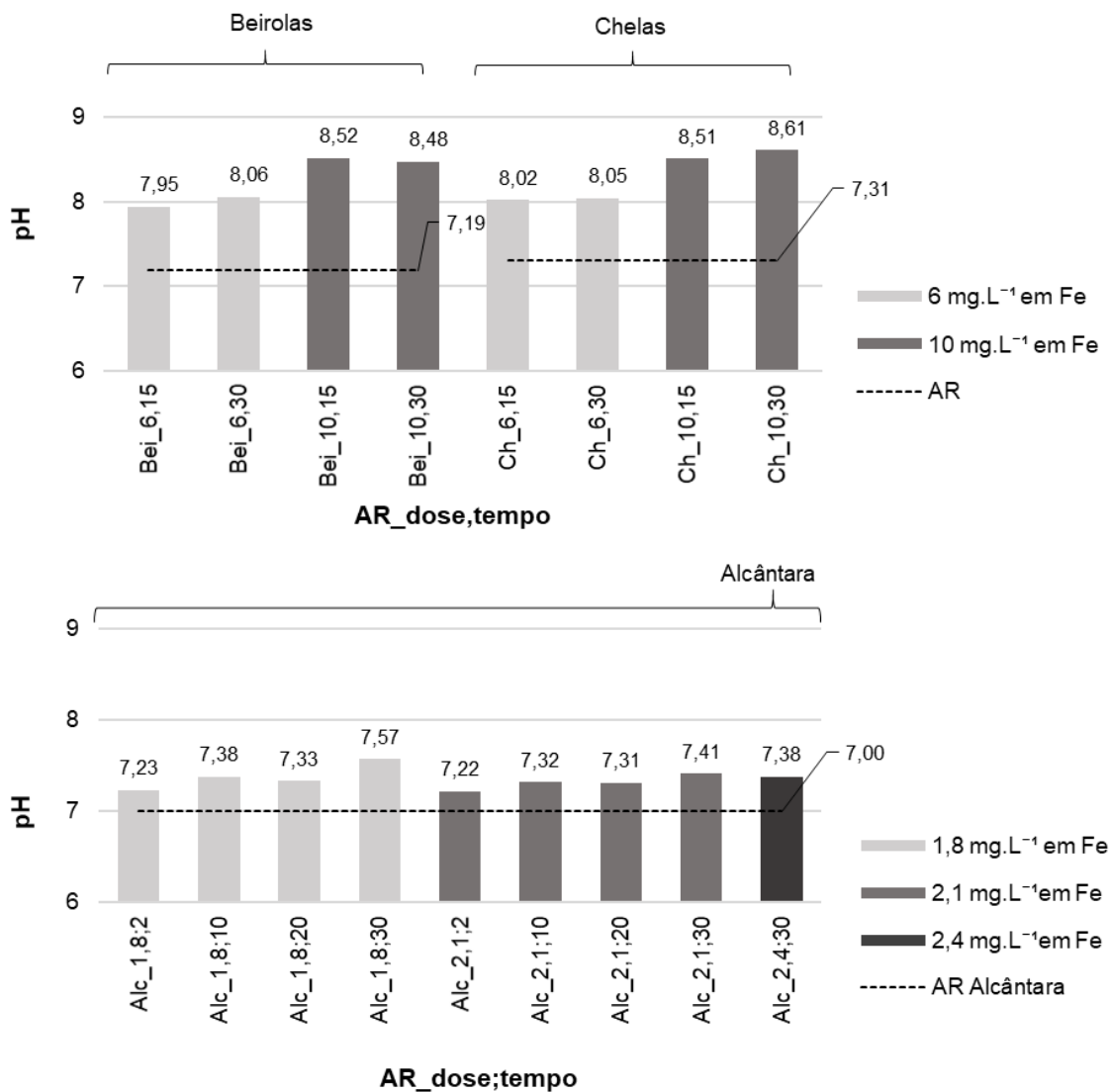


Figura 4.3 – Resultados de pH dos ensaios de desinfecção.

Houve um aumento de pH em todos os ensaios, independente da AR, das doses e do tempo de contacto.

O VLE legal de descarga e o VMA admitido nas águas balneares é entre 6,0 e 9,0, sendo que nenhum ensaio ultrapassou este intervalo.

Para a AR destinada à rega, o VMR é de 6,5 a 8,4 e o VMA de 4,5 a 9,0. Os ensaios com a dose de 10 mg.L⁻¹ com AR de Beirolas e de Chelas estão muito próximos do limite, chegando a ultrapassá-lo ligeiramente, o que desde já, caso a eficiência da desinfecção seja comprovada, sugere que sejam feitos novos ensaios com doses inferiores de ferrato (VI) de potássio, para avaliar se mantêm a eficácia da desinfecção sem elevar tanto o pH.

Para o ensaio da AR de Beirolas e de Chelas verifica-se, claramente, um aumento acentuado, para quase o dobro, com o aumento da dose de 6 para 10 mg.L⁻¹. Este aumento parece ser proporcional ao doseamento de ferrato(VI) de potássio. O tempo de contacto parece influenciar pouco, mas se forem comparadas as mesmas doses e tempos diferentes verifica-se um ligeiro aumento para os 30 minutos excetuando o ensaio com AR de Beirolas e a dose de 10 mg.L⁻¹.

Para o ensaio da AR de Alcântara há um ligeiro aumento com o aumento do tempo de contacto (não linear). Em relação às doses testadas, há um decréscimo de pH com o aumento das doses, possivelmente porque parte da capacidade do ferrato de potássio foi utilizada como agente oxidante, considerando a CQO da água residual em causa.

Tal como se apresenta no sub-subcapítulo 2.4.4 *Influências sobre parâmetros físico-químicos*, o parâmetro pH sofreu alterações nos estudos efetuados que se aproximam mais das condições de ensaio presentes na dissertação.

De acordo com o estudo de Elnakar e Buchanan (2019) este parâmetro aumentou sempre com o aumento da dose, seguindo um comportamento semelhante ao dos resultados obtidos na Figura 4.3.

No estudo de Cui *et al.*, (2018) a dose mais baixa (0,5 mg.L⁻¹) aumentou em 0,02 o pH, enquanto que a mais alta (4,2 mg.L⁻¹) provocou um aumento de 0,42.

No estudo de Luca *et al.*, (2002) ocorreram principalmente aumentos, ainda que tenha registado alguns decréscimos com doses mais baixas (0,5 e 1,2 mg.L⁻¹).

Conclui-se que o ferrato(VI) de potássio pode provocar o aumento do pH com o aumento da dose, pelo que é necessário ter isso em consideração, principalmente no tratamento de AR que já tenha um pH relativamente alto (próximo de 9) e se a intenção for a da reutilização na rega.

Os valores originais das determinações de pH efetuadas encontram-se no Anexo II e Anexo III para as AR das ETAR de Beirolas e Chelas e AR da ETAR de Alcântara, respetivamente.

4.2.3. Turvação

Na Figura 4.4 apresentam-se os resultados da turvação após o ensaio da desinfecção, comparando-os com os valores iniciais da AR não desinfetada.

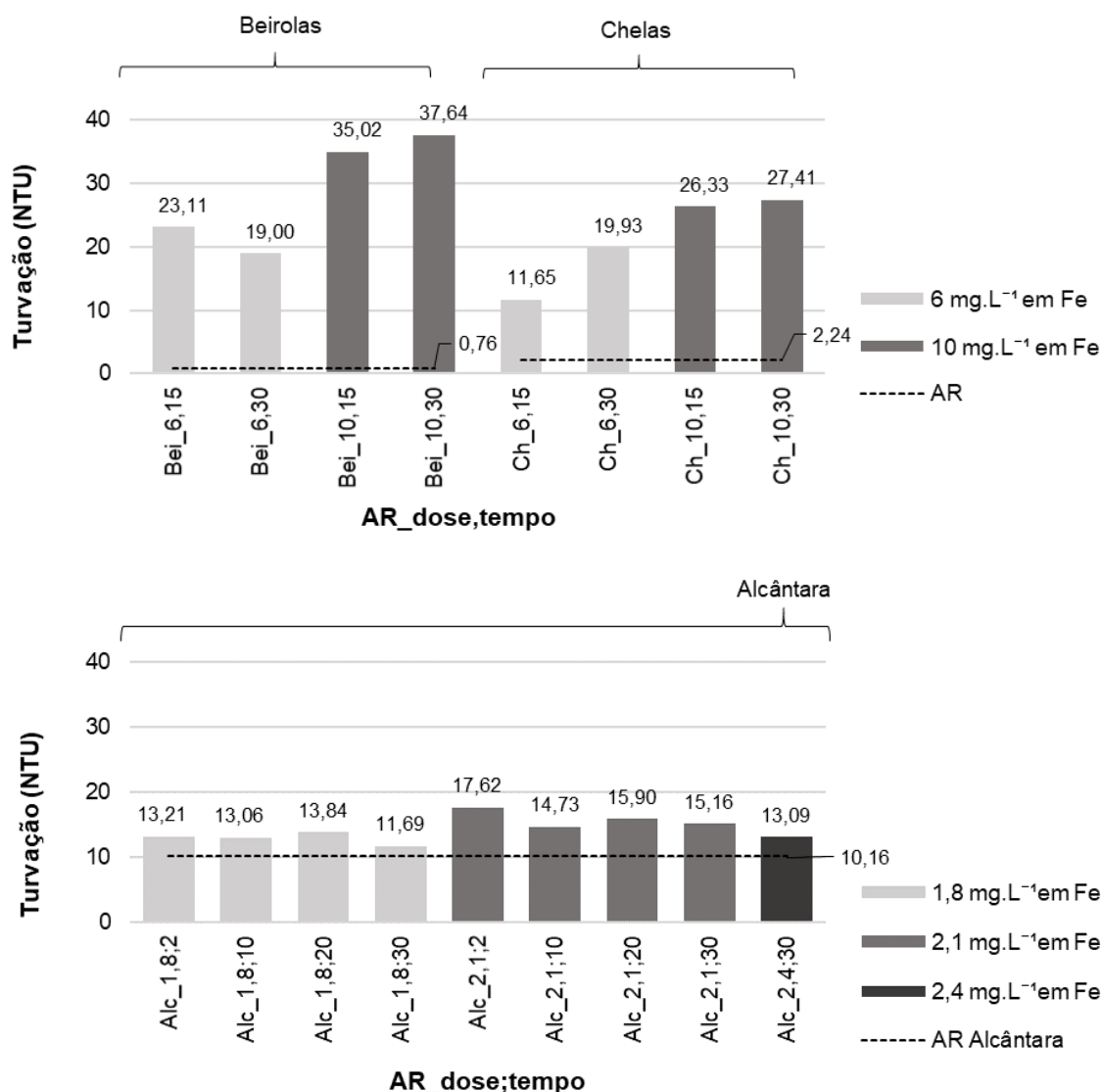


Figura 4.4 – Resultados de turvação dos ensaios de desinfecção.

Numa perspetiva geral, ocorreram sempre aumentos da turvação com qualquer doseamento ou tempo de contacto. Verifica-se um aumento muito mais acentuado para as doses da AR de Beirolas e Chelas do que para as doses da AR de Alcântara.

Conforme foi já mencionado estas determinações foram efetuadas assim que terminou a agitação, pelo que eventualmente este inconveniente possa ser obviado com a introdução de uma etapa de filtração ou tamisação fina ou outra.

Para a AR de Beirolas, o aumento foi bastante acentuado com o aumento da dose, sendo que o tempo de contacto não aparenta favorecer o aumento ou a diminuição. Para a AR de Chelas, verifica-se também, que existe um aumento superior com a dose mais elevada, embora o tempo de contacto pareça ter influenciado este parâmetro, com maior aumento em relação à mesma dose para 30

minutos. Globalmente, houve um maior aumento na AR de Beirolas, que possui um valor de turvação inferior da água não desinfetada (0,76 NTU), em relação a Chelas que possui um valor superior de turvação (2,24 NTU).

A AR que registou menor aumento global, foi a de Alcântara, cujo valor de turvação da água não desinfetada já era bastante elevado (10,16 NTU). É visível um maior aumento para a dose de 2,1 mg.L⁻¹ em relação à dose de 1,8 mg.L⁻¹. Para a AR de Alcântara o tempo de contacto parece ter alguma influência com a dose de 1,8 mg.L⁻¹ e 30 minutos que obteve resultados inferiores a todos os outros tempos testados. Com a dose de 2,1 mg.L⁻¹ e 2 minutos de atuação o valor de turvação foi máximo.

Tal como se apresenta no sub-subcapítulo 2.4.4, a turvação sofreu alterações nos estudos selecionados que se aproximam mais das condições de ensaio presentes na dissertação.

De acordo com Luca *et al.*, (2002), os ensaios provocaram aumentos pouco significativos. Com uma turvação de 20 NTU, e doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ passaram a 22 e 25 NTU. No caso de um efluente com 65 NTU (de UASB), houve uma diminuição para 62 e 60 NTU para as mesmas doses. Para doses mais baixas, numa AR com turvação inicial de 20 NTU, ocorreram ligeiros aumentos. Uma última amostra com 24 NTU, utilizando as mesmas doses, sofreu decréscimos de mais de metade desse valor.

De acordo com Cui *et al.*, (2018), a turvação diminuiu bruscamente com o aumento de dose (7,0 e 9,0 mg.L⁻¹). Nota-se que neste estudo as amostras decantaram 30 minutos após o ensaio de desinfecção.

A turvação não é um parâmetro com limites legais na descarga, mas possui limite para as águas que são destinadas à rega apenas para a classe A. Este limite é de 5 NTU, o que invalida todos os ensaios de pertencerem a esta classe, não existindo para as classes B, C, D e E.

Os valores originais das determinações de turvação efetuadas encontram-se no Anexo II e Anexo III para as AR das ETAR de Beirolas e Chelas e AR da ETAR de Alcântara, respetivamente.

4.2.4. ST e SST

Os resultados dos ST do ensaio de desinfecção com AR da ETAR de Beirolas e de Chelas apresentam-se na Figura 4.5.

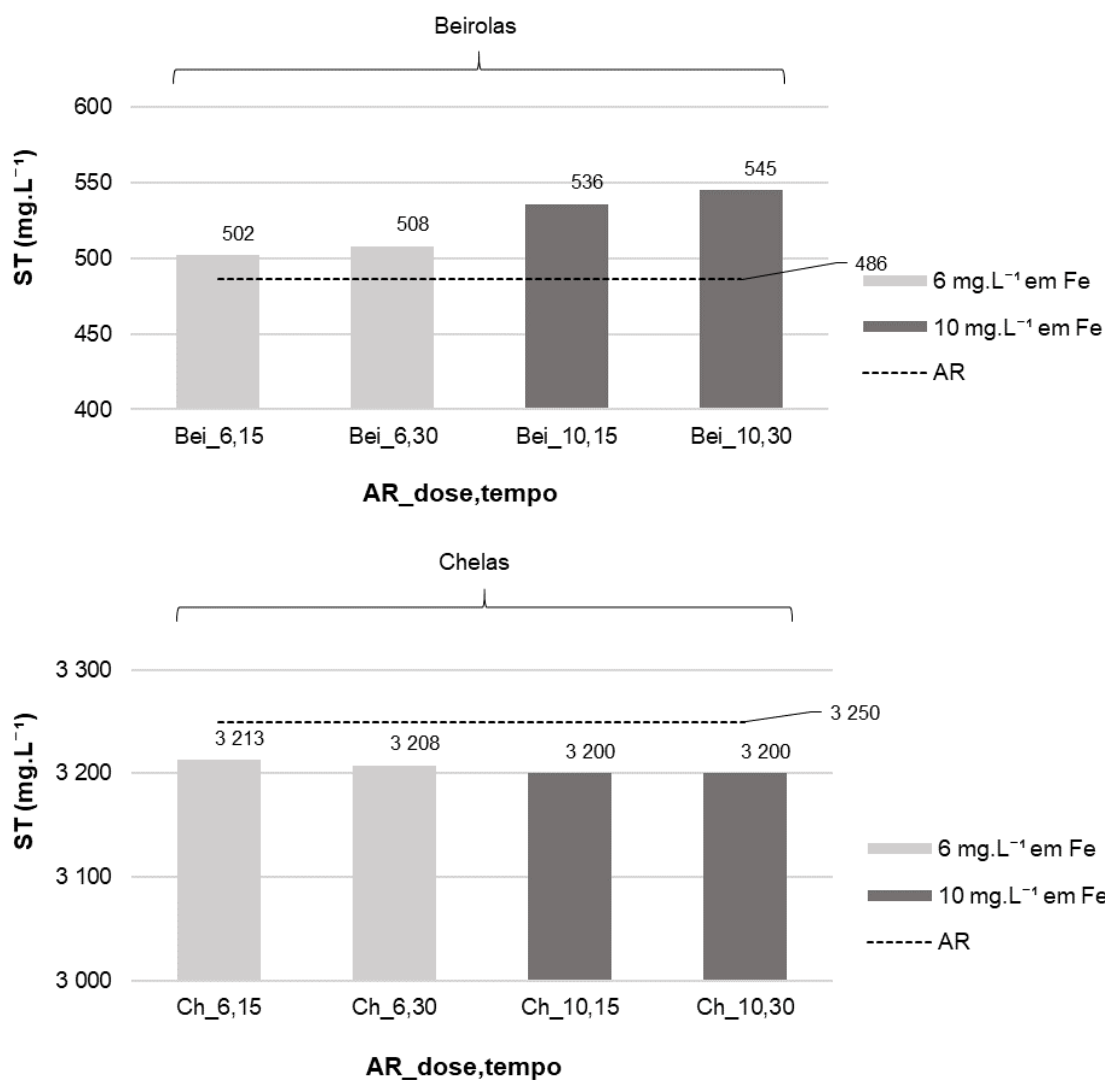


Figura 4.5 – Resultados de ST dos ensaios de desinfecção.

Os resultados dos ST para as duas AR testadas registaram valores de ordem de grandeza diferente, tendo-se optado por apresentá-los em gráficos separados. A AR não desinfetada da ETAR de Beirolas revela uma concentração muito inferior de ST em relação à AR da ETAR de Chelas.

Para a ETAR de Beirolas é visível o aumento de ST com o aumento da dose. O tempo de contacto de 30 minutos também parece favorecer o aumento de ST, com as mesmas doses, face a apenas 15 minutos de contacto. Todos os ensaios registaram aumento de ST perante a adição de reagente em relação ao valor inicial da AR não desinfetada.

Para a AR da ETAR de Chelas ocorreu uma diminuição de ST em todos os ensaios. Todas as doses provocaram uma diminuição, ligeiramente mais acentuada, com a dose de 10 mg.L⁻¹. Para a dose mais baixa, de 6 mg.L⁻¹, ocorreu maior diminuição para o tempo de contacto de 30 minutos do que

para os 15 minutos. Para a dose de 10 mg.L⁻¹ não ocorreram alterações com maior tempo de contacto.

Os ST da AR de Chelas são aproximadamente 6 vezes superiores dos ST da AR de Beirolas. Mesmo não tendo ocorrido decantação posteriormente ao ensaio de desinfecção, o reagente pode ter atuado na AR de Chelas como coagulante/floculante, arrastando parte das partículas sólidas. Este fenómeno pode ter resultado numa diminuição de ST para a AR de Chelas. O mesmo não aconteceu com a AR de Beirolas, que já possuía uma concentração de sólidos no efluente secundário relativamente baixa, podendo não ter sido suficiente para desencadear o mecanismo de coagulação/floculação e arrastamento. O ferrato(VI) de potássio contém muitas impurezas de hidróxidos de ferro, podendo ter sido suficiente para aumentar o teor de sólidos na AR de Beirolas.

Os ST não possuem limite de descarga nem para água destinada à rega, logo, apesar das variações observadas, não é necessário agir sobre estes parâmetros, mas sim sobre outros que podem estar relacionados com este fenómeno.

Os resultados de SST do ensaio de desinfecção com AR da ETAR de Beirolas e de Chelas são apresentados num único gráfico, na Figura 4.6.

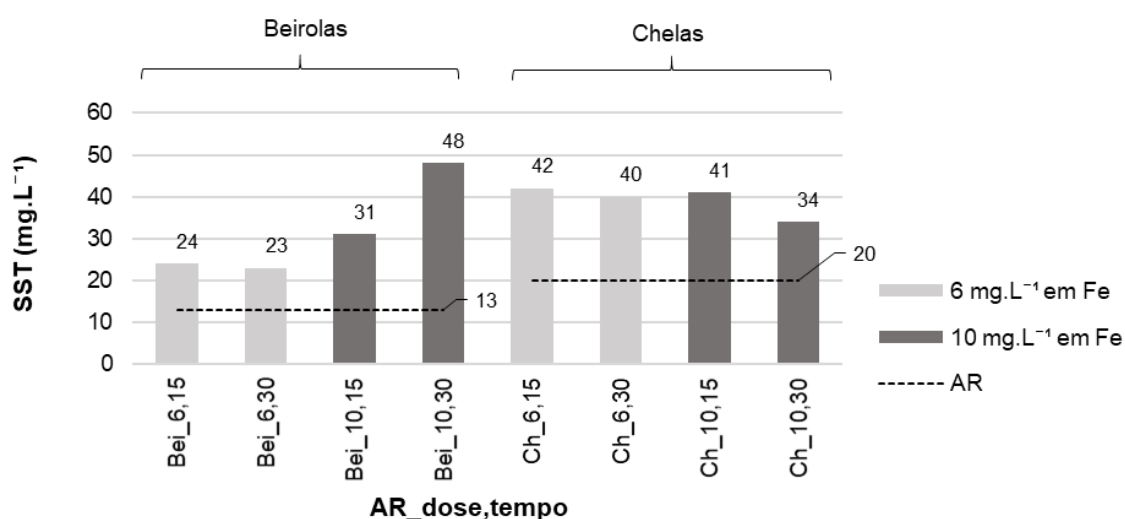


Figura 4.6 – Resultados de SST dos ensaios de desinfecção.

Ao contrário do que aconteceu com os ST, nenhum dos ensaios provocou a diminuição do parâmetro SST.

Para a AR de Beirolas, há um aumento de SST maior para a dose de 10 mg.L⁻¹, mais acentuado para o tempo de contacto de 30 minutos face aos 15 minutos. Para a dose de 6 mg.L⁻¹ o tempo de contacto não aparenta provocar alterações na concentração de SST, tendo-se obtido valores semelhantes.

Para a AR de Chelas, o menor aumento registado foi com uma dose de 10 mg.L⁻¹ e 30 minutos de contacto, sendo que para os outros ensaios os valores são próximos.

Houve um comportamento distinto entre as AR estudadas, quer em termos do parâmetro de SST como de ST. Esta mudança pode dever-se ao facto da concentração de ambos os parâmetros ser diferente, principalmente em relação aos ST.

Mais uma vez, como se apresenta no sub-subcapítulo 2.4.4 *Influências sobre parâmetros físico-químicos*, referem-se de seguida as alterações registadas para o parâmetro SST em estudos efetuados que se aproximam mais das condições de ensaio efetuadas nesta dissertação.

De acordo com os ensaios efetuados em Luca *et al.*, (2002) o aumento de sólidos é pouco significativo, chegando a existir decréscimos em relação ao valor da AR não desinfetada. Em efluentes de lagoas de estabilização e de USAB ocorreram aumentos ligeiros com doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹, mesmo com concentrações de SST distintas nas duas amostras não desinfetadas, de 19 e 123 mg.L⁻¹ respetivamente. Para o efluente de reatores do tipo SBR, com uma concentração de 12 mg.L⁻¹, registaram-se ligeiros aumentos em todas as doses (variando de 0,5 a 6,0 mg.L⁻¹), não muito diferentes entre si. Para a amostra do reator de lamas ativadas, com uma concentração de 19 mg.L⁻¹, todos as doses registaram diminuições, mais acentuadas nas doses mais baixas (variando de 0,5 a 6,0 mg.L⁻¹). Não foram determinados os ST neste estudo.

O estudo de Cui *et al.*, (2018) regista um aumento de SST com o aumento das doses de ferrato(VI). Este acontecimento pode dever-se ao acréscimo de partículas de hidróxidos de ferro. Neste estudo é referido que apesar do aumento de SST, a agregação das partículas de hidróxidos de ferro pode contribuir para uma boa separação sólido-líquido, com a ocorrência de sedimentação após a desinfecção.

Acrescenta-se que as partículas férricas resultantes da redução do ferrato(VI) devem ser removidas da AR, não só devido ao aumento dos sólidos, mas também por serem contaminantes de metais pesados e de possuírem organismos patogénicos e outros contaminantes agregados (Cui *et al.*, 2018).

Os limites legais de descarga de SST são de 60 mg.L⁻¹, cujos ensaios todos cumprem. Em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização e zonas costeiras menos sensíveis, o limite é de 35 mg.L⁻¹, não sendo cumpridos pelos ensaios Bei_10,30, Ch_6,15, Ch_6,30 e Ch_10,15. Para a reutilização de água destinada à rega os limites para as classes são distintos, sendo que os ensaios anteriormente referidos apenas têm a possibilidade de lhes ser atribuída a classe E. Para os restantes ensaios, cujos valores são inferiores a 35 mg.L⁻¹ as classes de qualidade possíveis de lhes serem atribuídas são a B, C, D e E. Nenhum dos ensaios possibilita a atribuição da classe A, cujo limite é de 10 mg.L⁻¹ de SST.

Os valores originais das determinações de ST e SST efetuadas encontram-se no Anexo II.

4.2.5. CQO

Os resultados de CQO determinados após os ensaios de desinfecção encontram-se apresentados em três gráficos, devido à ordem de grandeza entre o ensaio de Beirolas e de Chelas ter sido diferente, permitindo assim uma melhor visualização. Também se evidenciam as reduções ou aumentos deste parâmetro expressas em percentagem nas respetivas colunas, de modo a permitir a comparação com outros autores. Apresentam-se na Figura 4.7 esses resultados.

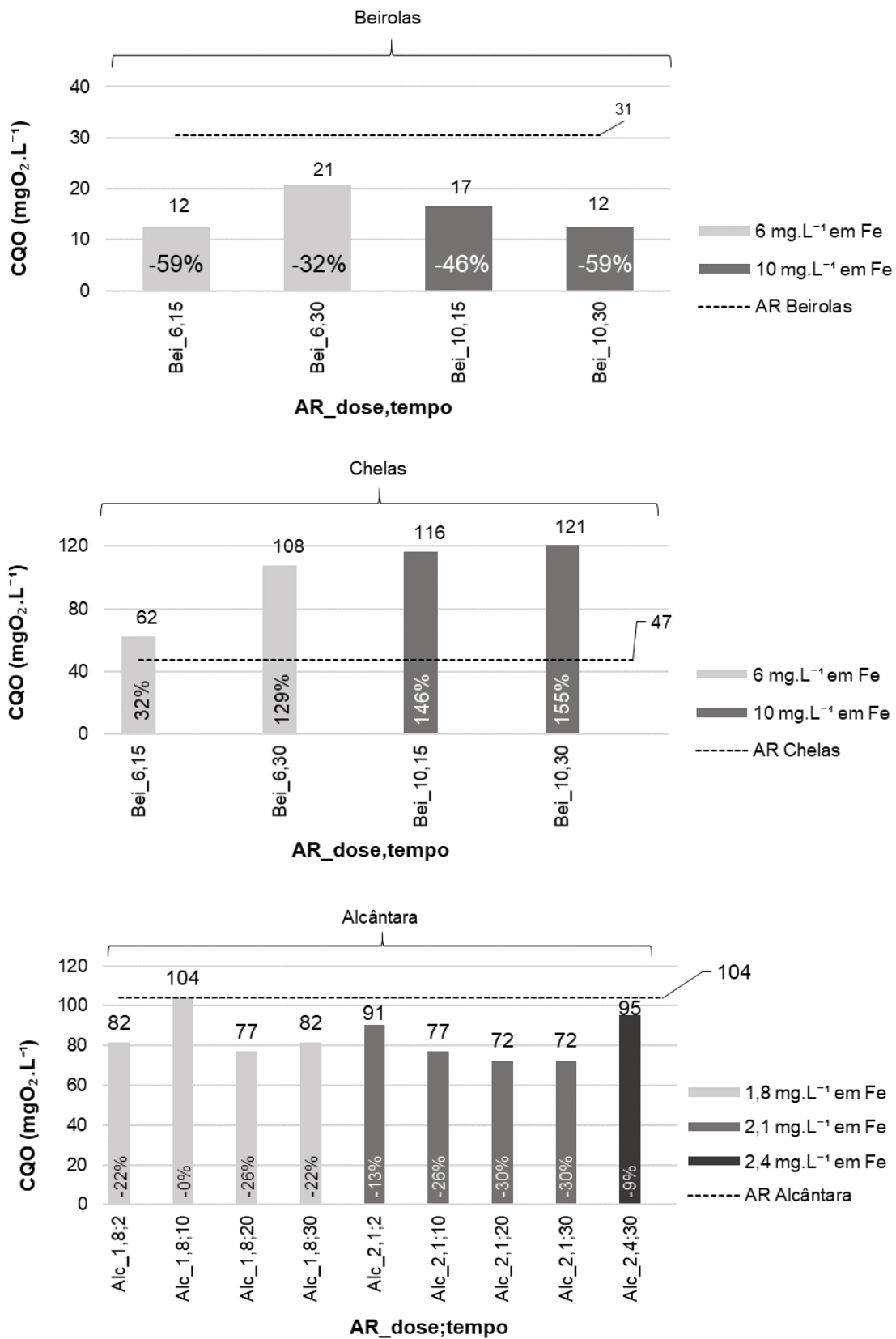


Figura 4.7 – Resultados de CQO dos ensaios de desinfecção.

Globalmente, a AR reagiu de forma diferente ao ferrato(VI) de potássio conforme a natureza da mesma e das doses aplicadas, tendo-se obtido valores de CQO variados.

Para a AR de Beirolas, todas as doses aplicadas provocaram uma diminuição da CQO, apesar de, como anteriormente apresentado, terem sofrido simultaneamente um aumento de ST e SST. Os ST e SST podem conter matéria orgânica e outros compostos que possuem CQO, o que leva a pensar que poderá ter ocorrido oxidação dessa matéria pelo ferrato(VI) de potássio que não atuou exclusivamente nos microrganismos. Sobre esse fenómeno de oxidação, houve um aumento de hidróxidos de ferro que pode ter simultaneamente aumentado a presença de sólidos e reduzir a CQO.

Ainda para a AR de Beirolas, as doses e tempos de contacto testados não permitem verificar se ocorre uma diminuição mais acentuada com o aumento da dose, dado que tanto a dose mais baixa com o tempo de contacto mais baixo (Bei_6,15) obteve a mesma percentagem de redução, de 59%, da dose mais alta com tempo de contacto mais elevado (Bei_10,30).

Na AR de Chelas, os ensaios provocaram um aumento de CQO, mais acentuado quando aplicada a dose de 10 mg.L⁻¹ de 155%. Entre as mesmas doses houve um efeito do tempo de contacto, que causou um aumento mais acentuado para o tempo de contacto de 30 minutos, tanto na dose de 6 mg.L⁻¹ como na de 10 mg.L⁻¹.

Para a AR de Alcântara, ocorreu uma diminuição de CQO, excetuando para a dose de 1,8 mg.L⁻¹ e o tempo de contacto de 10 minutos, cujo valor se manteve. As maiores reduções deste parâmetro ocorrem com a dose de 2,1 mg.L⁻¹ e tempo de contacto de 10 e 20 minutos correspondendo a 30%. A dose mais elevada, de 2,4 mg.L⁻¹ com 30 minutos de contacto não obteve maior redução, apenas de 9%, em relação aos outros ensaios com o mesmo tempo de contacto. Sendo assim, não é possível estabelecer uma relação entre doses e/ou tempos de contacto ótimos, devido à elevada variabilidade dos resultados.

Mais uma vez, como se apresenta no sub-subcapítulo 2.4.4 *Influências sobre parâmetros físico-químicos*, referem-se de seguida as alterações sofridas pelo parâmetro SST estudos efetuados que se aproximam mais das condições de ensaio presentes na dissertação.

De acordo com Jiang *et al.*, (2007), ocorreu uma maior redução com o aumento das doses experimentadas (4, 7 e 15 mg.L⁻¹), numa AR com elevada CQO, atingindo até 28%.

No estudo de Wang *et al.*, (2018) foram testadas doses crescentes (0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹), verificando-se reduções crescentes, até à dose de 40 mg.L⁻¹, de 20,25%, sofrendo um decréscimo posteriormente. Para a dose de 5 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹, as reduções são de cerca de 15,5% e 17,5%.

Luca *et al.*, (2002) também analisou a CQO no final dos ensaios de desinfecção e obteve resultados bastante variados. Com efluente das lagoas de estabilização as doses de 3,6 e 6,0 mg.L⁻¹ provocaram um aumento de 22,4% e uma redução de 28,6% respetivamente. O efluente de UASB,

nas mesmas condições, provocou reduções de 32,8% e 16,0% para as respetivas doses. Para a amostra do reator do tipo SBR as doses testadas variaram de 0,5 a 6,0 mg.L⁻¹ e obtiveram aumentos de 80%, 22%, 68%, 41%, 11% e 29%. Finalmente, para a amostra do reator de lamas ativadas em baixa carga, para as mesmas doses a variação foi de -18%, 5%, 16%, 7%, -13% e -16%. Existem demasiadas variações neste parâmetro, mas consegue-se visualizar que a dose máxima testada de 6,0 mg.L⁻¹ em três dos efluentes testados provocou reduções até 28,6%.

A CQO é um parâmetro que possui limites legais de descarga. Para descargas em meio recetor, o VLE é de 150 mgO₂.L⁻¹, sendo que todos os ensaios cumprem este valor.

Para descargas em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização a concentração de CQO tem de ser inferior a 125 mgO₂.L⁻¹. Este valor também é cumprido por todos os ensaios, sendo necessário ter atenção à dose máxima testada na AR de Chelas cujos valores obtidos são bastante próximos.

Como se observa, pelos resultados obtidos experimentalmente e pelos dos estudos referidos, para ocorrer uma diminuição de CQO, a dose de ferrato(VI) de potássio necessita de ser elevada. Terão sempre de se efetuar ensaios laboratoriais para determinar a dose ótima para a desinfeção e que também provoque, desejavelmente, a diminuição de CQO.

Os valores originais das determinações de CQO efetuadas encontram-se no Anexo II e Anexo III para as AR das ETAR de Beirolas e Chelas e AR da ETAR de Alcântara, respetivamente.

4.2.6. Azoto kjeldahl

Os resultados das determinações de azoto kjeldahl encontram-se na Figura 4.8.

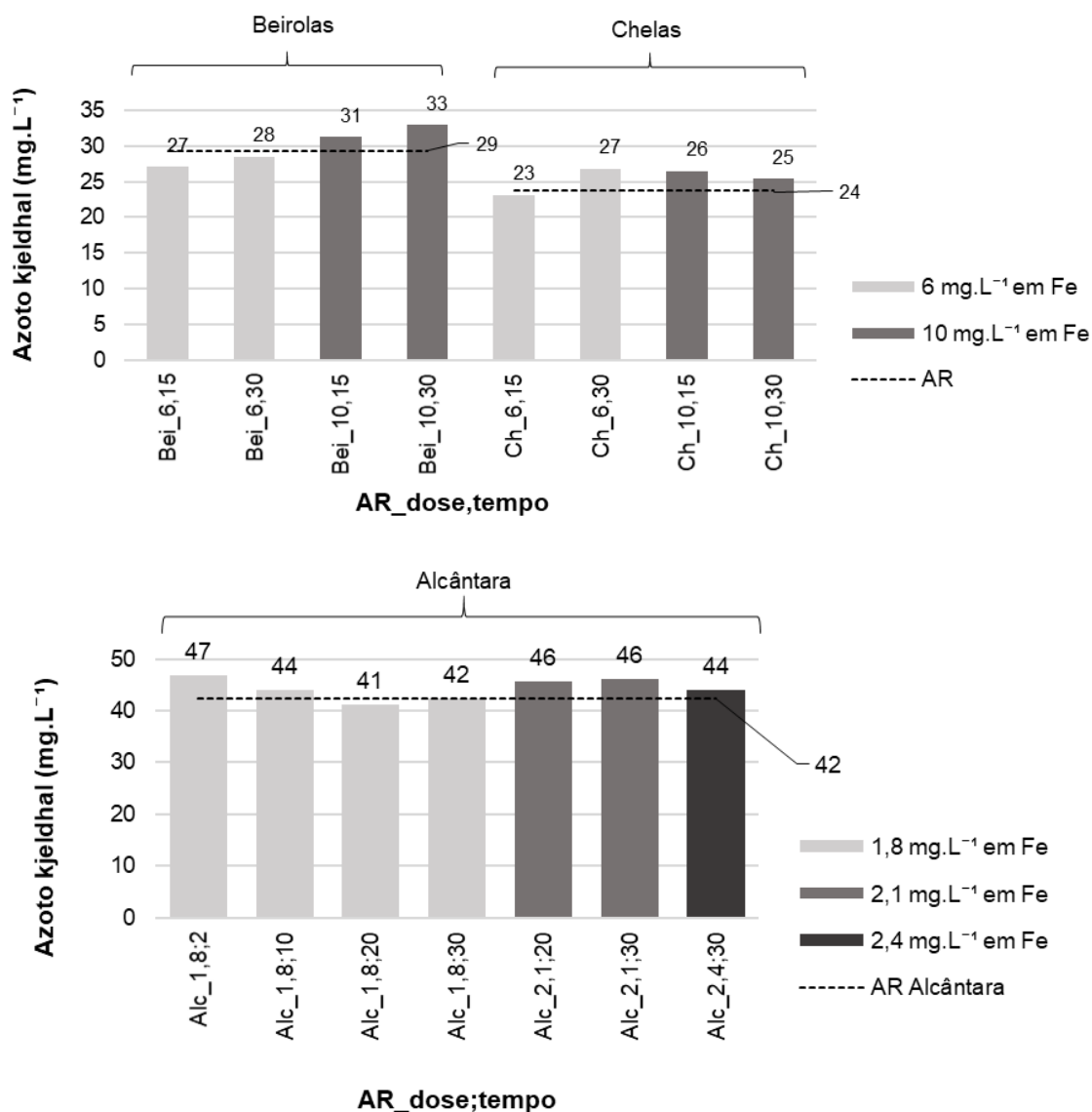


Figura 4.8 – Resultados de Azoto kjeldahl dos ensaios de desinfeção.

Como se observa pela Figura 4.8 a variação deste parâmetro é ligeira, tanto nos aumentos como nas reduções.

Para a AR de Beirolas houve uma redução ligeira com a dose de 6 mg.L⁻¹ e um aumento ligeiro com a dose de 10 mg.L⁻¹.

Para a AR de Chelas houve um aumento ligeiro para os ensaios com a dose mais alta e da dose mais baixa e tempo de contacto de 30 minutos. Verificou-se uma redução, embora pouco acentuada, no ensaio com a dose de 6 mg.L⁻¹ e tempo de contacto de 15 minutos.

Para a AR de Alcântara, apesar das doses terem sido inferiores, os resultados do azoto kjeldahl apresentam aumentos e diminuições semelhantes, não parecendo existir uma relação entre doses, tempos de contacto ou os valores iniciais deste parâmetro na AR não desinfetada.

Este fenómeno leva a crer que a atuação do ferrato(VI) sobre este parâmetro não é significativa e que as variações são devido à incerteza do método, que não se encontra disponível em APHA (2005).

O estudo de Luca *et al.*, (2002) determinou o azoto total, o azoto amoniacal e os nitratos após o tratamento com ferrato(VI) de potássio. O Quadro 4.4 apresenta os aumentos máximos e reduções registados dos parâmetros bem como a dose de ferrato(VI) de potássio doseada e a amostra de efluente onde foi testado.

Quadro 4.4 – Aumentos e diminuições dos parâmetros relacionados com a concentração de azoto (Luca *et al.*, 2002).

Parâmetros	Nitratos (mg.L ⁻¹)	Azoto total (mg.L ⁻¹)	Azoto amoniacal (mg.L ⁻¹)
Aumento máximo	1,11	2,81	1,27
Dose K ₂ FeO ₄ (mg.L ⁻¹ em Fe)	4,9	6,0	1,2
Amostra	Reator do tipo SBR	Efluente de UASB	Reator do tipo SBR
Redução máxima	4,73	10,54	1,98
Dose K ₂ FeO ₄ (mg.L ⁻¹ em Fe)	3,6	0,5	2,7
Amostra	Reator do tipo SBR	Lamas ativadas em baixa carga	Lamas ativadas em baixa carga

Como se observa, as diminuições superam sempre os aumentos máximos em todos os parâmetros. Poderá ocorrer, em teoria, a oxidação do azoto amoniacal que passa a nitrato, resultando numa oscilação entre estes dois parâmetros. Neste estudo não se observam resultados que permitam concluir que esse fenómeno ocorreu, levando a pensar em que a dose de ferrato(VI) de potássio teria de ser superior às testadas, para existir poder oxidante suficiente (Luca *et al.*, 2002).

O parâmetro azoto kjeldahl compreende o azoto orgânico e o azoto amoniacal, não sendo incluído diretamente na legislação como parâmetro limitante na descarga de AR em meio recetor, ou mesmo para água destinada à rega. Em vez disso, são utilizados parâmetros como o azoto total e azoto amoniacal, que não foram determinados individualmente. Apesar disso, a determinação do azoto kjeldahl permite concluir que é provável que não ocorra uma variação acentuada dos parâmetros relacionados com a concentração de azoto na AR com as doses testadas.

Os valores originais que derivaram das determinações do azoto kjeldahl efetuadas encontram-se no Anexo II e Anexo III para as AR das ETAR de Beirolas e Chelas e AR da ETAR de Alcântara, respetivamente.

4.2.7. Coliformes totais e fecais

Os resultados referentes às determinações de CF encontram-se representados na Figura 4.9. Todas as AR têm representações gráficas específicas para uma melhor visualização.

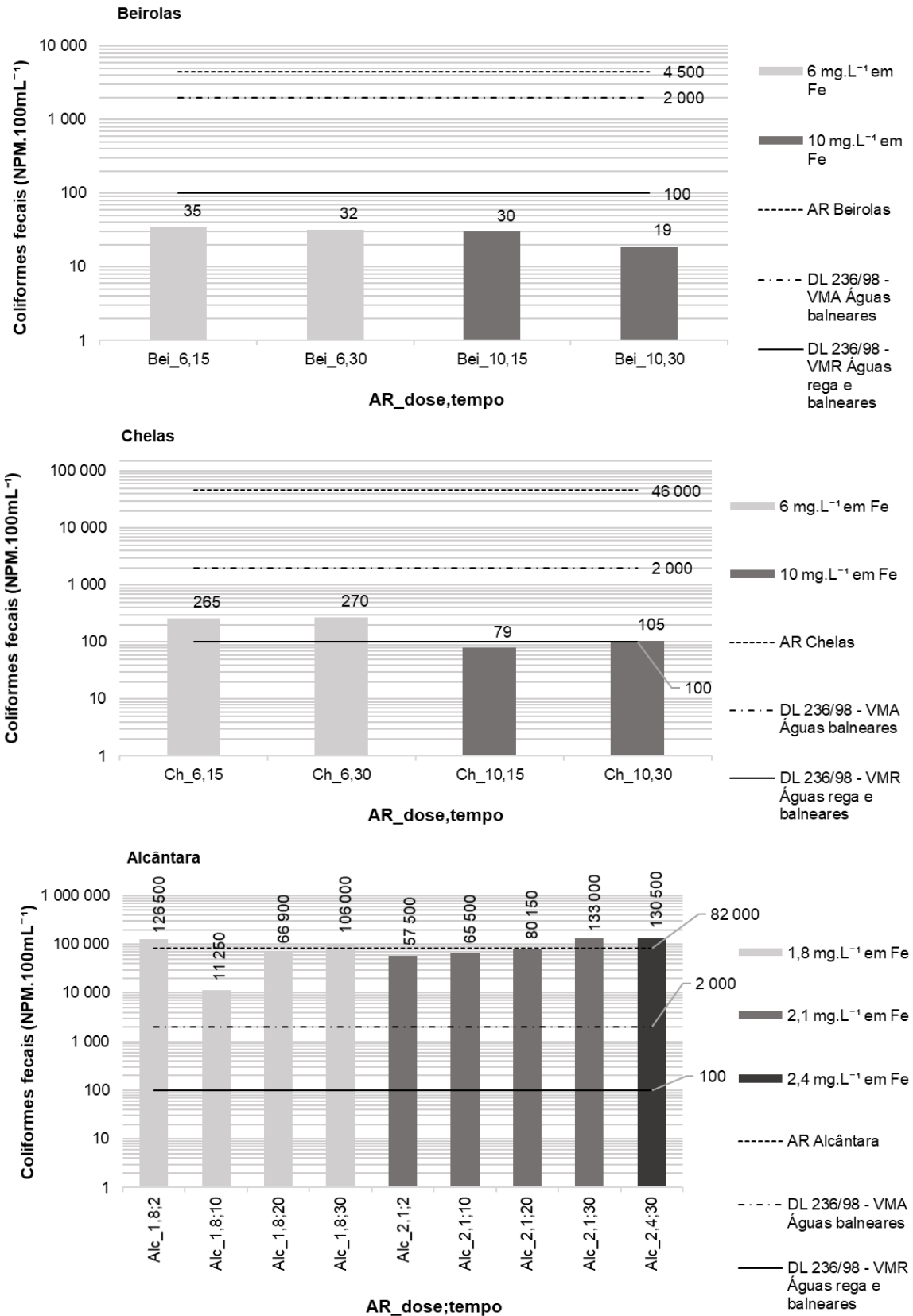


Figura 4.9 – Resultados de coliformes fecais dos ensaios de desinfecção.

Como se observam nos gráficos que integram a Figura 4.9, existem duas linhas que definem o limite legal correspondente ao VMR da qualidade de águas balneares e destinadas à rega (100 NPM.100mL⁻¹) e ao VMA da qualidade das águas balneares (2 000 NPM.100mL⁻¹), sendo que este parâmetro não é considerado na descarga da AR em meio recetor, logo não existe limite. A terceira linha define o valor de CF da AR não desinfetada, sem adição de ferrato(VI) de potássio.

A AR da ETAR de Beirolas após tratamento secundário apresentava um valor de CF de 4 500 NPM.100mL⁻¹, muito acima do que qualquer um dos limites impostos pela legislação para reutilização e de qualidade das águas balneares em relação a este parâmetro. Após a desinfecção com o ferrato(VI) de potássio todas as doses e tempos cumprem os limites legais, tendo-se obtido maior redução de CF com a dose de 10 mg.L⁻¹ e tempo de contacto de 30 minutos. Apesar disso, demonstra-se que para o cumprimento dos limites, a dose mínima testada para este efluente de 6 mg.L⁻¹ é suficiente para eliminar os CF. O tempo de contacto parece não ter influenciado muito no ensaio com a dose mais baixa.

Para a AR da ETAR de Chelas registaram-se diminuições muito satisfatórias em relação ao valor original de CF de 46 000 NPM.100mL⁻¹. A dose de 6 mg.L⁻¹ não é suficiente para cumprir o VMR da qualidade de águas balneares e destinadas à rega, sendo que a dose de 10 mg.L⁻¹ fica no limite, o que também oferece pouca segurança. Apesar disso, cumpre o limite dos 2 000 NPM.100mL⁻¹. O tempo de contacto não parece ter influência na reação, o que indica que a desinfecção é rápida, ocorrendo possivelmente antes do tempo de contacto testado.

Para a AR de Alcântara, nenhuma das doses foi eficaz na desinfecção para nenhum dos limites de CF. Em alguns ensaios ocorreram aumentos, noutros ocorreram diminuições, mas nunca acentuadas de modo a que se confirme a ocorrência de uma desinfecção. As doses testadas com a AR de Alcântara permitem concluir que são ineficazes, não sendo possível a diminuição dos custos associados à redução da dose de reagente, no limite, até à dose de 2,4 mg.L⁻¹, a máxima testada, com resultados igualmente insuficientes. Para além das doses testadas serem bastante inferiores, o aumento de CF pode ter sido potenciado pelo elevado teor de SST e de CQO na AR pós tratamento secundário em relação às outras duas AR testadas.

Relativamente às classes de qualidade da água destinada à rega introduzidas pelo D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, todos os ensaios com AR de Beirolas se enquadram a partir da classe B, visto que a *E. coli* é um coliforme fecal sendo possível deduzi-lo com base nos resultados dos CF. Para a AR de Chelas, apenas o ensaio de dose 10 mg.L⁻¹ e tempo de contacto de 15 minutos se enquadra também a partir da classe B, sendo atribuída a todos os restantes a classe C. Para a AR de Alcântara nenhum dos ensaios se enquadra nas classes de qualidade.

Os resultados referentes às determinações de CT encontram-se representados na Figura 4.10.

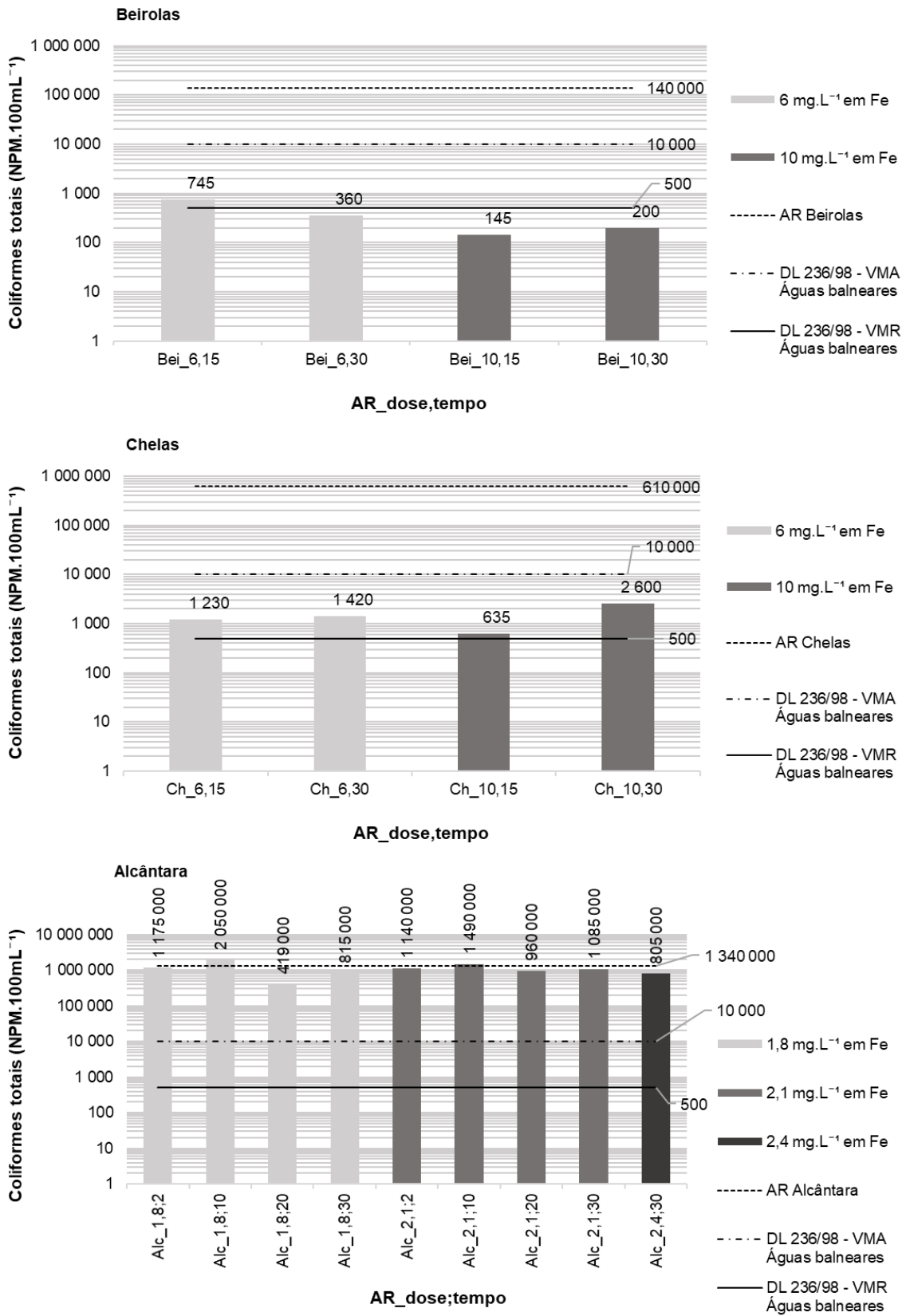


Figura 4.10 – Resultados de coliformes totais dos ensaios de desinfecção.

Como se observa na Figura 4.10 não existe limite para os CT para reutilização de água destinada à rega, só existindo para a qualidade de águas balneares com o VMR de 500 NPM.100mL⁻¹ e VMA de 10 000 NPM.100mL⁻¹.

Para a AR de Beirolas observa-se uma redução mais acentuada com a dose mais alta em relação à mais baixa. Todos os ensaios estão de acordo com o VMA, sendo que apenas o primeiro ensaio não está de acordo com o VMR de CT para a qualidade das águas balneares. Parece existir uma influência no tempo de contacto entre 15 e 30 minutos para a dose de 6 mg.L⁻¹, onde maior tempo de contacto provocou uma maior redução de CT. O mesmo não acontece para a dose mais elevada.

Os resultados para a AR de Chelas demonstram reduções bastante acentuadas face ao valor original de 610 000 NPM.100mL⁻¹. A maior diminuição ocorre com a dose de 10 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 minutos. Todos os ensaios cumprem o VMA, mas nenhum deles está abaixo do VMR de CT para a qualidade das águas balneares. O tempo de contacto não parece favorecer a desinfecção dado que para a mesma concentração o tempo de contacto de 30 minutos obteve menores diminuições do que o tempo de contacto de 15 minutos.

O ensaio de desinfecção efetuado na AR de Alcântara, mais uma vez, também não se revelou eficaz para os CT em nenhuma das doses e tempos de contacto testados. Não se revelam diferenças entre doses e tempos de contacto, tendo existido ensaios em que o parâmetro determinado ultrapassava o da AR não desinfetada, nomeadamente para 1,8 mg.L⁻¹ com 10 minutos de atuação e 2,1 mg.L⁻¹ com 10 minutos de atuação.

Apresentam-se na Figura 4.11, os resultados da percentagem de redução de CF nos ensaios efetuados, evidenciando as respetivas eficácias.

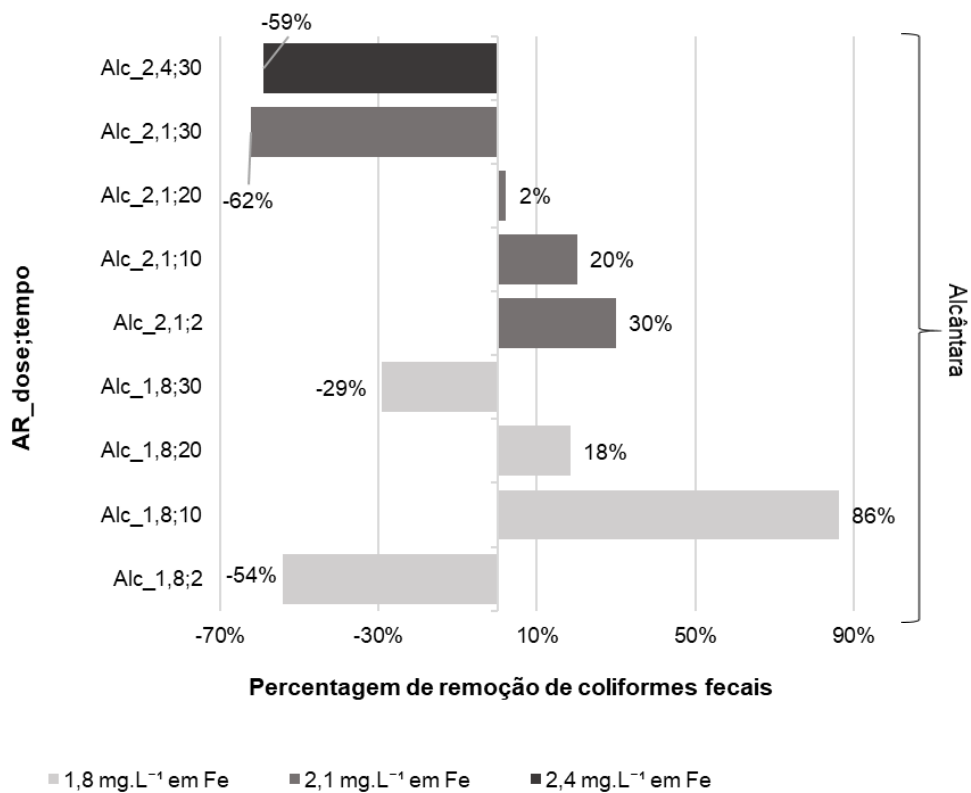
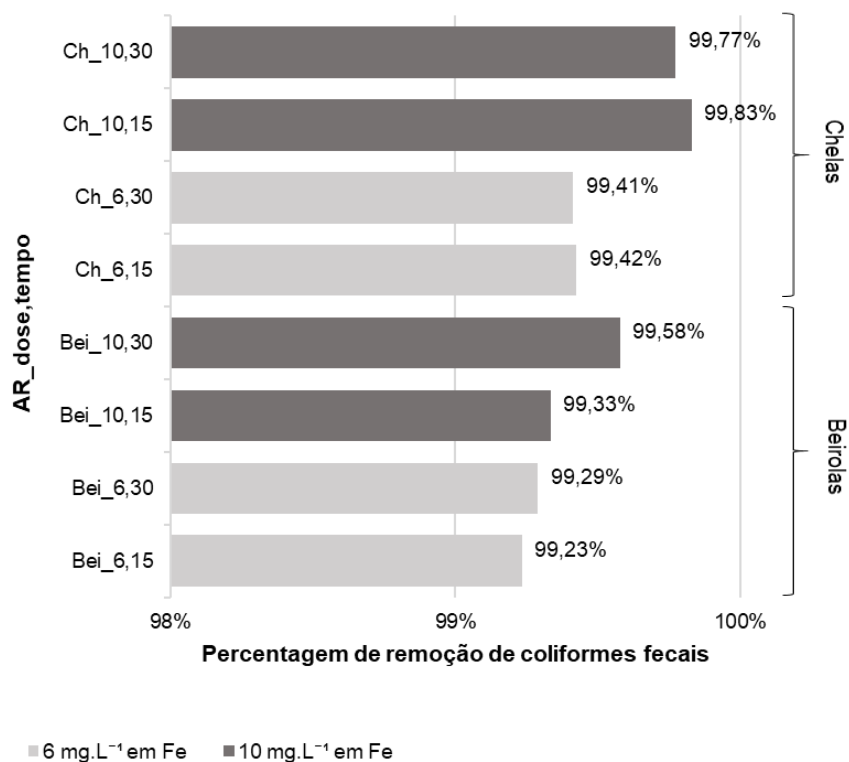


Figura 4.11 – Percentagens de remoção de coliformes fecais dos ensaios de desinfecção.

Relativamente aos resultados da AR de Beirolas, todos os ensaios atingiram os 2 log de redução (99%). O tempo de contacto mostra-se relevante nos ensaios efetuados, dado que um maior tempo de atuação resultou numa maior redução para as mesmas doses.

Todas as reduções correspondentes às condições testadas em Chelas ultrapassam as de Beirolas. Todos os ensaios atingiram 2 log de redução (99%), não existindo nenhum acima de 3 log (99,9%). Quanto ao tempo de contacto, não parece ter existido um favorecimento da desinfecção dado que um maior tempo de atuação não equivaleu a maiores reduções de CF.

A quantidade de CF era muito superior para a AR de Chelas comparativamente com Beirolas, o que pode ter provocado a diferença na percentagem de remoção. Uma outra razão para a maior percentagem de remoção incide no facto de ter ocorrido uma redução de ST com a adição de ferrato(VI) de potássio para a AR de Chelas e aumento para a AR de Beirolas, contribuindo para a não deteção dos microrganismos que estavam agregados aos sólidos que decantaram.

Mesmo assim, a eficácia de remoção de CF da AR de Beirolas também é muito satisfatória, possivelmente devido à pouca presença de sólidos (apesar do aumento induzido pela adição do desinfetante) na AR não desinfetada e CQO, que pudessem ter dificultado a atuação do reagente.

Para a AR de Alcântara conclui-se que nenhum dos ensaios atingiu 1 log de remoção (90%), sendo que 4 dos ensaios obtiveram percentagens negativas de remoção até um máximo de 62% dos CF que existiam na AR não desinfetada.

Com base na informação apresentada no Quadro 2.13 no sub-subcapítulo 2.4.3, existem poucos estudos que obtiveram reduções inferiores às alcançadas na presente dissertação, para CT e CF. As doses e tempos testados para a AR de Chelas e Beirolas foram selecionados numa perspetiva conservadora, demonstrando-se pelos resultados que foi decisão mais sensata.

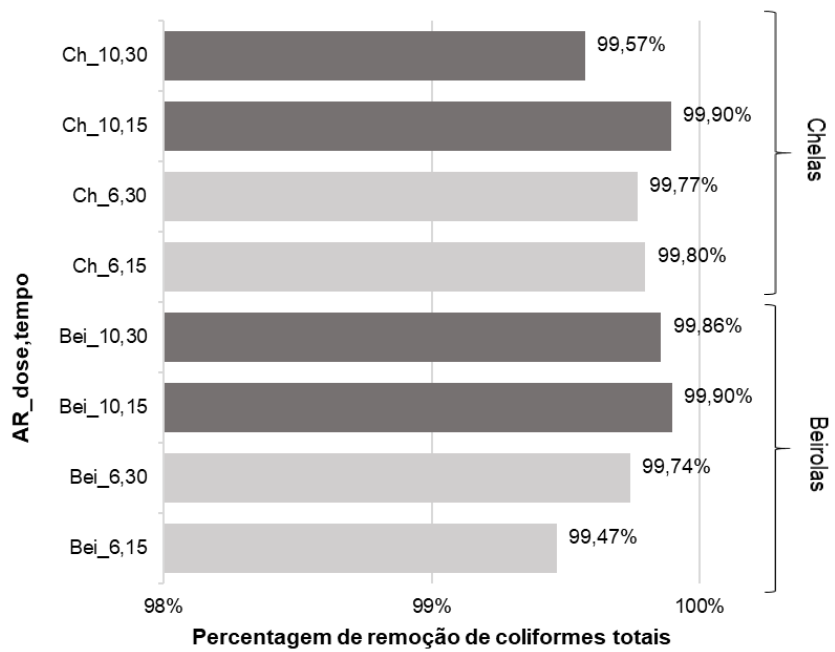
Para todas as doses testadas as reduções de CF obtidas não ultrapassam nenhum dos estudos presentes no Quadro 2.13 que melhor se enquadram com o tipo de amostra, as condições de ensaio, as doses e tempos testados. Este fenómeno pode dever-se ao facto do ferrato(VI) de potássio utilizado ter uma pureza de 30%, existindo muitas impurezas de hidróxidos de ferro que podem interferir na desinfecção. O facto de o pH ter aumentado com o doseamento do reagente pode também contribuir para as menores reduções de CF, pois quanto maior esse valor, maior a ocorrência de estabilidade do ferrato(VI) de potássio no doseamento e menor ação de desinfecção.

O estudo de Jiang *et al.*, (2007) obteve percentagens de redução de *E. coli* acima de todos os outros mencionados no Quadro 2.13, embora seja necessário referir, que a AR utilizada foi água residual sintética (com base nas características principais de uma AR real) e o pH foi ajustado para 5,5.

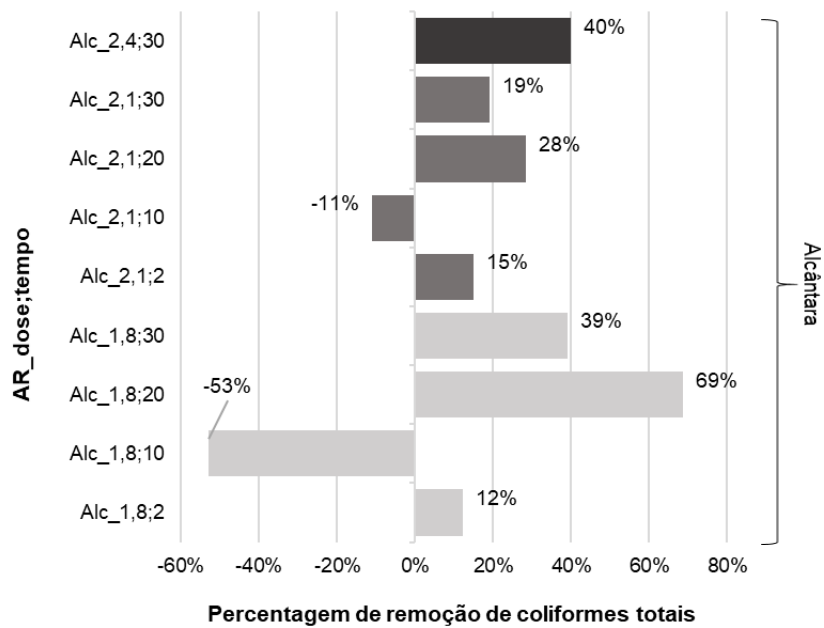
A maioria dos estudos não explora o efeito do tempo de contacto, com exceção do estudo de Jiang *et al.*, (2007), que demonstra que o tempo de contacto tem influência na redução de *E. coli* com uma

mesma dose. Para o ensaio efetuado com um pH de 5,5 uma dose de 2 mg.L⁻¹ com 30 minutos de atuação atinge reduções idênticas à de 4 mg.L⁻¹ e 5 minutos de contacto. Para o ensaio a pH 7,5 (que mais se aproxima da AR testada) a dose de 6 mg.L⁻¹ com o tempo de contacto de 30 minutos alcança uma mesma redução face à dose de 8 mg.L⁻¹ para todos os tempos de contacto a partir dos 10 minutos, inclusive.

Apresentam-se na Figura 4.12, os resultados da percentagem de redução de CT nos ensaios efetuados.



■ 6 mg.L⁻¹ em Fe ■ 10 mg.L⁻¹ em Fe



■ 1,8 mg.L⁻¹ em Fe ■ 2,1 mg.L⁻¹ em Fe ■ 2,4 mg.L⁻¹ em Fe

Figura 4.12 – Percentagens de remoção de coliformes totais dos ensaios de desinfecção.

As reduções de CT são globalmente superiores às de CF.

Para a AR de Beirolas, todos os ensaios obtiveram reduções superiores a 2 log (99%), com destaque para a dose de 10 mg.L⁻¹ com o tempo de contacto de 15 onde a redução atingiu os 3 log (99,9%). O tempo de contacto parece promover a desinfecção para os ensaios de 6 mg.L⁻¹ dado que um maior tempo de atuação resultou numa maior percentagem de redução.

Para a AR de Chelas, todos os ensaios também ultrapassaram 2 log de remoção (99%), sendo que também, apenas o ensaio de 10 mg.L⁻¹ e 15 minutos atingiu 3 log de remoção (99,9%). Quanto ao tempo de contacto, este não parece favorecer a desinfecção dado que para as mesmas doses e tempo de atuação de 30 minutos se obtiveram reduções inferiores em relação ao tempo de atuação de 15 minutos.

Quanto aos ensaios efetuados com AR de Alcântara nenhum deles atingiu 1 log de remoção (90%), sendo que 2 deles obtiveram percentagens negativas de remoção até um máximo de 53% dos CT que existiam na AR não desinfetada. Apesar disso, observa-se pela Figura 4.12 que o tempo de contacto parece favorecer a desinfecção, em qualquer dose, ocorrendo maior redução com 20 e 30 minutos de atuação.

Mais uma vez, para as condições testadas na presente dissertação, existem poucos estudos que obtiveram resultados abaixo daqueles obtidos, a maioria obteve reduções de CT muito acima.

Para a dose de 6 mg.L⁻¹ os estudos de Farooqi e Bari (1988) e Luca *et al.*, (2002) obtiveram reduções de 39% para 5,6 mg.L⁻¹ para o primeiro estudo e de 97,1%; 96,2%; 99,6% e 95,4% para uma dose de 6 mg.L⁻¹ e 30 minutos de atuação em várias amostras de efluente.

Ambos os estudos doseiam ferrato(VI) de potássio, que é considerada uma forma de ferrato(VI) menos eficaz do que o produzido através da síntese eletroquímica e utilizado imediatamente (Barişçi *et al.*, 2014; Barişçi, 2017).

Mais uma vez a pureza do reagente pode ser colocada em causa, bem como o aumento de pH que pode interferir na ação desinfetante do ferrato(VI) de potássio.

Para as doses mais elevadas testadas, todos os estudos obtiveram percentagens de remoção superiores às obtidas com 10 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) de potássio.

O estudo de Cui *et al.*, (2018) obteve resultados muito satisfatórios com doses que chegam até aos 9 mg.L⁻¹, tendo sido utilizado ferrato(VI) de potássio a 96% em que o tempo de contacto foi de 2 horas e deixando-se as amostras sedimentarem durante 30 min após o ensaio de desinfecção. Todas estas condições podem ter contribuído para um melhor resultado, atingindo-se 99,96% de remoção de CT para a concentração mais elevada testada.

De acordo com USEPA (2007), um estudo efetuado com AR de uma ETAR situada na Flórida obteve reduções até 99,99% de CT, com doses de 3 a 10 mg.L⁻¹ em variadas condições de ensaio, que se

verifica bastante superior face aos resultados obtidos experimentalmente para a dose testada de 10 mg.L⁻¹.

Em relação às doses mais próximas das testadas na AR de Alcântara, observa-se que o estudo de Farooqi e Bari (1988), que testou doses de 1,1 e 3,4 mg.L⁻¹, obteve reduções de 9% e 27% respetivamente. Sendo que as concentrações testadas na presente dissertação foram de 1,8, 2,1 e 2,4 mg.L⁻¹ o intervalo enquadra-se possivelmente nos resultados obtidos para esta AR. Se forem seleccionadas apenas as percentagens de redução cujo tempo de contacto é de 20 e 30 minutos apenas uma delas não supera os resultados do estudo de Farooqi e Bari (1988):

- Alc_1,8;20 – 69%
- Alc_1,8;30 – 39%
- Alc_2,1;20 – 28%
- Alc_2,1;30 – 19%
- Alc_2,4;20 – 40%

As determinações dos coliformes totais e fecais foram efetuadas no Laboratório de Microbiologia da Labiagro, cujos valores originais se encontram-se no Anexo IV e Anexo V para as AR das ETAR de Beirolas e Chelas e AR da ETAR de Alcântara, respetivamente.

A Figura 4.13 mostra as diferenças entre classes de qualidade introduzidas pelo D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, atribuídas a cada ensaio antes e após a desinfeção. Nota-se que apenas se incluíram quatro parâmetros dos seis existentes, pois não foram determinados o azoto amoniacal e total. Assumiu-se que, uma vez que o CQO é um parâmetro que inclui o CBO, o CQO equivale (por excesso) ao CBO. Aplicou-se o mesmo raciocínio ao parâmetro *E. coli* que está integrado nos CF. Estas assunções permitem que se faça uma análise mais completa sobre as classes das diversas condições de ensaio mesmo sem se ter determinado os parâmetros em específico, dado que o mesmo D.L. apenas ficou disponível já quando as análises se encontravam programadas.

No Anexo VI encontram-se os valores que serviram de base para a construção da figura.

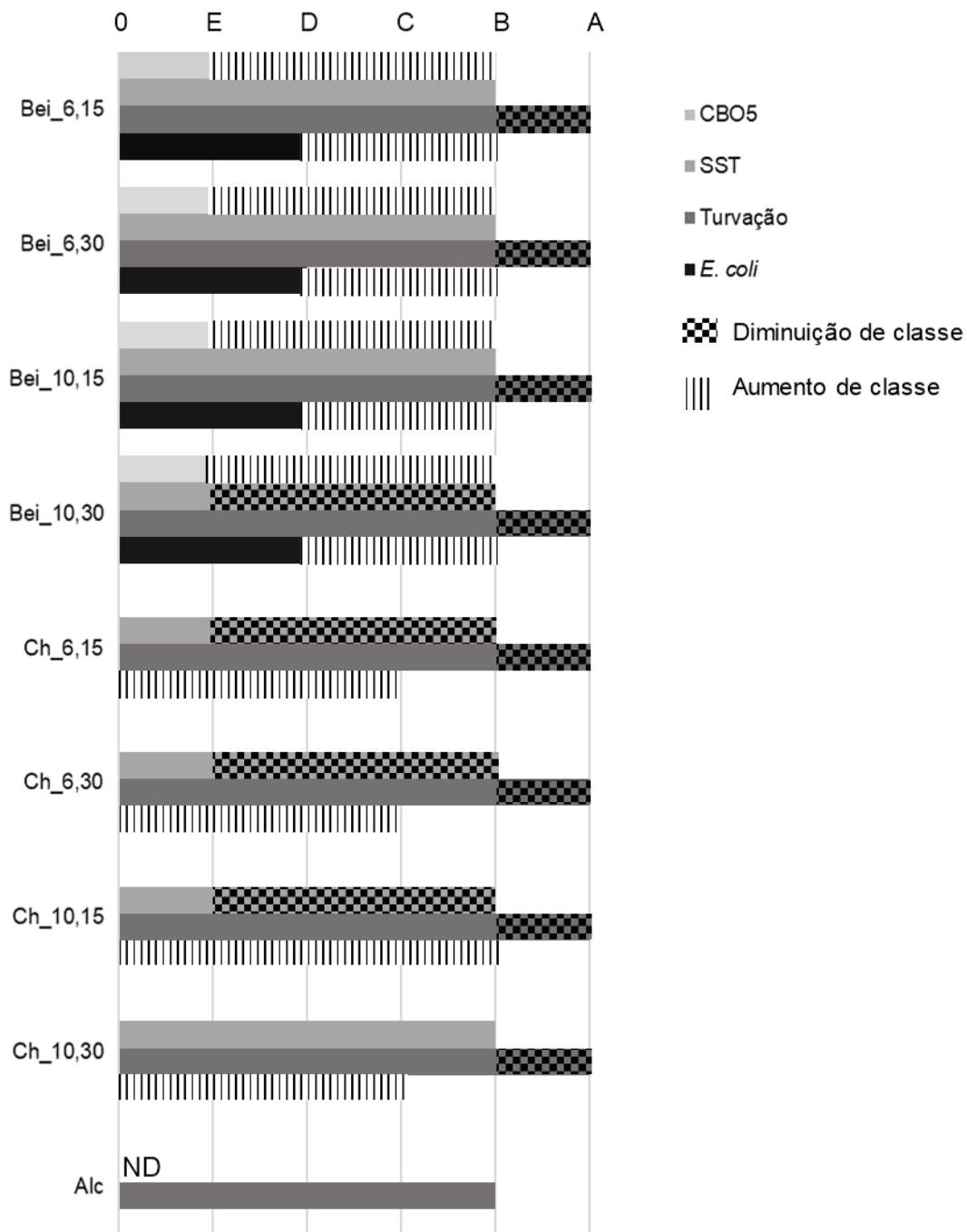


Figura 4.13 – Diferenças entre classes de qualidade para cada ensaio antes e após a desinfecção.

Tal como se observa na Figura 4.13 ocorreram melhoramentos e agravamentos de classe de qualidade com o ensaio de desinfecção para a AR de Beirolas e de Chelas, sendo que para a AR de Alcântara as classes se mantêm.

As melhorias de classe ocorreram com a AR de Beirolas e de Chelas em relação ao parâmetro de CBO₅, medido indiretamente pela CQO, e ao parâmetro *E. coli*, medido indiretamente pelos CF. Se

tivessem sido determinados diretamente os parâmetros haveria a possibilidade de a classe de qualidade ser superior, não sendo possível afirmar isso com os resultados obtidos.

Os agravamentos de classe ocorreram com os parâmetros de SST e turvação, na AR de Beirolas e de Chelas. Não foram determinados os SST para os ensaios da AR de Alcântara, logo não se pode concluir o efeito das doses nesse efluente.

Para a AR de Beirolas, a dose de 6 mg.L^{-1} e tempo de contacto de 15 e 30 minutos e 10 mg.L^{-1} com 15 minutos de atuação permitem que lhe seja atribuída a classe de qualidade B para os parâmetros analisados. A dose de 10 mg.L^{-1} e tempo de contacto de 30 minutos passa a pertencer à classe E devido ao parâmetro de SST.

Para a AR de Chelas, devido aos resultados de CQO há a possibilidade de nenhum ensaio se enquadrar com qualquer classe de qualidade, levando à necessidade de efetuar as determinações de CBO_5 para verificar esse facto. Para além do CQO, os SST também provocam a diminuição de classe para E.

Para a AR de Alcântara, o valor elevado de CQO e de CF impedem a atribuição de classe, não tendo ocorrido uma desinfeção eficaz com as doses e tempos testados.

Apesar de não terem sido determinados o azoto amoniacal e o azoto total, como o ferrato(VI) não parece fazer variar estes parâmetros, extrapola-se que uma AR que possua estes parâmetros dentro dos valores limites, não será com a aplicação de ferrato(VI) que provoque a sua ultrapassagem.

4.2.8. Concentração residual de ferrato(VI) de potássio

Na Figura 4.14, apresentam-se as concentrações residuais para os ensaios com AR de Beirolas e Chelas.

Os resultados da concentração de ferrato(VI) de potássio residual não foram possíveis de determinar para a AR de Alcântara devido a interferências no método de determinação.

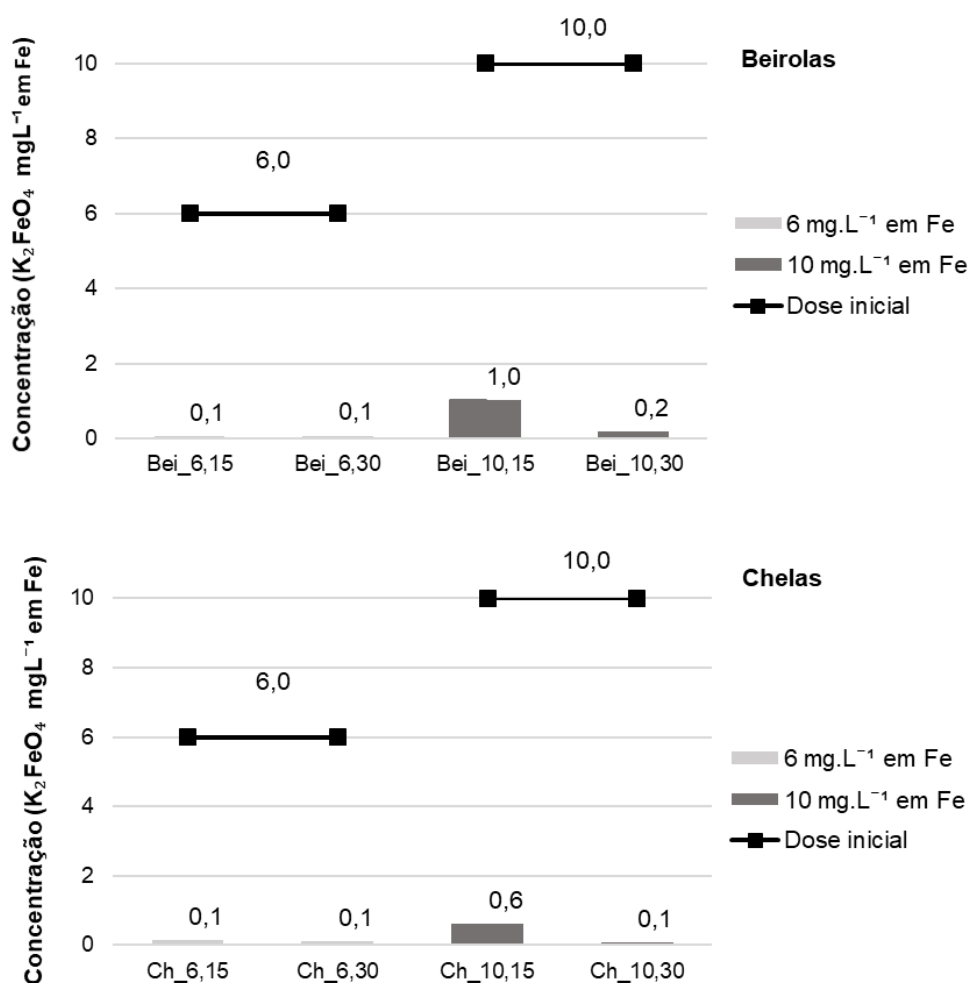


Figura 4.14 – Resultados de concentração residual de ferrato(VI) de potássio.

No anexo VII são apresentadas as leituras efetuadas a 415 nm para todas as amostras.

Como se observa pela Figura 4.14, em relação ao ferrato(VI) de potássio doseado, as concentrações no final do ensaio são muito reduzidas.

Para as doses de 6 mg.L⁻¹ qualquer tempo de contacto foi suficiente para ocorrer degradação quase na totalidade (98%) independentemente da AR utilizada no ensaio. Isto poderá indicar que a reação do ferrato(VI) ocorreu antes dos 15 minutos, podendo ser uma razão pela qual a remoção de CF e CT não tenha sido muito favorecida pelo tempo de contacto para esta dose.

Para as concentrações iniciais de 10 mg.L⁻¹ observa-se claramente uma diferença entre tempos de contacto. A redução foi de 90% para a AR de Beirolas e 94% para a AR de Chelas com um tempo de contacto de 15 minutos, ocorrendo maior degradação com 30 minutos de contacto de 98% para Beirolas e 99% para Chelas. O tempo de contacto de 15 minutos não é suficiente para a degradação do ferrato(VI) de potássio, restando ainda algum poder de atuação.

Muitos estudos referem o ferrato(VI) como sendo um reagente que não produz vestígios, nem subprodutos tóxicos para o ambiente (Jiang *et al.*, 2006; Talaiekhosani *et al.*, 2017; Elnakar e Buchanan, 2019).

De acordo com o estudo de Elnakar e Buchanan (2019), com uma dose de ferrato(VI) de potássio de 5,6 mg.L⁻¹ em Fe, as concentrações a partir de 5 minutos são inferiores a 0,05 mg.L⁻¹. Aquilo que se destaca neste estudo é uma maior rotação na mistura (750 rpm) face ao ensaio efetuado (200 rpm) e o pH da AR que é mais baixo (6,7) o que pode potenciar a degradação. O ferrato(VI) degrada-se, originando hidróxidos de ferro que não foram contabilizados na presente dissertação nem no estudo de Elnakar e Buchanan (2019).

O ferro um parâmetro limitado pela legislação na descarga no meio recetor e de água destinada à rega. Mesmo não se tendo efetuado a determinação do ferro, é provável que esse valor ultrapasse a concentração limite, dada a fraca pureza do reagente e as doses aplicadas.

As dificuldades encontradas com os ensaios respeitantes à ETAR de Alcântara, e considerando o que ficou dito no capítulo 3, percebeu-se que havia necessidade de perceber se haveria algum componente da água residual que estivesse a ser, potencialmente responsável pelas dificuldades registadas. Esta situação ditou a realização dos ensaios de avaliação da interferência dos cloretos.

4.2.9. Ensaio de cloretos

A determinação efetuada para a AR de Alcântara demonstrou que esta AR possuía uma concentração de 559 mg.L⁻¹ de iões cloreto.

Os resultados do ensaio de cloretos efetuado para a AR de Alcântara encontram-se representados de no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 – Resultados das leituras de absorvência no ensaio de cloretos.

Amostra	Concentração de K ₂ FeO ₄ (mg.L ⁻¹ em Fe)	Leitura de absorvência (415 nm) ³	Concentração experimental de K ₂ FeO ₄ (mg.L ⁻¹ em Fe)
Branco	0,0	0,005	-0,2
AR Alcântara	0,0	0,498	11,7
NaCl (559 mgCl ⁻¹ .L ⁻¹)	2,4	0,206	23,4

Como se observa, pelos resultados obtidos, não tendo sido adicionado ferrato(VI) de potássio à AR a leitura deveria ser próxima do branco, o que não acontece. Há uma reação do ABTS com os compostos da AR resultando num desenvolvimento de cor, que conduz a um valor de concentração de ferrato(VI) inexistente de 11,7 mg.L⁻¹.

³ Leituras obtidas diretamente pelo espectrofotómetro, não tendo em consideração as diluições efetuadas. Os valores de concentração foram posteriormente determinados atendendo aos fatores de diluição.

A leitura da amostra de NaCl foi superior à da AR, o que indica que houve reação dos cloretos presentes no composto dissociado de cloreto de sódio e do ferrato(VI) com o ABTS. Esperava-se que a concentração experimental determinada pela leitura fosse, no máximo, de $11,7 + 2,4 = 14,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em Fe pois seria a concentração da AR de Alcântara juntamente com a concentração de ferrato(VI) doseada, mas em vez disso obteve-se um valor bastante superior de $23,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Não se consegue concluir concretamente que a interferência é exclusiva dos cloretos presentes na água, podendo existir uma sinergia entre os cloretos e o ferrato(VI) que potenciem o desenvolvimento de cor do ABTS. Ainda há a possibilidade da concentração de cloretos na amostra de AR não tenha sido a mesma no momento da determinação e da leitura de absorvência, o que também explicaria a menor concentração experimental determinada face à amostra de NaCl preparada quase no momento da leitura.

Contudo, os resultados do residual da ETAR de Chelas e de Beírolas, indicam que possivelmente, não iria restar ferrato(VI) em concentrações tão baixas aplicadas à AR de Alcântara, pelo que não é relevante a utilização de outro método de determinação que iria implicar custos acrescidos.

4.2.10. Ensaio de decantação

Devido aos resultados da turvação se revelarem tão pouco adequados, procurou avaliar-se a variação da mesma ao longo do tempo através de um ensaio de decantação após a desinfecção.

Os ensaios ocorreram em dias diferentes, mas consecutivos, o que se verifica principalmente pelos valores de SST diferentes para a mesma AR pós tratamento secundário.

Os ensaios de decantação foram realizados com AR de Beírolas, onde se observaram os maiores aumentos na turvação após a adição do reagente no ensaio de desinfecção. Apresentam-se Figura 4.15 os resultados da turvação que ocorreram ao longo do ensaio de decantação.

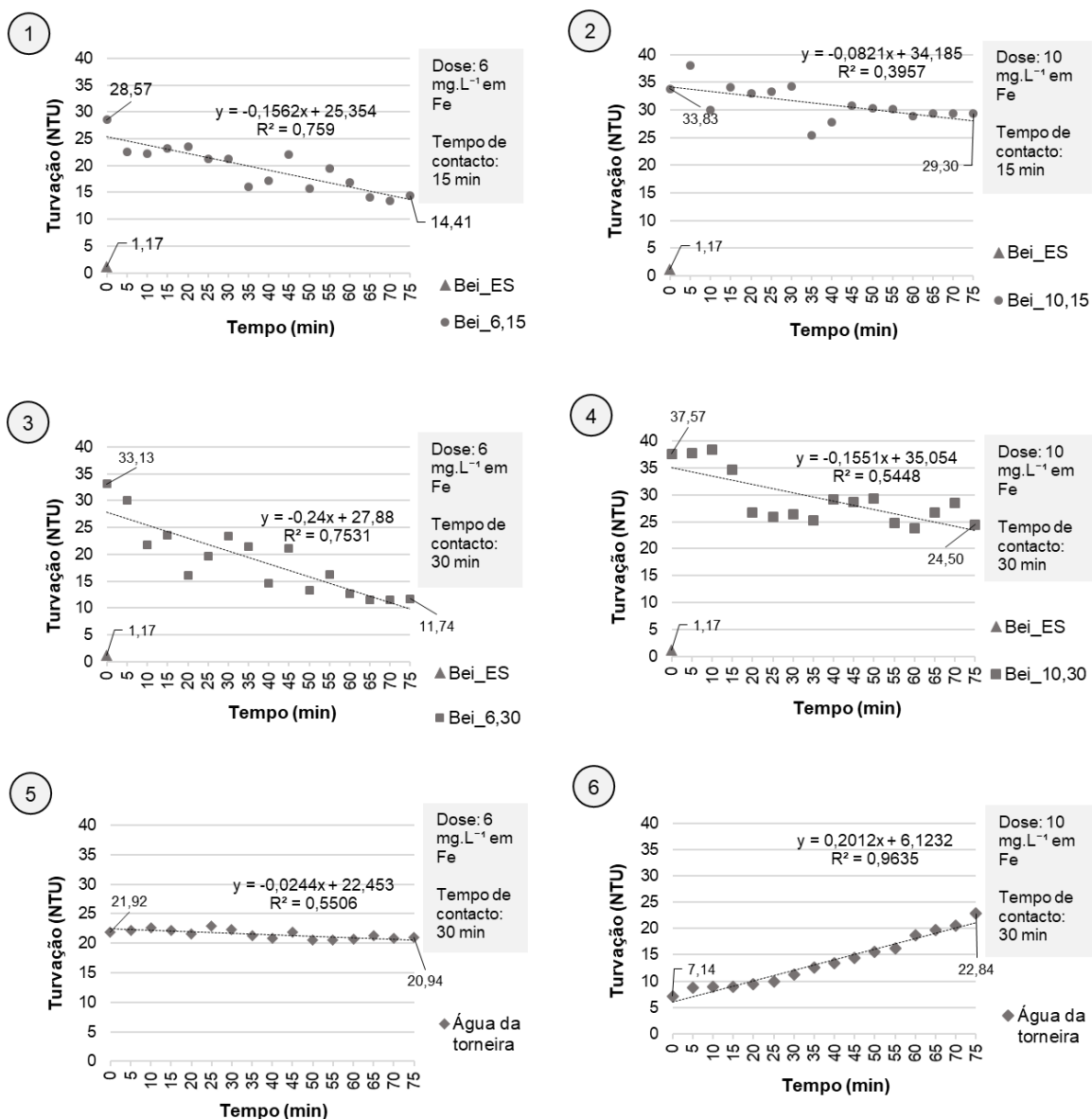


Figura 4.15 – Resultados de turvação para o ensaio de decantação.

No anexo VIII encontram-se os valores das medições efetuadas que não são especificados nos gráficos que compõem a Figura 4.15.

Globalmente, o comportamento da turvação nos ensaios de decantação foi variado. Aquilo que se verifica em todos os ensaios é o aumento da turvação no início da decantação com a adição de reagente.

No gráfico 1, o decaimento ao longo do tempo é visível, com uma redução final da turvação de 14,16 NTU, mas inferior à redução que ocorre no gráfico 2, de 21,39 NTU. Este fenómeno indicia que apesar do maior aumento da turvação no início para um tempo de contacto de 30 minutos (33,13

NTU), este parâmetro sofre uma redução e consegue atingir valores inferiores no final do ensaio comparativamente ao tempo de contacto de 15 minutos.

O gráfico 3 demonstra que o comportamento da turvação para a água da torneira com adição de reagente não varia muito. Durante o ensaio de decantação esta solução permaneceu com um tom arroxeadado, indiciando que não houve reação do ferrato(VI) de potássio com os compostos da água, não ocorrendo a formação de hidróxidos de ferro que são os principais responsáveis pela agregação e decantação dos flocos.

Para os gráficos 4 e 5 o comportamento foi semelhante comparativamente entre si com os gráficos 1 e 2. Para um tempo de contacto de 15 minutos há uma redução de 4,53 NTU enquanto que com 30 minutos de contacto a redução é de 13,03 NTU embora no início do ensaio a turvação seja mais elevada (37,57 NTU) face ao menor tempo de contacto (33,83 NTU).

Curiosamente, o gráfico 6 foi o que teve o comportamento mais peculiar, sobre o qual as razões sobre este fenómeno são inconclusivas. Com uma dose de desinfetante de 10 mg.L^{-1} a turvação da água da torneira foi crescente ao longo do tempo do ensaio de decantação. A dose máxima desencadeou uma reação desconhecida que continuou a desenvolver-se até ao final do ensaio.

Com os resultados obtidos pode-se afirmar que o tempo de contacto e a dose influenciam a remoção da turvação por decantação, sendo que o ensaio que obteve melhores resultados foi o Bei_6,30. A dose de 6 mg.L^{-1} reduziu ao máximo possível a turvação juntamente com o tempo de mistura de 30 minutos, podendo existir a possibilidade de menores doses combinadas com maiores tempos de contacto de atingir resultados superiores.

Na Figura 4.16 mostram-se os resultados dos SST e SSV que acompanharam o ensaio de decantação. Só foram determinados os SSV dos ensaios com a maior dose, pois o objetivo foi perceber se o ferrato(VI) de potássio fazia variar esse parâmetro.

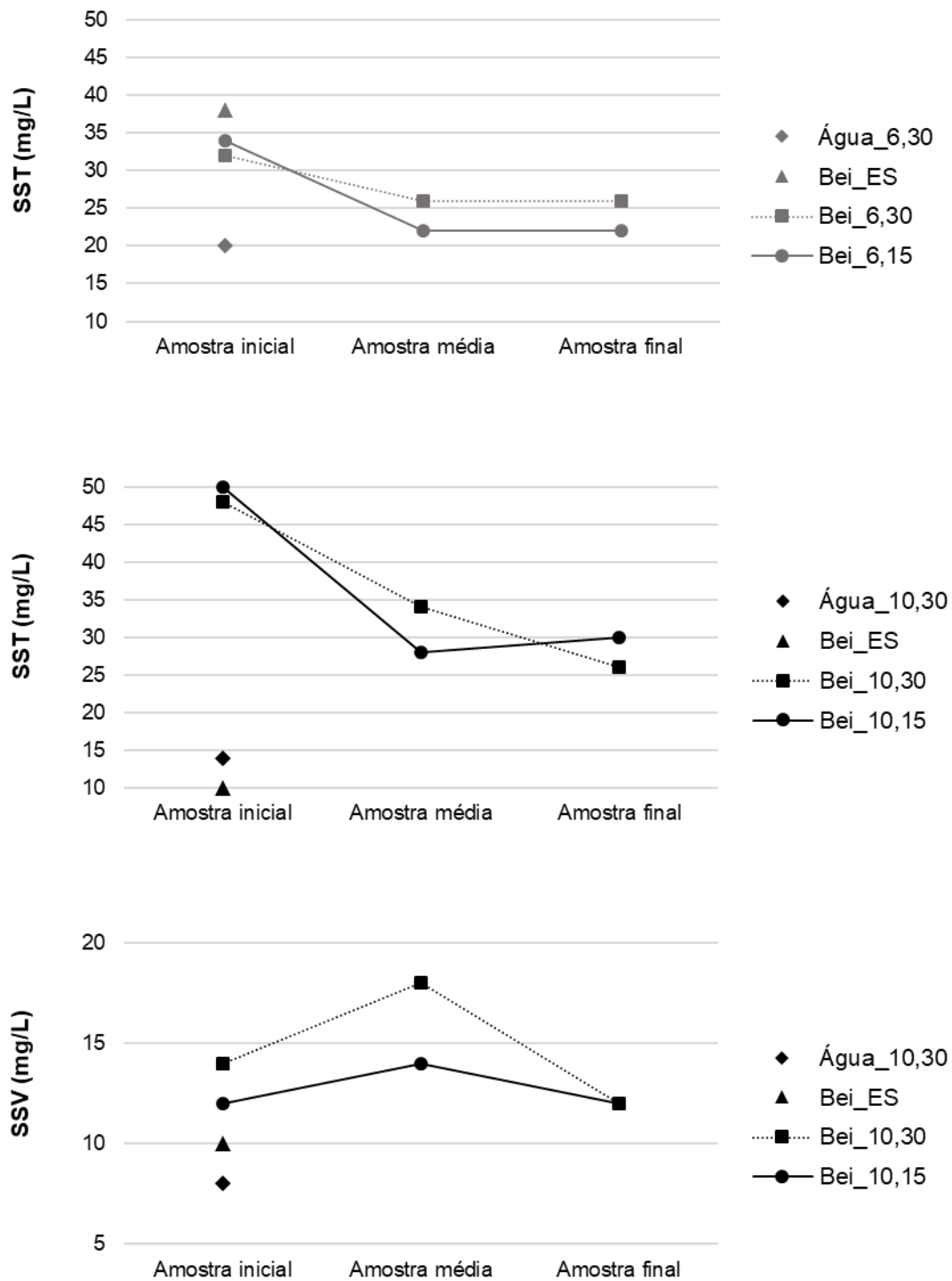


Figura 4.16 – Resultados de SST e SSV para o ensaio de decantação.

No anexo IX apresentam-se os valores das determinações de SST e SSV nos momentos do ensaio de decantação que não se encontram especificados nos gráficos que compõem a Figura 4.16.

O objetivo da medição dos SST e SSV da água da torneira foi monitorizar se as reduções com AR de Beirolas atingiriam esse valor, o que não aconteceu.

No primeiro gráfico verificam-se valores inferiores de SST no início do ensaio na AR desinfetada comparativamente com a AR não desinfetada. A adição de 6 mg.L^{-1} de reagente contribuiu para uma redução acentuada dos SST, superior para o tempo de contacto de 15 minutos.

No segundo gráfico, o mesmo não aconteceu, sendo que a dose de 10 mg.L^{-1} aumentou muito os SST da AR e mesmo com 75 minutos de decantação e a redução do parâmetro, esse valor continua a ultrapassar bastante o da AR não desinfetada.

Quanto aos SSV, não seria de esperar variações do parâmetro, já que o ferrato(VI) de potássio tem origem mineral e este parâmetro aproxima-se da quantificação da fração microbiológica da água (fração suspensa que volatiliza). As variações são ligeiras o que indicia que não houve aumento ou diminuição da fração microbiológica.

Em suma, a redução da turvação e dos SST é beneficiada com doses mais baixas de ferrato(VI) de potássio. A turvação não teve possibilidades de retornar ao valor inicial do efluente não desinfetado, com 75 minutos de decantação, mas os SST sofrem uma redução que atinge valores mais baixos comparativamente aos da AR não desinfetada.

4.3. Bioensaios

4.3.1. Teste de referência

Os resultados do teste de referência (Serra, 2019) encontram-se apresentados na Figura 4.17 de seguida.

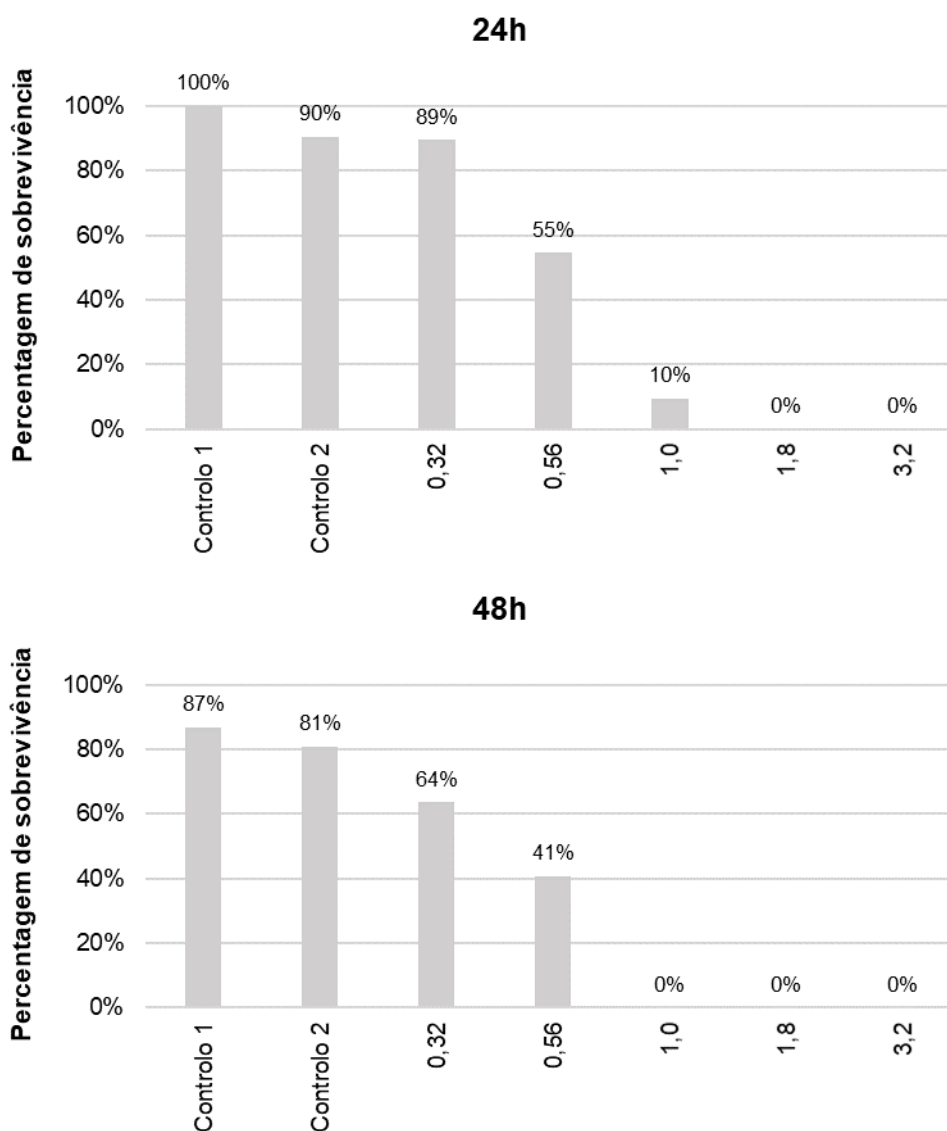


Figura 4.17 – Percentagem de sobrevivência dos indivíduos *D. magna* para 24h e 48h do ensaio de referência.

No anexo X apresentam-se as contagens dos indivíduos efetuadas com 24h e 48h de ensaio.

Tal como se observa pela Figura 4.17, a sobrevivência do controlo nas 24h é de 95% (em média), mas nas 48h é de 84%. Em teoria, significaria que o teste não tem validade, pois a sobrevivência do controlo necessita de ser superior a 10% até ao final do teste (OECD, 2004).

No Quadro 4.6 apresentam-se os resultados do EC50 para cada tempo de ensaio, bem como os limites definidos pela OECD (2004) para que o teste seja válido.

Quadro 4.6 – Comparação com o limite do EC50 para a validação do teste de referência e os resultados obtidos no teste de referência efetuado (OECD, 2004).

	EC50 (mg.L⁻¹)
24h	0,55 (0,43 – 0,66)
48h	0,51 (0,41 – 0,61)
Limites de validação	0,6 – 2,1

Tal como se verifica, os valores de EC50 do teste de referência situam-se próximos, mas fora do limite de validação do teste, tornando-o inválido.

Existiram vários impedimentos que podem ter contribuído para que o teste de referência apresente discrepâncias ligeiras, mas que não deixam de afetar a validade do mesmo, tais como:

- DAPHTOXKIT FTM *magna* possuía um prazo de validade de 31/12/2018;
- A temperatura sofreu oscilações na medida em que os ovos estiveram a 12,8 ° C numa primeira câmara, devido a problemas técnicos da mesma, passando para outra com uma temperatura mais elevada – podendo ter causado *stress* das *ephippia* e das *dáfnias* que, mesmo nestas condições eclodiram.

Infelizmente, não foi possível repetir o teste de referência devido à existência de apenas um *kit* de toxicidade e pelo facto de a encomenda de um novo implicaria custos acrescentados e tempo de espera de que não se dispunha para efetuar as determinações.

4.3.2. Teste de toxicidade aguda com ferrato(VI) de potássio

Os resultados dos ensaios de toxicidade para 24h encontram-se na Figura 4.18.

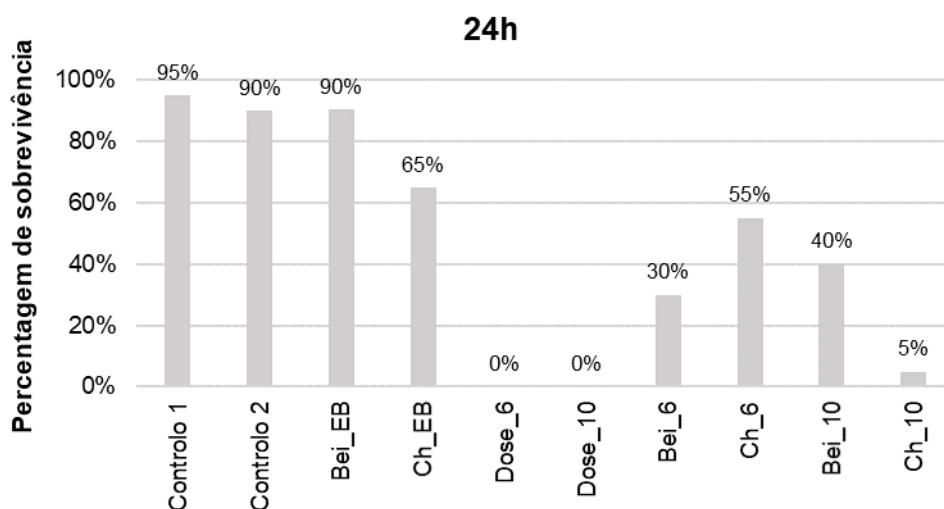


Figura 4.18 – Percentagem de sobrevivência dos indivíduos *D. magna* para 24h do ensaio de toxicidade.

No anexo XI apresentam-se as contagens dos indivíduos efetuadas com 24h e 48h de ensaio.

Como se observa pela Figura 4.18, nas 24h de ensaio a sobrevivência do controlo foi de 92,5%, superior a 90%, o que torna os resultados válidos.

As amostras de AR tiveram uma percentagem de sobrevivência superior a qualquer outra solução testada, com a AR de Beírolas a destacar-se com 90% de indivíduos vivos. Esta ocorrência indica que a AR de Beírolas, nas primeiras 24h não parece ser tóxica para a *D. magna*.

Quanto às soluções de ferrato(VI) de potássio em água de cultura, a mortalidade foi total, em 24h de ensaio, em qualquer uma das concentrações. Este fenómeno pode ter ocorrido porque possivelmente o ferrato(VI) de potássio não reagiu com nenhum dos componentes do meio, encontrando-se com uma coloração arroxeadada. Isto indica que não tinha ocorrido reação e que o composto estava com alta biodisponibilidade às dáfnias na solução. A oxidação do ferrato(VI) de potássio foi suficiente para destruí-las completamente. Durante a contagem, as dáfnias que se encontravam nesses poços possuíam o seu invólucro exterior rasgado, sendo difícil de distinguir os indivíduos e os resíduos de hidróxidos de ferro originados com a oxidação do ferrato(VI). Por esta razão é necessário que o ferrato(VI) atue e perca o seu poder de oxidação/desinfecção antes de ser descarregado ao meio recetor, pois pelos resultados obtidos é muito destrutivo na sua forma oxidante.

De acordo com os resultados das concentrações de ferrato(VI) de potássio residual, o tempo de atuação de 15 minutos é suficiente para que a concentração atinja $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para a dose de 6 mg.L^{-1} , mas não para a dose de 10 mg.L^{-1} onde o restante é entre 6 e 10 vezes superior como se demonstrou pela Figura 4.14. Com base nesse facto, seria de esperar uma maior sobrevivência nos

ensaios onde a concentração inicial seria de 6 mg.L⁻¹, o que acontece para a AR de Chelas, mas não para a de Beirolas.

Claro que, existem muitos outros fatores que podem provocar a morte das dáfnias, nomeadamente as diferenças de pH, de turvação e ST, entre as doses, para Beirolas. Para Chelas, as diferenças de pH e de turvação são visíveis entre doses, mas 10 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) provocou maior remoção de ST o que não aconteceu para Beirolas. Apesar disso, a sobrevivência na AR de Beirolas é, em média, superior à de Chelas, possivelmente devido à qualidade em termos de CQO e ST (ver Figura 4.5 e Figura 4.7).

Refere-se também, que a sobrevivência em AR ou água de cultura com as mesmas concentrações é tão díspar devido ao possível efeito “tampão” da AR. O ferrato(VI) de potássio quando doseado na AR passa rapidamente de arroxeadado para amarelo acastanhado, o que indica a ocorrência da sua redução. A oxidação que ocorre na AR é provocada por todos os compostos e microrganismos capazes de serem oxidados. Como este fenómeno, à partida, aconteceu com menor intensidade, restou um elevado poder oxidante quando as dáfnias encontraram em contacto com estas soluções. Os indivíduos colocados nas soluções de AR sobreviveram, pois, o poder de oxidação do ferrato(VI) já tinha sido reduzido drasticamente para valores residuais.

Existe uma diferença na percentagem de sobrevivência entre as soluções de AR com e sem doseamento de reagente. A AR não desinfetada parece menos tóxica para a *D. magna* o que pode ser devido a diferenças nos parâmetros físico-químicos que o desinfetante provoca, bem como o poder de oxidação, que mesmo residual, se encontra nas soluções.

Os resultados dos ensaios de toxicidade para 48h encontram-se na Figura 4.19.

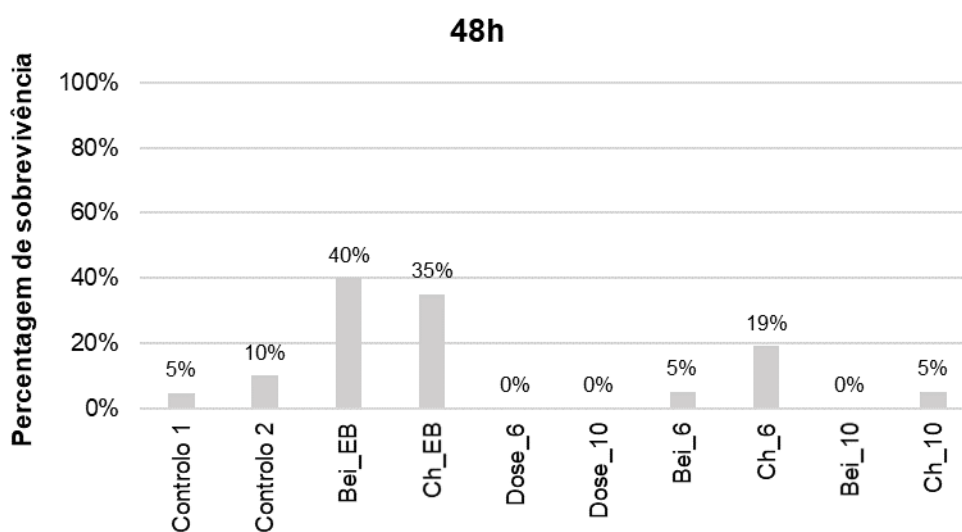


Figura 4.19 - Percentagem de sobrevivência dos indivíduos *D. magna* para 48h do ensaio de toxicidade.

Após 48h de ensaio, as dáfias que se encontravam nos poços de controlo não resistiram às condições em que foram colocadas, refletindo-se numa mortalidade quase total. As razões para este fenómeno que foram possíveis de medir e avaliar são a temperatura, que marcava os 26 ° C no momento da contagem e a intensidade da luminosidade de 4180 lux, quando se recomenda pelo menos 6000 lux.

O aumento da temperatura provoca o aumento do metabolismo das dáfias, que entram num estado de *stress* que necessitam de alimento para repor a energia gasta, como já foi referido no sub-subcapítulo 2.5.3. Este alimento não existe nos poços de controlo, pois o seu meio não é nutritivo, serve simplesmente para as manter vivas. A sua alimentação é efetuada antes do teste com a disponibilização de espirulina, para que durante as 48h do ensaio permaneçam sem alimento. A causa mais provável da morte do controlo foi a fome causada pelo aumento do metabolismo. Mesmo em condições desfavoráveis, as percentagens de sobrevivência são de 40% e 35% na AR de Beirolas e Chelas respetivamente que se destacam das do controlo de 5% e 10%. Este fenómeno pode ter sido causado pela presença de nutrientes e matéria orgânica de que as dáfias se conseguiram alimentar (apesar de não ser a dieta ideal) e sobreviver em relação às do controlo. De acordo com isso, os cladóceros de tamanho maior como a *D. magna* não existem nas áreas tropicais porque a temperatura elevada e consequentemente o metabolismo basal somente possibilita a existência de cladóceros de tamanhos inferiores (Daam e Van den Brink, 2010). Além disso um outro estudo que efetuou bioensaios laboratoriais de 48h executados à 25 ° C com o cladóceros tropical *Moina macrocopa* levaram à mortalidade de 100% dos organismos sem a adição de algas como fonte de alimento (Daam *et al.*, 2010).

Quanto aos poços que continham AR e ferrato(VI) de potássio, destaca-se a percentagem de sobrevivência com AR de Chelas e uma dose de 6 mg.L⁻¹, superior a qualquer um dos controlos. Passadas 24h o ferrato(VI) já se encontrava todo na forma de hidróxidos de ferro, não restando poder oxidante nenhum. Com base nisso, possivelmente mortalidade que se verificou das 24h para as 48h já não implicou o oxidante, mas sim os resíduos de ferro e as características do meio em que se encontravam. Apesar da mortalidade, pensa-se que não foi tão severa devido à presença da AR, que demonstrou manter as dáfias vivas a 40% e 35%.

Dado os escassos estudos que exploram os bioensaios com ferrato(VI) de potássio apresenta-se o mais relevante nesta matéria.

O estudo de Zarubina *et al.*, (2016) testou a toxicidade do ferrato(VI) de potássio (a 95%) em águas naturais com o objetivo de as purificar. As doses testadas foram de 21,6; 44,8; 32 e 51,2 mg.L⁻¹, em amostras recolhidas do rio *Desna* localizado na bacia do rio *Moska*, de um riacho com um fundo lodoso no distrito de *Khoroshevskii* de Moscovo, de um riacho numa zona agrícola da cidade de *Istra* e de uma mistura de neve com água perto da Universidade de Moscovo, respetivamente. Os bioensaios foram realizados com bactérias de *E. coli* K12 TG1 geneticamente modificadas com um

fenótipo luminoso criado artificialmente extraído de uma bactéria marinha denominada *Photobacterium leiognathi* 54D10, tendo sido medida a luminescência como indicador do teste.

Os resultados desse mesmo estudo revelam que as amostras 1 e 2 indicaram que o ferrato(VI), possivelmente, removeu os compostos poluentes da água que influenciam a bactéria, pois ocorreu um aumento de bioluminescência. Os autores afirmam a possibilidade de ter ocorrido adsorção dos metais pesados presentes nas amostras 1 e 2 que se ligaram aos hidróxidos de ferro e precipitaram. A amostra 3 não demonstrou um aumento de toxicidade com a adição de ferrato(VI), observando a mesma bioluminescência presente na água comparativamente sem a adição do reagente. A amostra 4 revelou maior toxicidade com a adição de ferrato(VI), o que pode ser explicado com a combinação do reagente e de substâncias orgânicas originando substâncias tóxicas ou o excesso de ferrato(VI) presente (Zarubina *et al.*, 2016).

Não sendo possível calcular os índices de toxicidade (EC50 ou LC50) dada a escassez de estudos efetuados, através dos resultados obtidos na presente dissertação e pelo estudo anteriormente referido o ferrato(VI) de potássio aparenta possuir menos toxicidade quando na presença de água residual.

No Quadro 4.7 resumem-se os limites da legislação presente no subcapítulo 2.3. para facilitar a identificação das condições que os cumprem.

Quadro 4.7 – Doses e tempos que registaram os melhores resultados.

ETAR	Condições de ensaio		Limite de descarga		Classe de qualidade para rega	Limite qualidade água balnear		Limite para rega	
	Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	Meio recetor	Zona sensível		VMR	VMA	VMR	VMA
Beirolas	6	15	x	x	B	-	x	x	x
	6	30	x	x	B	x	x	x	x
	10	15	x	x	B	x	x	-	x
	10	30	x	-	E	x	x	-	x
Chelas	6	15	x	-	-	-	x	-	x
	6	30	x	-	-	-	x	-	x
	10	15	x	-	-	-	x	-	x
	10	30	x	x	-	-	x	-	x
Alcântara	1,8	2	x	x	-	-	-	-	x
	1,8	10	x	x	-	-	-	-	x
	1,8	20	x	x	-	-	-	-	x
	1,8	30	x	x	-	-	-	-	x
	2,1	2	x	x	-	-	-	-	x
	2,1	10	x	x	-	-	-	-	x
	2,1	20	x	x	-	-	-	-	x
	2,1	30	x	x	-	-	-	-	x
2,4	30	x	x	-	-	-	-	x	

Nota: x – cumpre
-- não cumpre

Existem parâmetros que não foram quantificados, por forma a facilitar a logística dos ensaios de desinfecção, por não existirem meios para os determinar ou por não estarem diretamente relacionados com a adição de ferrato(VI) de potássio.

Para a AR de Beirolas, o ensaio que se destaca possui uma concentração de 6 mg.L⁻¹ e 30 minutos de contacto. Já tinha sido estabelecido que a concentração de residual de ferrato(VI) era pequena nestas condições, e apesar de não se terem efetuado bioensaios com este tempo de contacto houve uma sobrevivência dos indivíduos de *D. magna* de 30% em 24h com 15 minutos de contacto. A classe de qualidade de água para reutilização com vista à rega atribuída é a B.

Para a AR de Chelas, ao ensaio que obteve melhores resultados foram doseados 10 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) de potássio com 30 minutos de atuação. A concentração residual de ferrato(VI) nestas condições também se demonstrou em níveis muito baixos, mas, mais uma vez obteve-se uma sobrevivência de apenas 5% nos bioensaios em 24h para 15 minutos de contacto. Esta dose é muito elevada para apenas 15 minutos de atuação, logo a sobrevivência em 30 minutos é, possivelmente, bastante superior. Nenhum dos ensaios tem qualidade suficiente para que lhe seja atribuída uma

classe, embora a necessidade de determinar todos os parâmetros é crucial, pois realizaram-se algumas deduções mais conservativas.

Para Alcântara, sendo que a desinfecção não foi eficaz, nenhum ensaio se destaca, embora também não tenha ocorrido perda de qualidade com a ação do desinfetante face aos limites de descarga e de rega presentes no D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto.

5. Conclusões

5.1. Manuseamento do ferrato(VI) de potássio

A escolha da utilização de ferrato(VI) sob a forma de ferrato(VI) de potássio foi baseada no custo, no material existente no laboratório, a escala dos ensaios a efetuar e a maior simplicidade no manuseio.

O manuseamento do ferrato(VI) de potássio revelou-se, mesmo assim, não muito simples. A capacidade de captar a humidade do ar era muito elevada e quando se efetuava a pesagem do reagente sólido na balança o aumento de peso era visível na ordem dos 0,1 mg. As concentrações das soluções de ferrato(VI) de potássio eram elevadas quando utilizadas no ensaio de desinfeção (para não se arriscar a ocorrência de diluição da AR) logo tinham de ser utilizadas imediatamente, o que implicou um esforço acrescido na coordenação dos ensaios e recolha de amostras para as determinações físico-químicas.

O reagente tinha uma pureza de 30% e a presença de impurezas pode ter influenciado os resultados obtidos, quer a nível dos parâmetros físico-químicos bem como nos bioensaios com a *D. magna*.

A validade do ferrato(VI) de potássio sólido é muito reduzida e este reagente rapidamente perde as propriedades se armazenando em ambiente com uma temperatura elevada ou humidade. Foi necessário ter precaução no armazenamento e rapidez na utilização.

5.2. Subprodutos da desinfeção com ferrato(VI) de potássio

A introdução de hidróxidos de ferro pelo ferrato(VI) de potássio é visível pelo precipitado acastanhado que se forma no final da reação, o que causa um acréscimo do parâmetro ferro, não determinado, mas que ultrapassa os limites legais, seguramente.

Esta ocorrência leva a que seja necessário que haja uma separação do precipitado da água e que o tempo de contacto na desinfeção seja suficiente para que o ferrato(VI) reaja completamente, eliminando o risco da formação de hidróxidos de ferro posteriormente à desinfeção que nos ensaios efetuados. O tempo de contacto que permite minimizar esse risco na AR de Beírolas e de Chelas foi de pelo menos 15 minutos para a dose de 6 mg.L⁻¹ e pelo menos 30 minutos para a dose de 10 mg.L⁻¹.

5.3. Doses e tempos de contacto na desinfeção

Tal como se demonstrou pela análise do Quadro 4.7, o ensaio que se destaca para a AR de Beírolas é o de 6 mg.L⁻¹ e 30 minutos de contacto. Quanto aos bioensaios, a dose de 6 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 minutos revela uma sobrevivência dos organismos teste de 30% em 24h, e 5% em

48h. Para a AR de Chelas, a dose de 10 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) de potássio com 30 minutos de contacto atingiu melhores resultados, sendo que com a mesma concentração e tempo de contacto de 15 minutos a sobrevivência dos organismos teste em 24h e 48h foi de 5%. Por fim, para a AR de Alcântara, não há nenhum ensaio que se destaque, pois, a dose não foi suficiente para que a desinfeção ocorresse ou alterasse significativamente os outros parâmetros físico-químicos.

6. Desenvolvimentos futuros

Ao longo da dissertação foram surgindo questões que poderiam ser exploradas numa fase posterior. Algumas destas questões foram possíveis de testar, mas outras eram demasiado complexas, consumidoras de recursos e de tempo, pelo que se enumeram aquelas que têm estas características:

- Abordar a questão dos subprodutos de hidróxido de ferro na reação e os seus impactes no ambiente, nomeadamente ao nível dos sedimentos. Será necessário assim ensaiar condições, fazer as determinações correspondentes associadas e conceber a ou as alternativas possíveis de serem implementadas para promover a remoção destes compostos após a etapa de desinfeção, caso se verifique que é efetivamente um problema.
- Efetuar os ensaios de desinfeção com separação sólido-líquido posterior de modo a remover hidróxido de ferro e monitorização de maior número parâmetros físico-químicos, nomeadamente o ferro, e outros parâmetros microbiológicos;
- Montagem de uma célula eletrolítica para a produção de ferrato(VI) puro;
- Realização de bioensaios (agudos e crónicos) com *D. magna* e organismos de outros grupos taxonómicos utilizando uma série de concentrações de ferrato(VI) de potássio e ferrato(VI) puro em solução;
- Necessidade de efetuar análise económica da utilização do ferrato como um desinfetante das AR tratadas, pois os que existem, não são muito relevantes na medida em que não estão enquadrados na escala de implantação de uma ETAR. A FTT (Ferrate Treatment Technology) é uma empresa que produz equipamento de produção de ferrato(VI) com marca registada e patenteada, mas não foi possível obter informação sobre o custo dos equipamentos.

7. Referências bibliográficas

AdP (2019a) *Águas de Portugal*. Disponível em: <https://www.adp.pt/en/> (Acedido: 5 de Agosto de 2019).

AdP (2019b) *Produção de água para reutilização em Portugal, Portal da Água*. Disponível em: <https://www.portaldaagua.pt/noticias/item/91-produção-de-água-para-reutilização-em-portugal.html> (Acedido: 24 de Setembro de 2019).

AEA (2016) *A água na agricultura, Agência Europeia do Ambiente*. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt/articles/a-agua-na-agricultura> (Acedido: 24 de Setembro de 2019).

Amosa, M. K., M. S. Jami, M. F. R. Alkhatib, T. Tajari, D. N. Jimat e R. U. Owolabi (2016) «Turbidity and suspended solids removal from high-strength wastewater using high surface area adsorbent: Mechanistic pathway and statistical analysis», *Cogent Engineering*. Editado por R. Mercade-Prieto, 3(1). doi: 10.1080/23311916.2016.1162384.

APHA (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association*. 21.^a ed. Editado por M. A. H. Franson. Washington, D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

ATA (2019) *Águas do Tejo Atlântico: Grupo Águas de Portugal*. Disponível em: <https://www.aguasdotejoatlantico.adp.pt/content/infraestruturas> (Acedido: 5 de Agosto de 2019).

Barişçi, S., F. Ulu, H. Särkkä, A. Dimoglo e M. Sillanpää (2014) «Electrosynthesis of ferrate (VI) ion using high purity iron electrodes: Optimization of influencing parameters on the process and investigating its stability», *International Journal of Electrochemical Science*, 14(11).

Barişçi, S. (2017) «The disinfection and natural organic matter removal performance of electro-synthesized ferrate (VI)», *Journal of Water Process Engineering*. doi: 10.1016/j.jwpe.2017.10.005.

Basiglioni, E., M. Pintore e C. Forni (2018) «Effects of treated industrial wastewaters and temperatures on growth and enzymatic activities of duckweed (*Lemna minor* L.)», *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 153, pp. 54–59. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.01.053.

Beber de Souza, J., F. Queiroz Valdez, R. F. Jeranoski, C. M. de S. Vidal e G. S. Cavallini (2015) «Water and Wastewater Disinfection with Peracetic Acid and UV Radiation and Using Advanced Oxidative Process PAA/UV», *International Journal of Photoenergy*, 2015, pp. 1–7. doi: 10.1155/2015/860845.

Begum, G. (ed.) (2012) *Ecotoxicology*. Rijeka: InTech.

Bundschuh, M., J. P. Zubrod, F. Seitz, C. Stang e R. Schulz (2011) «Ecotoxicological evaluation of three tertiary wastewater treatment techniques via meta-analysis and feeding bioassays using *Gammarus fossarum*», *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 192(2), pp. 772–778. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.079.

Calow, P. (2003) *Handbook of Ecotoxicology*. 2.^a ed, *Handbook of Ecotoxicology*. 2.^a ed. Editado por D. J. Hoffman, R. Barnett A., J. G. Allen Burton, e J. John Cairns. London: LEWIS PUBLISHERS.

Cui, J., L. Zheng e Y. Deng (2018) «Emergency Water Treatment with Ferrate(VI) in Response to Natural Disasters», *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(3), pp. 359–368. doi: 10.1039/C7EW00467B.

Daam, M. A. e P. J. Van den Brink (2010) «Implications of differences between temperate and tropical freshwater ecosystems for the ecological risk assessment of pesticides», *Ecotoxicology*, 19(1), pp. 24–37. doi: 10.1007/s10646-009-0402-6.

Daam, M. A., K. Satapornvanit e P. J. Van den Brink (2010) «Applicability of ecotoxicological methodologies developed in temperate regions for the risk assessment of pesticides in tropical Thailand: From laboratory to (semi-) field», *Nova Science Publishers, Inc*, pp. 195–214.

Daniel, L. A. (2001) *Métodos Alternativos de Desinfecção da Água*. São Carlos.

Delaude, L. e P. Laszlo (1996) «A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) 1», *The Journal of Organic Chemistry*, 61(18), pp. 6360–6370. doi: 10.1021/jo960633p.

Dell'Erba, A., D. Falsanisi, L. Liberti, M. Notarnicola e D. Santoro (2007) «Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid», *Desalination*, 215(1–3), pp. 177–186. doi: 10.1016/j.desal.2006.08.021.

ECETOC (2004) *Whole Effluent Assessment (WEA)*. Brussels.

Elnakar, H. e I. Buchanan (2019) «The role of mixing in potassium ferrate(VI) consumption kinetics and disinfection of bypass wastewater», *Journal of Environmental Management*. Elsevier, 231, pp. 515–523. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.10.076.

Environment Canada (2000) *Reference Method for Determining Acute Lethality of Effluents to *Daphnia magna*: EPS 1/RM/14*.

Environment Canada (2007) *Biological Test Method: Test for Measuring the Inhibition of Growth Using the Freshwater Macrophyte, *Lemna minor*: Eps 1/RM/37*. Ontario: Environment Canada's Method Development. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Farooqi, S. e A. Bari (1988) «High level disinfection of wastewaters for reuse», *Environmental*

Technology Letters, 9(5), pp. 379–390. doi: 10.1080/09593338809384581.

Fonte, B. M. D. Da (2017) *Avaliação de Desempenho de ETAR - Balanços de Massa*. Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica – Ramo de Processos Químicos. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Gargosova, H. Z. e B. Urminka (2017) «ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF WASTEWATER TREATMENT PLANT ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF WASTEWATER», *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, pp. 56–62.

Gilbert, M. B., T. D. Waite e C. Hare (1976) «Analytical Notes - an Investigation of the Applicability of Ferrate Ion for Disinfection.», *Journal / American Water Works Association*. doi: 10.1002/j.1551-8833.1976.tb02456.x.

Inácio, F. Â. A. (2018) *Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas com ácido peracético*. Dissertação, a apresentar, para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária Ciências de Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Jager, T. (2012) «Bad habits die hard: The NOEC's persistence reflects poorly on ecotoxicology», *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(2), pp. 228–229. doi: 10.1002/etc.746.

Jessen, A., A. Randall, D. Reinhart e L. Daly (2008) «Effectiveness and Kinetics of Ferrate as a Disinfectant for Ballast Water», *Water Environment Research*, 80(6), pp. 561–569. doi: 10.2175/193864708X267423.

Jiang, J.-Q. e B. Lloyd (2002) «Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment», *Water Research*. Pergamon, 36(6), pp. 1397–1408. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00358-X.

Jiang, J., S. Wang e A. Panagouloupoulos (2006) «The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment», *Chemosphere*. Pergamon, 63(2), pp. 212–219. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.020.

Jiang, J., S. Wang e A. Panagouloupoulos (2007) «The role of potassium ferrate(VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation», *Desalination*, 210(1–3), pp. 266–273. doi: 10.1016/j.desal.2006.05.051.

Jørgensen, S. E. e B. D. Fath (2010) *Ecotoxicology: a derivative of Encyclopedia of ecology*. 1.^a ed. Editado por E. Jørgensen. Elsevier/Academic Press.

Kitis, M. (2004) «Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review», *Environment International*. doi: 10.1016/S0160-4120(03)00147-8.

- Lapicque, F. e G. Valentin (2002) «Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate», *Electrochemistry Communications*. Elsevier. doi: 10.1016/S1388-2481(02)00438-1.
- Lapolli, F. R., M. E. N. Hassemer, J. G. Camargo, D. L. Damásio e M. Á. Lobo-Recio (2005) «Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro», *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 10(3), pp. 200–208. doi: 10.1590/S1413-41522005000300004.
- Lee, W.-N. e C.-H. Huang (2019) «Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers», *Food Chemistry: X*. Elsevier, 1, p. 100003. doi: 10.1016/j.fochx.2018.100003.
- Lee, Y., J. Yoon e U. von Gunten (2005) «Spectrophotometric determination of ferrate (Fe(VI)) in water by ABTS», *Water Research*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/J.WATRES.2005.03.005.
- Li, C., X. Z. Li e N. Graham (2005) «A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate», *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 61(4), pp. 537–543. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.027.
- Luca, M. A. de, S. J. de Luca e M. A. Santana (2003) «Síntese eletroquímica do ion ferrato(VI)», *Química Nova*, 26(3), pp. 420–424. doi: 10.1590/S0100-40422003000300021.
- Luca, S. J. De, A. B. S. de Deus e M. A. De Luca (2002) «Desinfecção de efluentes tratados com ferrato(IV)», 7, pp. 103–108.
- Marecos do Monte, H., M. T. Santos, A. M. Barreiros e A. Albuquerque (2016) *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. Editado por Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.
- Mendret, J., A. Azais, T. Favier e S. Brosillon (2019) «Urban wastewater reuse using a coupling between nanofiltration and ozonation: Techno-economic assessment», *Chemical Engineering Research and Design*. Elsevier, 145, pp. 19–28. doi: 10.1016/j.cherd.2019.02.034.
- Metcalf & Eddy (2014) *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. Editado por M. Abu-Orf, G. Tchobanoglous, H. D. Stensel, R. Tsuchihashi, F. Burton, e B. Pfrang. New York: McGraw-Hill Education.
- Mohammed, S. S. (2015) «Effect of pH on the Turbidity Removal of Wastewater», *OALib*, 02(12), pp. 1–9. doi: 10.4236/oalib.1102283.
- Moreira, R. A., J. S. Freitas, T. J. da Silva Pinto, L. Schiesari, M. A. Daam, C. C. Montagner, B. V. Goulart e E. L. G. Espindola (2019) «Mortality, Spatial Avoidance and Swimming Behavior of Bullfrog Tadpoles (*Lithobates catesbeianus*) Exposed to the Herbicide Diuron», *Water, Air, & Soil Pollution*. Water, Air, & Soil Pollution, 230(6), p. 125. doi: 10.1007/s11270-019-4168-z.

Muela, Santorum, Arana, Garcia-Bringas e Barcina (1998) «Discharge of disinfected wastewater in recipient aquatic systems: fate of allochthonous bacterial and autochthonous protozoa populations», *Journal of Applied Microbiology*, 85(2), pp. 263–270. doi: 10.1046/j.1365-2672.1998.00498.x.

OECD (2004) *Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test: OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2*. Paris: OECD. doi: 10.1787/9789264069947-en.

Qasim, S. R. (2017) *Wastewater Treatment and Reuse, Theory and Design Examples, Volume 1*. London: CRC Press. doi: 10.1201/b22368.

Qasim, S. R. e G. Zhu (2018) *Wastewater Treatment and Reuse: Theory and Design Examples, Volume 2*. London: CRC Press. doi: 10.1201/b22366.

Read, J. F., J. John, J. MacPherson, C. Schaubel e A. Theriault (2001) «The kinetics and mechanism of the oxidation of inorganic oxysulfur compounds by potassium ferrate.», *Inorganica Chimica Acta*. doi: 10.1016/S0020-1693(01)00331-0.

Reckhow, D. A. (2013) *Standard Operating Procedures Ferrate: Ferrate Residual Determination*. Massachusetts.

Ribeiro, A. (2018) *Otimização da Etapa de Desidratação de Lamas da ETAR de Chelas*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Schreyer, J. M., G. W. Thompson, L. T. Ockerman, B. E. Douglas, M. K. Snyder e T. Moeller (1953) «Potassium Ferrate(VI)», em Jr., J. C. B. (ed.). New York: McGraw-Hill Education Company, Inc. doi: 10.1002/9780470132357.ch54.

Serra, A. (2019) *Assesment of Daphnia magna as a toxicity bioindicator for wastewaters*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Sharma, V. K., F. Kazama, J. Hu e A. K. Ray (2005) «Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants», *Journal of Water and Health*, 3(1), pp. 45–58.

SIMTEJO (2011) *Nova ETAR de Alcântara em funcionamento*. Lisboa: Câmara Municipal de Lisboa. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=28MVXYWZ7pE&t=239s> (Acedido: 7 de Agosto de 2019).

Talaiekhosani, A., M. Bagheri, M. R. Talaei e N. Jaafarzadeh (2016) «An Overview on Production and Applications of Ferrate(VI)», *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 8(3). doi: 10.17795/jjhs-34904.

Talaiekhosani, A., Z. Eskandari, M. Bagheri e M. R. Talaie (2016) «Removal of H₂S and COD Using

UV, Ferrate and UV/Ferrate from Municipal Wastewater», *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, 2(1), pp. 1–8. doi: 10.29252/jhehp.2.1.1.

Talaiekhosani, A., M. R. Talaei e S. Rezania (2017) «An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater», *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 5(2), pp. 1828–1842. doi: 10.1016/j.jece.2017.03.025.

Tien, K. T. (2012) *Oxidation and coagulation of humic substances by potassium ferrate*. Thesis Submitted for The Degree of Doctor of Philosophy of Imperial College London.

USEPA (1999) *Wastewater Technology Fact Sheet: Chlorine Disinfection*, EPA 832-F99-062. Washington, D. C.

USEPA (2002a) *Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms: EPA-821-R-02-012*. Washington, D. C.

USEPA (2002b) *Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to marine and estuarine organisms, EPA-821-R-02-014*. Washington, D. C.

USEPA (2007) *Final Report : The Application of Ferrate for Wastewater Reuse*. Washington, D. C.

Vaz, A. S., I. Costa, L. Pinheiro, C. Pinto, H. Lobo, F. Vilar e A. Carvalho (2017) «Liderar a transição - Plano de ação para a economia circular. O Desafio dos Recursos Hídricos», *Revista Recursos Hídricos*, 38(2), pp. 29–35. doi: 10.5894/rh38n2-d4.

Vosyliénė, M. Z. (2007) «REVIEW OF THE METHODS FOR ACUTE AND CHRONIC TOXICITY ASSESSMENT OF SINGLE SUBSTANCES, EFFLUENTS AND INDUSTRIAL WATERS», *Acta Zoologica Lituanica*, 17(1), pp. 3–15. doi: 10.1080/13921657.2007.10512809.

Wang, H., H. Li, N. Ding, M. Li e N. Wang (2018) «Using potassium ferrate as advanced treatment for municipal wastewater», *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 106, pp. 90–97. doi: 10.5004/1dwt.2018.22064.

Wen, G., C. Qiang, Y. Feng, T. Huang e J. Ma (2018) «Bromate formation during the oxidation of bromide-containing water by ozone/peroxymonosulfate process: Influencing factors and mechanisms», *Chemical Engineering Journal*. Elsevier Ltd, 352, pp. 316–324. doi: 10.1016/j.cej.2018.06.186.

Williams, D. H. e J. T. Riley (1974) «Preparation and alcohol oxidation studies of the ferrate(VI) ion, FeO₄²⁻», *Inorganica Chimica Acta*, 8, pp. 177–183. doi: 10.1016/S0020-1693(00)92612-4.

Zarubina, A. P., Y. D. Perfiliev, E. V. Sorokina e A. I. Netrusov (2016) «Evaluation of the properties of potassium ferrate used for water purification by luminescence bioassay», *Moscow University*

Biological Sciences Bulletin, 71(4), pp. 226–230. doi: 10.3103/S0096392516040131.

Zhou, S., Y. Shao, N. Gao, S. Zhu, L. Li, J. Deng e M. Zhu (2014) «Removal of *Microcystis aeruginosa* by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular organic matter release and disinfection by-products formation», *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 251, pp. 304–309. doi: 10.1016/j.cej.2014.04.081.

Anexos

Anexo I – Caracterização da AR

Parâmetros	ETAR de Beirolas	σ	ETAR de Chelas	σ	ETAR de Alcântara	σ
<i>pH</i>	7,05	-	7,24	-	7,00	-
Temperatura (° C)	22,5	-	22,9	-	12,1	-
Turvação (NTU)	0,81	-	2,40	-	10,16	-
ST (mg.L ⁻¹)	486	-	3 250	-	1 470 1 414	40
SST (mg.L ⁻¹)	13	-	20	-	158 142	11
CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	33 33 25	3	42 50 50	7	118 91	19
Azoto kjeldahl (mg.L ⁻¹)	29 29	0	23 24	1	47	-
Coliformes fecais (NPM.100mL ⁻¹)	1,9E+03 7,1E+03	3,68E+03	1,5E+04 7,7E+04	4,38E+04	8,2E+04 2,0E+03	5,66E+04
Coliformes totais (NPM.100mL ⁻¹)	1,4E+05 1,4E+05	0,00E+00	4,9E+05 7,3E+05	1,70E+05	9,8E+05 1,7E+06	5,09E+05

Anexo II – Parâmetros físico-químicos da AR de Beírolas e Chelas no ensaio de desinfecção

ID ensaio	Temperatura (° C)	σ	pH	σ	Turvação (NTU)	σ	ST (mg.L ⁻¹)	σ	SST (mg.L ⁻¹)	σ	CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	σ	Azoto kjeldahl (mg.L ⁻¹)	σ
Bei_6,15	19,9	1,1	7,92	0,04	22,05	1,49	502	11	84 ⁴	0	8	0	27	0
	21,4		7,97		24,16		518		24		17		29	
Bei_6,30	21,6	0,6	8,10	0,06	20,37	1,94	498	27	28	7	17	6	28	2
	22,4		8,02		17,63		536		18		25		31	
Bei_10,15	20,9	0,4	8,54	0,04	37,71	3,81	536	0	44	18	17	0	32	1
	21,4		8,49		32,32		536		18		17		34	
Bei_10,30	22,6	0,8	8,52	0,06	39,03	1,97	554	1884	66	25	8	6	32	6
	23,8		8,43		36,24		3 218		30		17		23	
Ch_6,15	23,3	0,3	7,99	0,04	10,77	1,24	3 208	27	44	3	58	6	23	4
	23,7		8,05		12,52		3 246		40		66		28	
Ch_6,30	20,7	0,4	8,04	0,01	20,84	1,29	3 170	13	44	6	108	0	26	1
	20,1		8,05		19,01		3 188		36		108		28	
Ch_10,15	23,7	0,1	8,51	0,00	28,83	3,54	3 212	7	40	1	116	0	25	0
	23,9		8,51		23,83		3 222		42		116		25	
Ch_10,30	24,1	0,5	8,61	0,00	30,90	4,94	3 178	1892	36	3	125	6	25	1
	23,4		8,61		23,91		502		32		116		27	
Bei_ES	22,5	1,6	7,05	0,20	0,81	0,07	486	-	13	-	33	3	29	0
	20,3		7,33		0,71						25		29	
Ch_ES	22,9	2,0	7,24	0,09	2,40	0,23	3 250	-	20	-	42	7	23	1
	20,1		7,37		2,07						50		50	

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beírolas

Ch_ES – Efluente secundário da ETAR de Chelas

⁴ Valor espúrio, não foi tido em consideração na apresentação dos resultados

Anexo III – Parâmetros físico-químicos da AR de Alcântara no ensaio de desinfecção

ID ensaio	Temperatura (° C)	pH	Turvação (NTU)	ST (mg.L ⁻¹)	σ	SST (mg.L ⁻¹)	σ	CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	σ	Azoto kjeldahl (mg.L ⁻¹)
Alc_1,8;2	19,5	7,23	13,21					82 82	0	47
Alc_1,8;10	21,0	7,38	13,06					100 109	6	44
Alc_1,8;20	21,2	7,33	13,84					82 72	6	41
Alc_1,8;30	22,5	7,57	11,69					82 82	0	42
Alc_2,1;2	18,5	7,22	17,62		ND			100 82	13	EE
Alc_2,1;10	18,6	7,32	14,73					72 82	6	EE
Alc_2,1;20	19,0	7,31	15,90					72 72	0	46
Alc_2,1;30	20,1	7,41	15,16					72 72	0	46
Alc_2,4;30	21,7	7,38	13,09					100 91	6	44
Alc_ES	12,1	7,00	10,16	1470 1414	40	158 142	11	118 91	19	42

Nota: Alc_ES – Efluente secundário da ETAR de Alcântara
 ND – Não determinado
 EE – Erro experimental

Anexo IV – Parâmetros microbiológicos da AR de Beirolas e Chelas no ensaio de desinfecção

ID ensaio	Coliformes fecais (NPM.100 mL ⁻¹)	σ	Coliformes totais (NPM.100 mL ⁻¹)	σ
Bei_6,15	3,20E+01	3,54E+00	6,30E+02	1,63E+02
	3,70E+01		8,60E+02	
Bei_6,30	3,20E+01	4,81E+01	2,00E+02	2,26E+02
	1,00E+02 ⁵		5,20E+02	
Bei_10,15	3,20E+01	2,83E+00	1,10E+02	4,95E+01
	2,80E+01		1,80E+02	
Bei_10,30	1,90E+01	0,00E+00	2,20E+02	2,83E+01
	1,90E+01		1,80E+02	
Ch_6,15	2,60E+02	7,07E+00	1,60E+03	5,23E+02
	2,70E+02		8,60E+02	
Ch_6,30	1,80E+02	1,27E+02	7,40E+02	9,62E+02
	3,60E+02		2,10E+03	
Ch_10,15	1,00E+02	2,97E+01	3,10E+02	4,60E+02
	5,80E+01		9,60E+02	
Ch_10,30	1,00E+02	7,07E+00	1,20E+03	1,98E+03
	1,10E+02		4,00E+03	
Bei_ES	1,90E+03	3,68E+03	1,40E+05	0,00E+00
	7,10E+03		1,40E+05	
Ch_ES	1,50E+04	4,38E+04	4,90E+05	1,70E+05
	7,70E+04		7,30E+05	

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beirolas
Ch_ES – Efluente secundário da ETAR de Chelas

⁵ Valor espúrio, não foi tido em consideração na apresentação dos resultados (grandezas muito diferentes)

Anexo V – Parâmetros microbiológicos da AR de Alcântara no ensaio de desinfecção

ID ensaio	Coliformes fecais (NPM.100 mL ⁻¹)	σ	Coliformes totais (NPM.100 mL ⁻¹)	σ
Alc_1,8;2	2,4E+05	1,61E+05	6,5E+05	7,42E+05
	1,3E+04		1,7E+06	
Alc_1,8;10	1,4E+04	3,89E+03	2,4E+06	4,95E+05
	8,5E+03		1,7E+06	
Alc_1,8;20	3,8E+03	8,92E+04	3,8E+04	5,39E+05
	1,3E+05		8,0E+05	
Alc_1,8;30	1,7E+05	9,05E+04	9,8E+05	2,33E+05
	4,2E+04		6,5E+05	
Alc_2,1;2	9,8E+04	5,73E+04	9,8E+05	2,26E+05
	1,7E+04		1,3E+06	
Alc_2,1;10	1,2E+05	7,71E+04	9,8E+05	7,21E+05
	1,1E+04		2,0E+06	
Alc_2,1;20	1,6E+05	1,13E+05	1,1E+06	1,98E+05
	3,0E+02		8,2E+05	
Alc_2,1;30	2,6E+04	1,51E+05	1,4E+06	4,45E+05
	2,4E+05		7,7E+05	
Alc_2,4;30	2,1E+04	1,55E+05	1,2E+06	5,59E+05
	2,4E+05		4,1E+05	
Alc_ES	8,2E+04	5,66E+04	9,8E+05	5,09E+05
	2,0E+03 ⁶		1,7E+06	

Nota: Alc_ES – Efluente secundário da ETAR de Alcântara

⁶ Valor espúrio, não foi tido em consideração na apresentação dos resultados (grandezas muito diferentes)

Anexo VI – Classe de qualidade atribuída a cada ensaio de desinfeção efetuado

Parâmetros	AR	Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo de contacto (min)	Classe de qualidade	
				Antes do tratamento	Após o tratamento
CBO₅ (indiretamente determinado)	Beirolas	6 e 10	15 e 30	E	B ↑
	Chelas	6 e 10	15 e 30	-	-
	Alcântara	1,8; 2,1 e 2,4	2, 10, 20 e 30	-	-
SST		6	15 e 30	B	B
	Beirolas	10	15	B	B
		10	30	B	E ↓
		6	15 e 30	B	E ↓
	Chelas	10	15	B	E ↓
		10	30	B	B
	Alcântara	ND	ND	-	ND
Turvação	Beirolas	6 e 10	15 e 30	A	B ↓
	Chelas	6 e 10	15 e 30	A	B ↓
	Alcântara	1,8; 2,1 e 2,4	2, 10, 20 e 30	B	B
<i>E. coli</i> (indiretamente determinado)	Beirolas	6 e 10	15 e 30	D	B ↑
		6	15 e 30	-	C ↑
	Chelas	10	15	-	B ↑
		10	30	-	C ↑
	Alcântara	1,8; 2,1 e 2,4	2, 10, 20 e 30	-	-
Azoto amoniacal	Beirolas	ND	ND	ND	ND
	Chelas	ND	ND	ND	ND
	Alcântara	ND	ND	ND	ND
Azoto total	Beirolas	ND	ND	ND	ND
	Chelas	ND	ND	ND	ND
	Alcântara	ND	ND	ND	ND

Nota: ND – Não determinado
-- Sem classe

Anexo VII – Leituras a 415 nm no espectrofotómetro

Soluções	Correção da referência da célula	Correção da referência da AR	Leitura direta	Leitura corrigida
Bei_6,15	-0,002	0,001	0,022	0,021
Bei_6,30	-0,001	0,001	0,024	0,022
Bei_10,15	-0,003	0,001	0,082	0,082
Bei_10,30	-0,001	0,001	0,031	0,029
Ch_6,15	-0,006	0,006	0,027	0,026
Ch_6,30	-0,002	0,006	0,030	0,025
Ch_10,15	-0,001	0,006	0,062	0,056
Ch_10,30	-0,003	0,006	0,027	0,023
Bei_ES	-0,001	-	-	0,021
Ch_ES	-0,006	-	-	0,022
Branco	-0,006	-	-	0,082

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beirolas

Ch_ES – Efluente secundário da ETAR de Chelas

Anexo VIII – Turvação no ensaio de decantação

Tempo (min)	Amostras						
	Bei_ES	Bei_6,15	Bei_6,30	Bei_10,15	Bei_10,30	Água_6,30	Água_10,30
0	1,17	28,57	33,13	33,83	37,57	21,92	7,14
5	-	22,58	30,03	38,10	37,66	22,24	8,72
10	-	22,18	21,79	29,99	38,42	22,65	8,98
15	-	23,24	23,62	34,07	34,63	22,13	8,87
20	-	23,61	16,07	33,04	26,72	21,61	9,44
25	-	21,29	19,73	33,30	25,85	22,93	9,89
30	-	21,26	23,45	34,20	26,38	22,35	11,28
35	-	16,07	21,38	25,39	25,29	21,27	12,62
40	-	17,11	14,66	27,70	29,13	20,83	13,48
45	-	22,08	21,07	30,80	28,59	21,91	14,48
50	-	15,69	13,34	30,30	29,32	20,51	15,56
55	-	19,44	16,20	30,10	24,70	20,58	16,31
60	-	16,82	12,72	28,94	23,80	20,70	18,71
65	-	14,15	11,59	29,27	26,67	21,22	19,78
70	-	13,43	11,58	29,35	28,56	20,80	20,59
75	-	14,41	11,74	29,30	24,50	20,94	22,84

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beirolas

Água – água da torneira

Anexo IX – SSV e SST no ensaio de decantação

Parâmetros	Amostras							
	Bei_ES	Bei_6,15	Bei_6,30	Bei_10,15	Bei_10,30	Água_6,30	Água_10,30	
Amostra inicial	38	34	32	50	48	20	14	
SST (mg.L ⁻¹) Amostra média	ND	22	26	28	34	ND	ND	
Amostra final	ND	22	26	30	26	ND	ND	
Amostra inicial	10	ND	ND	12	14	ND	8	
SSV (mg.L ⁻¹) Amostra média	ND	ND	ND	14	18	ND	ND	
Amostra final	ND	ND	ND	12	12	ND	ND	

Nota: Bei_ES – Efluente secundário da ETAR de Beirolas

Água – água da torneira

ND – Não determinado

Anexo X – Contagem dos indivíduos de *D. magna* no ensaio de toxicidade de referência

		Concentração de dicromato de potássio (mg.L⁻¹)																																			
		Controlo 1				Controlo 2				0,32				0,56				1,0				1,8				3,2											
24h		V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T				
A		6	0	0	6	6	0	0	6	5	0	0	5	3	2	0	5	1	0	4	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5
B		7	0	0	7	5	0	0	5	5	0	0	5	2	2	1	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	6	6				
C		5	0	0	5	4	1	0	5	3	1	0	4	4	2	0	6	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	8	8								
D		5	0	0	5	4	1	0	5	4	1	0	5	3	2	1	6	1	1	4	6	0	0	5	5	0	0	7	7								
48h		V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T				
A		6	0	0	6	4	2	0	6	5	1	1	7	3	2	0	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5				
B		6	1	0	7	4	1	0	5	3	1	1	5	1	1	3	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	6	6								
C		4	1	0	5	5	0	0	5	2	2	1	5	3	0	3	6	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	8	8								
D		4	0	1	5	4	0	1	5	4	1	0	5	2	0	4	6	0	0	6	6	0	0	5	5	0	0	7	7								

Nota: V – Vivas
M – Mortas
I – Imóveis
T - Totais

Anexo XI – Contagem dos indivíduos de *D. magna* no ensaio de toxicidade

24h	Controlo 1				Bei				Ch				SF_6				SF_10			
	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T
A	5	0	0	5	5	1	0	6	5	0	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
B	4	1	0	5	5	0	0	5	1	4	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
C	5	0	0	5	5	0	0	5	3	1	1	5	0	5	0	5	0	5	0	5
D	5	0	0	5	4	1	0	5	4	1	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
24h	Controlo 2				Bei_6				Bei_10				Ch_6				Ch_10			
	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T
A	5	0	0	5	2	3	0	5	1	2	2	5	2	3	0	5	1	4	0	5
B	4	1	0	5	0	5	0	5	2	3	0	5	3	2	0	5	0	5	0	5
C	4	1	0	5	1	4	0	5	3	1	1	5	5	0	0	5	0	4	1	5
D	5	0	0	5	3	2	0	5	2	2	1	5	1	4	0	5	0	4	1	5
48h	Controlo 1				Bei				Ch				SF_6				SF_10			
	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T
A	0	5	0	5	3	2	0	5	3	2	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
B	1	4	1	6	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
C	0	5	0	5	2	3	0	5	1	4	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
D	0	5	0	5	3	2	0	5	3	2	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
48h	Controlo 2				Bei_6				Bei_10				Ch_6				Ch_10			
	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T	V	M	I	T
A	0	4	1	5	0	5	0	5	0	5	0	5	1	4	1	6	1	4	0	5
B	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	2	3	0	5	0	5	0	5
C	1	4	0	5	1	4	0	5	0	5	0	5	0	4	1	5	0	4	1	5
D	1	4	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5	1	4	0	5	0	4	1	5

Nota: V – Vivas
M – Mortas
I – Imóveis
T - Totais