



Patrícia Mendes Reis

Estudo de processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo de processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Study of the olive oil mill wastewater treatment processes

Autor

Patrícia Mendes Reis

Orientadores

Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta-Ferreira

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Júri

Presidente Professor Doutor José Carlos Miranda Góis

Vogais Doutor Rui Carlos Cardoso Martins

Orientador Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta-Ferreira

Coimbra, setembro, 2016

Agradecimentos

A todos os que tornaram possível a realização deste trabalho o meu muito obrigada.

À Prof. Dr.^a Rosa Quinta- Ferreira e ao Prof. Dr. Licínio Ferreira, meus orientadores, por me permitirem trabalhar neste projeto, pela disponibilidade que sempre demonstraram para esclarecer todas as minhas dúvidas e por todo apoio que me deram durante a realização do mesmo. Ao Dr. Rui Martins por ter esclarecido as minhas questões sempre que tal foi necessário.

Aos elementos do GERST no qual fui muito bem recebida e sem o qual o trabalho não seria possível. Um agradecimento especial aos meus colegas de laboratório, que trabalharam comigo todos os dias durante estes meses. Foi muito gratificante trabalhar com vocês! Aos B13!

À minha mãe, por ser a melhor pessoa do mundo, por me apoiar nas minhas escolhas e pela forma extraordinária de encorajamento.

A toda a minha família, à “família mais fixe do mundo”, com a qual sei que sempre posso contar.

Aos meus amigos, aos que me acompanharam nestes últimos cinco anos e aos que me continuaram a acompanhar desde o secundário, obrigado pelo vosso carinho, preocupação e ânimo.

Obrigado a todos.

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade analisar processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite (OMW – *Olive Mill Wastewaters*). A produção de azeite gera uma grande quantidade de águas residuais, que devido às suas características causam desmedidos impactes ambientais. Os efluentes gerados apresentam elevado teor de carga orgânica, baixa biodegradabilidade e são altamente tóxicos fazendo com que o seu tratamento seja essencial.

Os tratamentos biológicos são as mais frequentes técnicas utilizadas para redução da carga orgânica de efluentes líquidos. Porém, para efluentes contendo compostos com baixa biodegradabilidade é necessário recorrer a tratamentos físico-químicos alternativos como são exemplo os processos de oxidação avançada, nomeadamente o processo Fenton.

Neste trabalho foi estudada a aplicação do processo Fenton seguido do processo de permuta iónica para tratar OMW.

Os estudos de Fenton iniciaram-se com a aplicação de um desenho de experiências baseado num plano fatorial a 2 níveis com o objetivo de avaliar a influência de diferentes variáveis (concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 , tempo e pH) na eficiência de remoção de carga orgânica. Um segundo desenho de experiências foi seguidamente aplicado com a finalidade de encontrar condições ótimas para o processo, variando as concentrações de Fe^{2+} e o rácio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$. Os resultados do tratamento com reagente de Fenton permitiram obter uma eficiência ótima do processo usando 50 ppm de Fe^{2+} e 0,002 (m/m) como rácio $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Para estas condições obteve-se uma remoção de 81% da CQO, 81 e 97% de TPh e CBO_5 , respetivamente.

As experiências de permuta iónica foram efetuadas recorrendo à resina Lewatit TP207 que revelou maior afinidade para a remoção de iões ferro trivalente. O ajuste das isotérmicas de equilíbrio com efluente simulado e efluente real foi conseguido recorrendo aos modelos de Freundlich e Langmuir sendo que o melhor ajuste se conseguiu para o primeiro modelo. Estudos para avaliar a influência da carga orgânica, em termos da CQO, que variou entre 0 e 2000 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ demonstraram que a sua presença no efluente pode favorecer a remoção de ferro.

Após o tratamento por Fenton verificou-se que a remoção de ferro pela resina é independente da valência do ferro inicial (Fe^{2+} ou Fe^{3+}). A descrição da isotérmica de equilíbrio obtida com uma solução cuja concentração inicial de ião ferro era de 50 mg L^{-1} , com recurso ao modelo de Langmuir, conduziu a uma quantidade máxima ($q_{\text{máx}}$) de adsorção de 26,74 mg/g resina.

Palavras-chave: OMW; CQO; Tratamento; Fenton; Permuta iónica.

ABSTRACT

This study aimed to analyze possible processes for treating wastewaters generated from olive oil mills (OMW - *Olive Mill Wastewaters*). The production of olive oil generates a large amount of wastewater, which due to their characteristics cause unmeasured environmental impacts. The generated effluents have high content of organic load, low biodegradability and are highly toxic being its treatment essential.

Biological treatments are the most common used techniques to reduce the organic load of liquid effluents. However, for wastewaters containing compounds with low biodegradability it is necessary to use alternative physical-chemical treatments such as advanced oxidation processes, including Fenton's process.

In this work, the application of the Fenton oxidation process followed by ion exchange to treat OMW was studied.

The studies of Fenton started with the application of a two level factorial design with the aim of assessing the influence of different variables (Fe^{2+} concentration, H_2O_2 concentration, time and pH) in the process. A second design of experiments was then applied with the purpose of finding optimal conditions for the process by varying the concentrations of Fe^{2+} and the ratio of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$. The results of the treatment with Fenton's reagent allowed to obtain optimal efficiency of the process using 50 ppm of Fe^{2+} and 0.002 (w/w) as ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. For these conditions, a removal of 81% of COD, 81 and 97% of TPh and BOD_5 , respectively, were achieved.

Ion-exchange experiments were carried out by using the resin Lewatit TP 207 that showed higher affinity for the removal of trivalent iron ions. The fitting of the equilibrium isotherms using simulated effluent and real effluent was achieved using the Freundlich and Langmuir models in which the best fit was achieved with the first model. Studies to evaluate the influence of organic load, in terms of COD, varying between 0 and 2000 mg L^{-1} have showed that its presence can enhances iron removal from solution. After the Fenton treatment, it was found that the iron removal by resin is independent of the iron valence (Fe^{2+} or Fe^{3+}). The description of the equilibrium isotherm obtained with a solution in which the initial concentration of iron was 50 mg L^{-1} , using the Langmuir model, leading to a maximum amount (q_{max}) adsorption of 26.74 $\text{mg / g}_{\text{resin}}$.

Keywords: OMW; COD; Treatment; Fenton; Ion exchange.

ÍNDICE

Resumo.....	v
Abstract	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
Nomenclatura.....	xv
1 Introdução.....	1
1.1 Importância e motivação	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Estrutura da dissertação	2
2 Caracterização do setor de produção de azeite	3
2.1 Processo de produção de azeite	3
2.2 Efluentes de lagares de azeite.....	5
2.3 Tratamento de efluentes de lagares de azeite	7
2.4 Enquadramento jurídico	8
3 Fundamentos teóricos.....	11
3.1 Processos de oxidação avançados.....	11
3.2 Permuta Iónica.....	13
4 Revisão do estado de arte	19
4.1 Processo Fenton.....	19
4.2 Permuta iónica	21
5 Reagentes, Materiais e procedimentos experimentais.....	23
5.1 Reagentes, materiais e Efluente utilizados.....	23
5.2 Fenton.....	24
5.3 Permuta iónica	25
5.3.1 Condicionamento da resina	25
5.3.2 Determinação das isotérmicas de equilíbrio.....	26
5.3.3 Influência da Carga Orgânica na Remoção de ferro por permuta iónica.....	26
5.3.4 Estudos de equilíbrio após processo Fenton	27
5.4 Técnicas analíticas	27
5.4.1 Azoto Kjeldahl.....	27
5.4.2 Carência química de oxigénio – CQO	28
5.4.3 Carência bioquímica de oxigénio – CBO	28
5.4.4 Biodegradabilidade	29

5.4.5	pH.....	29
5.4.6	Cor	29
5.4.7	Teor fenólico	30
5.4.8	Sólidos totais (ST)	30
5.4.9	Sólidos dissolvidos totais (SDT)	30
5.4.10	Sólidos suspensos totais (SST).....	31
5.4.11	Espectrofotometria de Absorção Atômica	31
6	Apresentação e Discussão de resultados	33
6.1	Caracterização do efluente utilizado	33
6.1.1	Influência da crivagem para remoção de CQO	34
6.2	Processo Fenton.....	34
6.2.1	Resultados preliminares	35
6.2.2	<i>Screening</i> das variáveis	35
6.2.3	Otimização do processo	42
6.2.4	Considerações finais	47
6.3	Permuta iônica	49
6.3.1	Efeito da carga orgânica na remoção de ferro	50
6.3.2	Estudos de equilíbrio.....	51
7	Conclusões e trabalhos futuros	55
8	Referências bibliográficas	57
	APÊNDICES	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Processo de extração por prensas. Adaptado de (Ferraz, 2012).....	4
Figura 2.2- Diagrama do processo com sistema de extração tradicional. (Adaptado de Ferraz (2012).....	5
Figura 2.3- Processos de tratamento de efluentes de lagares de azeite (Catalão, 2012).....	8
Figura 2.4-Principal legislação aplicada a efluentes de lagares de azeite.....	9
Figura 3.1- Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (McCabe, Smith, & Harriott, 2001).	16
Figura 5.1-Reatores utilizados no processo Fenton.	25
Figura 6.1-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[H_2O_2]$, (3) pH, (4) tempo. Variável dependente: Remoção da CQO (%).	37
Figura 6.2-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[H_2O_2]$, c –tempo e d –pH.	38
Figura 6.3- Efeito dos parâmetros independentes, combinados, na remoção de CQO.....	39
Figura 6.4-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[H_2O_2]$, (3) pH, (4) tempo. Variável dependente: Remoção de TPh (%).	40
Figura 6.5-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[H_2O_2]$, c- tempo e d- pH.....	41
Figura 6.6- Efeito dos parâmetros independentes, combinados, na remoção de TPh.	42
Figura 6.7-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[Fe^{2+}/H_2O_2]$. Variável dependente: Remoção de CQO (%).	44
Figura 6.8-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[Fe^{2+}/H_2O_2]$	45
Figura 6.9-Efeito dos parâmetros independentes na remoção de CQO.	45
Figura 6.10-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[Fe^{2+}/H_2O_2]$. Variável dependente: Remoção de TPh (%).	46
Figura 6.11-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[Fe^{2+}/H_2O_2]$	47
Figura 6.12-Efeito dos parâmetros independentes na remoção de TPh.	47
Figura 6.13- Remoção de CQO (%) variando a concentração de Fe^{2+} para diferentes rácios $[Fe^{2+}/H_2O_2]$	48
Figura 6.14-Efeito da razão L/S nas eficiências de remoção de Fe^{2+} e Fe^{3+}	49
Figura 6.15-Efeito da massa de resina na remoção de Fe^{3+} e na quantidade adsorvida por massa de resina ($500\text{ mg L}^{-1}\text{ Fe}$, $V = 40\text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$, $t = 24\text{ h}$).....	50
Figura 6.16-Eficiência de remoção de Fe^{3+} para diferentes valores de carga orgânica.	50
Figura 6.17- Isotérmicas para o sistema $Fe+3/Lewatit\ TP\ 207$. Dados experimentais e previstos pelos modelos de Langmuir e Freundlich.	51
Figura 6.18-Relação entre a eficiência e a diminuição da quantidade de adsorvente.	52

Figura 6.19 - Isotérmica para o sistema Fe/Lewatit TP 207 utilizando solução do processo Fenton com Fe^{+2} . Dados experimentais e previstos pelos modelos Langmuir e Freundlich. .. 53

Figura 6.20- Isotérmica para o sistema Fe/Lewatit TP 207 utilizando solução do processo Fenton com Fe^{+3} . Dados experimentais e previstos pelos modelos Langmuir e Freundlich. .. 54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Características físico-químicas de efluentes de lagares de azeite segundo vários autores.	6
Tabela 2.2- Teores de metais em diferentes efluentes de lagares de azeite segundo vários autores.	7
Tabela 2.3- Valores limites de descarga e de emissão para águas residuais industriais.	10
Tabela 3.1- Classificação de resinas de permuta iônica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).	14
Tabela 4.1- Revisão da literatura para processo Fenton aplicado a efluentes de lagares de azeite.	19
Tabela 4.2- Permuta iônica na remoção de metais pesados: estudos publicados.	21
Tabela 5.1- Principais reagentes químicos utilizados ao longo do estudo.	23
Tabela 5.2- Características da resina utilizada nos estudos de permuta iônica.	23
Tabela 6.1- Características físico-químicas dos efluentes analisados.	33
Tabela 6.2- Características inorgânicas do efluente selecionado para o estudo.	34
Tabela 6.3- Efeito da crivagem na remoção de carga orgânica.	34
Tabela 6.4 Resultados da experiência preliminar.	35
Tabela 6.5- Níveis dos fatores independentes usados.	36
Tabela 6.6- Remoção da CQO e TPh associadas às diferentes experiências.	36
Tabela 6.7- Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências.	43
Tabela 6.8- Remoções da CQO e TPh associadas às diferentes experiências.	43
Tabela 6.9- Condições utilizadas e respetiva remoção da CQO associada para efeitos de validação do modelo.	45
Tabela 6.10- Resultados para as condições ótimas encontradas na otimização do processo. ...	48
Tabela 6.11- Medições de CBO ₅	48
Tabela 6.12- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.	52
Tabela 6.13- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.	53
Tabela 6.14- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.	54

NOMENCLATURA

OMW – Olive mil Wastewater

CQO- Carência química de oxigênio

CBO₅ – Carência bioquímica de oxigênio

rpm- rotações por minuto

POA- Processos de oxidação avançados

SD- Sólidos dissolvidos

SS- Sólidos suspensos

SST- Sólidos suspensos totais

TPh- Total phenolic content

[] - Concentração

DOE- Design of experiments

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA E MOTIVAÇÃO

A atividade humana tem sido responsável por diversas alterações que o planeta tem sofrido ao longo dos últimos anos. Essas alterações são muitas vezes traduzidas no meio ambiente, afetando negativamente os ecossistemas, sendo crescente a preocupação em encontrar soluções para minimizar problemas de poluição, nomeadamente em recursos hídricos.

Os efluentes resultantes de processos industriais apresentam muitas vezes características que não permitem a sua descarga direta na rede de esgotos havendo uma necessidade de encontrar soluções eficientes para os tratar e evitar prejuízos ambientais e de saúde pública.

Os processos de produção de azeite, pela sua complexidade e especificidade, geram efluentes que constituem graves problemas ambientais. As técnicas de produção de azeite, nomeadamente a extração do mosto oleoso, requerem grande quantidade de água, cerca de 40-120 L por toneladas de azeitona e, conseqüentemente, são produzidos grandes volumes de águas residuais (Kiril Mert, Yonar, Yalili Kiliç, & Kestioğlu, 2010). Estes efluentes apresentam características físicas como cor escura, mau cheiro e turbidez, e que aliados a características químicas que impossibilitam a sua descarga, fazem com que o tratamento seja essencial.

Os processos para tratar efluentes de lagares de azeite têm vindo a ser estudados; porém devido à sua complexidade ainda não foi encontrada uma solução ideal. Sendo assim, a integração de processos vê-se como uma possível solução, tendo em conta os limites de descarga que precisam de ser cumpridos (Alver, Bas, türk, Kılıç, & Karatas, Aksaray, 2015).

1.2 OBJETIVOS

Nos últimos anos, a legislação ambiental mais rigorosa e a ausência de um processo eficiente e económico para tratar efluentes de lagares de azeite exigiu a muitas empresas neste domínio que fechassem causando impactos socioeconómicos e culturais significativos. Conseqüentemente, têm sido feitos grandes esforços para conseguir encontrar métodos alternativos para tratar esses efluentes (M S Lucas, Beltran-Heredia, Sanchez-Martin, Garcia, & Peres, 2013).

O objetivo deste trabalho é estudar uma opção de tratamento de efluente real proveniente de um lagar de azeite localizado na região centro de Portugal. Pretendeu-se, neste contexto, aplicar o processo Fenton seguido de permuta iónica ao efluente em questão.

O processo Fenton (Processo de oxidação avançado- POA) visa essencialmente reduzir a carga orgânica do efluente e o processo de permuta iónica é utilizado para remoção do ferro em solução resultante da aplicação do processo Fenton.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho encontra-se organizado em sete capítulos. No primeiro capítulo é feita uma breve introdução ao tema, no qual consta a importância e motivação que levaram à realização do trabalho e são apresentados os objetivos e a forma como o mesmo se encontra organizado. O segundo capítulo pretende caracterizar a atividade de produção de azeite, os seus efluentes e respetivos tratamentos utilizados e ainda a legislação aplicada ao setor. Os fundamentos teóricos que regem as experiências realizadas na parte prática deste trabalho encontram-se descritos no capítulo três. No capítulo quatro é apresentado o estado de arte referente aos processos Fenton e permuta iónica. O capítulo seguinte, capítulo cinco, apresenta os materiais e reagentes utilizados ao longo do trabalho e descreve os procedimentos experimentais e técnicas analíticas utilizadas. Os resultados obtidos ao longo da realização das várias experiências usando os processos de Fenton e permuta iónica são apresentados e discutidos no capítulo seis. As principais conclusões retiradas ao longo do trabalho e algumas propostas para investigações futuras são apresentadas no capítulo sete.

2 CARACTERIZAÇÃO DO SETOR DE PRODUÇÃO DE AZEITE

Neste capítulo são abordados conceitos relevantes para o enquadramento no tema da dissertação, nomeadamente as técnicas de produção de azeite, as características gerais e o tratamento aplicado a efluentes provenientes da produção de azeite e um breve enquadramento jurídico.

2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AZEITE

A produção de azeite é um setor fundamental na estrutura da produção agrícola dos países do sul da Europa, sendo Portugal um dos dez maiores produtores mundiais. O azeite faz parte da alimentação de praticamente todos os Portugueses. É considerada uma gordura saudável e o seu consumo mantém-se estável ao longo dos tempos muito devido às designadas “dietas mediterrâneas” que aliam o consumo de azeite a um estilo de vida saudável.

Os lagares de azeite são, de uma maneira geral, pequenas e médias unidades de produção, privadas ou cooperativas e estão localizadas por todo o país. Em tempos remotos o azeite era produzido usando a pressão para a separação sólido-líquido. Este sistema foi, progressivamente, sendo substituído por processos baseados na centrifugação (2 ou 3 fases), que se tornaram comuns nas últimas décadas. Esta mudança resultou num aumento abrupto do caudal de efluentes derivados da produção de azeite, denominadas águas residuais de lagares de azeite (OMW – “Olive Mill Wastewaters”) (Ochando-pulido, Hodaifa, & Martinez-ferrez, 2012).

O processo por prensagem, sistema de extração tradicional, é o processo mais antigo de produção de azeite. Depois das azeitonas apanhadas, desfolhadas, lavadas e moídas até formar uma pasta, são colocadas em esteiras redondas que são empilhadas no prato inferior de uma prensa que irá depois comprimi-las. Sob a ação da pressão, a pasta da azeitona anteriormente formada, liberta o mosto oleoso (água e azeite) que se separa da fase sólida. Por baixo das prensas são colocados recipientes que vão receber o azeite puro, quando água quente é introduzida nas esteiras. A diferença de densidades do azeite e da água faz com que os dois líquidos sejam separados por centrifugação, obtendo-se azeite virgem e água-ruça. A Figura 2.1 traduz a produção de azeite num lagar equipado com sistema de extração tradicional por prensas.



Figura 2.1- Processo de extração por prensas. Adaptado de (Ferraz, 2012)

Segundo Aires (2007), este tipo de extração tem a vantagem de utilizar baixas temperaturas e produzir azeite de boa qualidade, quando as condições de higiene dos lagares estão asseguradas. Como desvantagem, o processo tradicional de prensas, apresenta os elevados custos de mão-de-obra e a produção de águas ruças mais concentradas.

Hoje em dia, em Portugal, são poucos os lagares a laborar com sistema de extração por prensas. Este sistema foi substituído por processos com extração contínua de duas e três fases. O processo de extração contínuo de 3 fases foi introduzida nos anos 70, a fim de aumentar a capacidade de processamento e rendimento da extração e para reduzir trabalho manual. (Vlyssides, Loizides, & Karlis, 2004)

No processo de extração contínuo ou por centrifugação a separação das fases é feita com base na ação da força centrífuga. O equipamento utilizado nesta fase é denominado *decanter* (constituído por um tambor cilindro-cônico que tem no seu interior um parafuso sem fim oco). A diferente velocidade de rotação entre o tambor e o parafuso permite que o bagaço seja encaminhado para as extremidades enquanto a fase líquida é direcionada para o interior (Mateus, 2012)

Os dois sistemas de extração contínua existentes estão esquematizados na Figura 2.2.

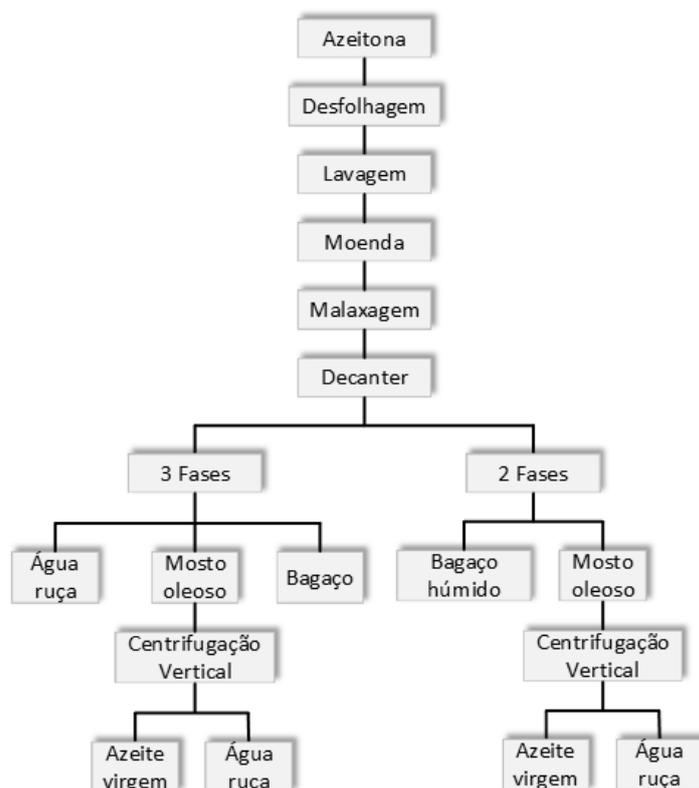


Figura 2.2- Diagrama do processo com sistema de extração tradicional. (Adaptado de Ferraz (2012))

Sistema de três fases: Neste tipo de extração é adicionada água à pasta de azeitona sendo que esta mistura é introduzida numa centrifugadora horizontal na qual as partes sólidas são separadas do mosto oleoso. Este é de seguida sujeito à ação de uma centrifugadora vertical onde se obtém o azeite propriamente dito e as águas ruças, separadamente.

Sistema de duas fases: este sistema difere do anterior pelo facto de se obter uma fase sólida mais húmida, uma vez que as águas ruças não são obtidas separadamente, após a centrifugação horizontal.

2.2 EFLUENTES DE LAGARES DE AZEITE

Apesar de Portugal ser um país com tradições antigas no que diz respeito à produção de azeite, o seu consumo não tem sofrido aumento considerável na última década. Contudo, continua a não existir um método eficaz para tratar os efluentes, vulgarmente denominados de águas-ruças.

As águas ruças são caracterizadas por conterem grande teor de sólidos suspensos, cor escura, turbidez, mau-cheiro e alta carga orgânica pelo que quando libertados no ambiente criam

graves efeitos, como a coloração das águas naturais, alterações na qualidade do solo, características antimicrobianas e fito toxicidade (M S Lucas et al., 2013). A sazonalidade é outra característica da indústria de produção de azeite, pois esta ocorre em apenas 4 meses do ano (outubro a fevereiro). Apesar do carácter sazonal relacionado com o fabrico de azeite, o alto nível de contaminação das águas residuais produzidas resulta em sérios problemas, exigindo, por isso, eliminação e gestão adequadas (Rivas, Beltrán, Gimeno, & Frades, 2001).

A composição dos efluentes de lagares de azeite é muito variável e depende da variedade de azeitona, da maturação do fruto e do processo de extração (prensas ou extração contínua) (Davies, Vilhena, Novais, & Martins-dias, 2004). A Tabela 2.1 mostra valores encontrados na literatura para os parâmetros associados à caracterização de águas ruças, confirmando a grande variabilidade nos parâmetros apresentados para os diferentes tipos de extração existentes. Ressalta-se o facto de estes efluentes apresentarem elevada carga orgânica, teores fenólicos e teor de sólidos suspensos totais.

Tabela 2.1- Características físico-químicas de efluentes de lagares de azeite segundo vários autores.

Parâmetro	Unidades	(N. Amaral-Silva, Martins, Castro-silva, & Quinta-, 2016)	(Marco S. Lucas & Peres, 2009)	(Alver et al., 2015)
Sistema de extração		2 fases	Prensas	3 fases
pH	-	10	4.3	4.96
CQO	mg/L	12180	60500	27444
CBO₅	mg/L	615	10200	4500
Azoto total	mg/L	-	-	181.49
Teor fenólico	mg/L	547	560	260.51
SST	mg/L	2060	6800	7940

Em relação à composição mineralógica deste tipo de efluentes, são apresentados na Tabela 2.2 resultados para efluentes com diferentes tipos de extração e as respetivas quantidades de metais seleccionados. Salienta-se a elevada concentração de potássio seguido de cálcio presentes neste tipo de águas residuais.

Tabela 2.2- Teores de metais em diferentes efluentes de lagares de azeite segundo vários autores.

Elemento (mg L ⁻¹)	(Paraskeva, Papadakis, & Tsarouchi, 2007)	(Mahmoud, Janssen, Haboub, Nassour, & Lennartz, 2010)	(Piotrowska, Antonietta, Scotti, & Gianfreda, 2011)	(Danellakis, Ntaikou, Kornaros, & Dailianis, 2011)	Gama de valores
Sistema de extração	3 fases	-	3 fases	3 fases	-
Ca	83	137.5	31	294	31-294
Mn	0.46	-	20	2.07	0.46-20
Mg	88.2	168.3	26	113.6	26-168.3
Fe	0.45	-	40	8.88	0.45-40
K	2114	1050.9	3470	730.1	730.1-3470
Na	27.7	128.8	45	151.8	27.7-151.8

Consequência da inexistência ou ineficácia do seu tratamento, as águas ruças constituem um grande problema ambiental para os principais países produtores de azeite (Ferraz, 2012). Assim, estes países vêem-se desafiados a encontrar soluções de tratamento eficientes e economicamente viáveis para tratar os efluentes gerados nos lagares. Este desafio é impulsionado pelo facto de a legislação em vigor restringir limites de concentração aquando da sua deposição em cursos de água naturais.

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LAGARES DE AZEITE

Os efluentes de lagares de azeite geram importantes impactes ambientais, como a coloração das águas naturais, ameaça à vida aquática, poluição das águas superficiais e subterrâneas, alterações na qualidade do solo, fitotoxicidade e maus odores (Crowther, 2008; El-Gohary et al., 2009; Kiril Mert et al., 2010). A necessidade de tratamento destes efluentes torna-se crucial.

Hoje em dia o método que é mais usado para OMW passa pelo seu armazenamento em lagoas, seguido por evaporação. Nas lagoas de evaporação as águas ruças produzidas são armazenadas e em condições propícias de temperatura e humidade dá-se a evaporação da fase líquida, durante os meses de verão. Embora este seja um processo simples tem associadas algumas precauções, nomeadamente pelos riscos de infiltração inerentes caso não exista um

isolamento eficaz (Ferraz, 2012). Para além disso, este procedimento revela inconvenientes graves como a baixa eficiência, problemas de eliminação de lamas e favorecimento da separação / desidratação e não tanto a degradação da matéria orgânica, como seria pretendido. (N. Amaral-Silva et al., 2016). Outras desvantagens como a geração de odores devido à atividade anaeróbica e o risco potencial para os aquíferos da área afetada tornam este método bastante desaconselhável (Rivas et al., 2001).

Para além do tratamento mencionado, co-compostagem, coagulação/floculação, tecnologias de membranas, tratamento anaeróbio, ozonólise e vários processos de oxidação avançada incluindo processos eletroquímicos e de eletrocoagulação têm sido testados. No entanto todos apresentam significativos inconvenientes o que não permite a escolha de nenhuma tecnologia como uma opção de tratamento autónoma para OMW (Dogruel, Olmez-hanci, Kartal, Arslan-alaton, & Orhon, 2009).

Segundo Catalão (2012) os tipos de processos existentes para o tratamento deste tipo de

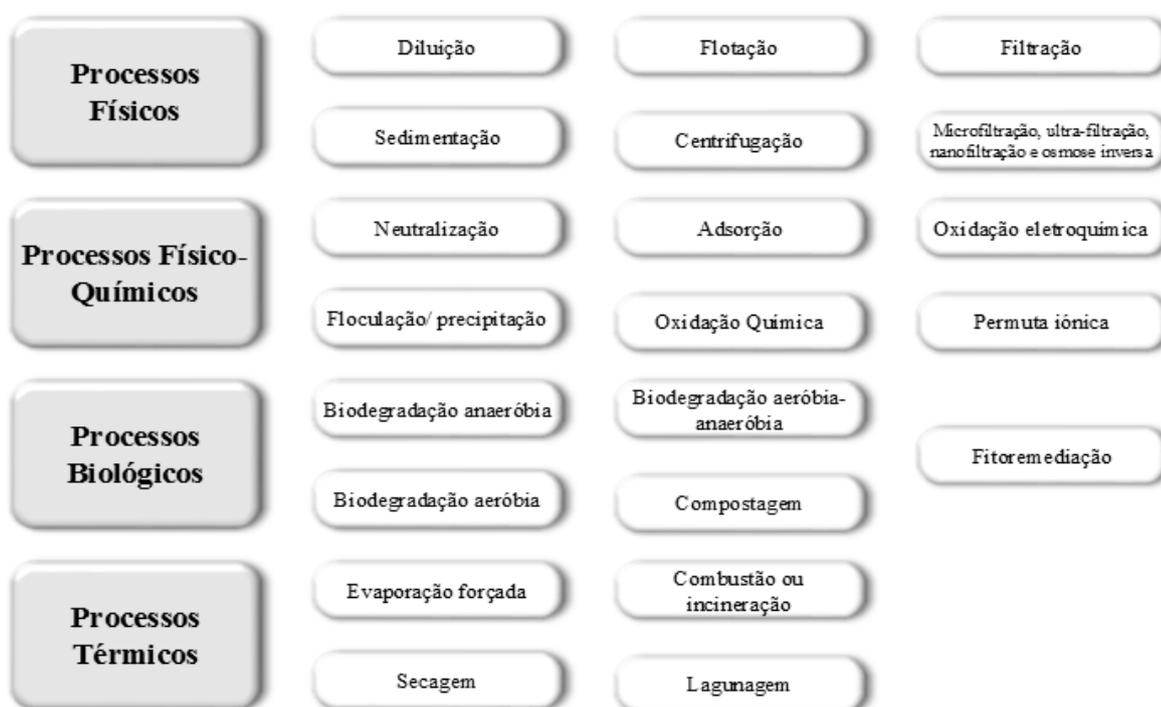


Figura 2.3- Processos de tratamento de efluentes de lagares de azeite (Catalão, 2012).

efluente são os mencionados na Figura 2.3.

2.4 ENQUADRAMENTO JURÍDICO

“A água é um património comum cujo valor deve ser reconhecido por todos.”

Devido aos impactes que podem causar, em Portugal e na maioria dos países industrializados, os efluentes industriais são sujeitos a leis que assumem um papel preponderante quanto à proteção dos recursos disponíveis. A principal legislação aplicável a este tipo de efluentes encontra-se resumida na Figura 2.4.

Lei da Água (Lei n° 58/2005, de 29 de dezembro)	<ul style="list-style-type: none"> • Estabelece ações para a proteção da gestão dos recursos hídricos; • Objetivo de minimização dos consumos e manutenção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.
Despacho conjunto n° 118/2000, de 3 de fevereiro	<ul style="list-style-type: none"> • Programa para aplicação de medidas de modernização ambiental no setor dos lagares de azeite.
Despacho conjunto n° 626/2000, de 6 de junho	<ul style="list-style-type: none"> • Define normas para utilização de águas-ruças na rega de solos agrícolas.
Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto	<ul style="list-style-type: none"> • Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com o objetivo de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus usos.

Figura 2.4-Principal legislação aplicada a efluentes de lagares de azeite.

O Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto revogou o Decreto-Lei 74/90 de 7 de março. Como consequência o VMA (valor máximo admissível) foi substituído pelo conceito de Valor Limite de Emissão (VLE). Este conceito é traduzido pelo Decreto-Lei como a massa, expressa em unidades específicas para cada parâmetro, a concentração ou o nível de emissão de uma determinada substância que não deve ser excedido durante um ou mais períodos determinados de tempo por uma instalação na descarga no meio aquático e no solo.

Os municípios apresentam valores limites de descarga (VLD) para as águas residuais industriais que afluam ao sistema municipal de drenagem de águas residuais. A Tabela 2.3 apresenta os VLD para o município de Coimbra e os VLE segundo o decreto-lei 236/98 de 1 de agosto para alguns parâmetros de caracterização de efluentes.

Tabela 2.3- Valores limites de descarga e de emissão para águas residuais industriais.

Parâmetros	VLD	VLE	Unidade
pH	5.5 – 9.5	6 – 9	Escala de Sorensen
CBO ₅	800	40	mg O ₂ L ⁻¹
CQO	1000	150	mg O ₂ L ⁻¹
SST	1000	60	mg L ⁻¹
Fenóis	0.5	0,5	mg L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
Fósforo total	25	10	mg P L ⁻¹
Azoto total	125	15	mg N L ⁻¹

É ainda importante salientar a existência da Lei-quadro das Contraordenações Ambientais (Lei n.º 50/2006, de 29 de agosto) e a lei de responsabilidade por danos ambientais (DL 174/2008) uma vez que definem contraordenações ambientais e aplicam punições para as mesmas.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS

Os processos convencionais de tratamento de águas residuais, nomeadamente processos mecânicos, biológicos, físicos e químicos apresentam limitações na sua aplicabilidade, eficiência e custos.

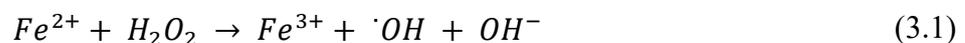
Os processos de oxidação química têm-se revelado como boas soluções para tratar efluentes com compostos tóxicos e baixa biodegradabilidade. As reações químicas de oxidação são capazes de degradar componentes orgânicos tóxicos, diminuir a CQO e ainda diminuir a intensidade de cor dos efluentes. Porém há muitos compostos que são resistentes aos agentes oxidantes convencionais, o que leva a que se recorra cada vez mais a processos de oxidação avançados (POA's).

Os POA's baseiam-se na formação de radicais hidroxilo (OH^\cdot). Estes radicais possuem um poder oxidante bastante elevado o que os torna capazes de reagir com a maioria dos compostos orgânicos e alguns inorgânicos, aumentando a biodegradabilidade dos efluentes.

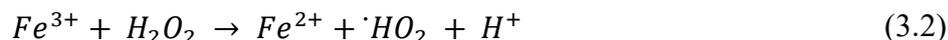
Os processos de oxidação avançada dividem-se em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, etc). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilo e a consequente oxidação do efluente.

Processo Fenton

Na década de 1890, Henry John Horstman Fenton, descreveu pela primeira vez o que se veio a chamar reagente de Fenton. Este processo de oxidação avançada baseia-se na geração de radicais hidroxilo fortemente oxidantes a partir da decomposição do peróxido de hidrogénio na presença de iões de ferro em condições ácidas, sendo capaz de oxidar compostos não desejáveis em águas residuais, segundo a equação seguinte:



Os iões Fe^{3+} gerados podem ser reduzidos por reação com excesso de peróxido de hidrogénio para formar novamente iões Fe^{2+} e mais radicais, como se mostra na Equação 3.2.



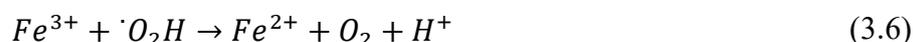
O radical hidroxilo caracteriza-se por ser uma espécie com tempo de vida extremamente curto e muito reativa pelo que pode promover várias reações com a maior parte dos compostos orgânicos. Este radical pode também ser sequestrado por outras espécies, por exemplo Fe^{2+} como mostra a Equação 3.3.



O H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxilo (efeito “*scavenger*”) formando o radical hidroperoxilo ($\cdot O_2H$), que como apresenta menor potencial de redução prejudica o processo de degradação.



Outras reações envolvidas no processo Fenton são apresentadas abaixo:



Na presença de substratos orgânicos (RH) o radical hidroxilo, uma espécie altamente reativa e com um tempo de vida relativamente curto, sofre oxidação e ocorre a geração de um novo radical (Marco S. Lucas & Peres, 2009) (Equação 3.7):



Em comparação com outros POA's, a reação de Fenton apresenta várias vantagens:

- O peróxido de hidrogénio decompõe-se lentamente em oxigénio e água, sendo assim considerado um reagente “amigo do ambiente”;
- O Fe^{2+} pela sua abundância, ausência de toxicidade e a facilidade de remoção da água fazem dele o metal de transição mais usado para aplicações de reação de Fenton (Badawy & Ali, 2006);
- Ocorre uma baixa formação de produtos nocivos associados ao processo;
- Compostos podem ser oxidados sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo (Kyriacou, Lasaridi, Kotsou, Balis, & Pilidis, 2005).

Fatores condicionantes do processo Fenton

Como em qualquer processo existem condicionantes que devem ser tidas em conta aquando da sua aplicação:

- O pH é referido em diversos estudos como sendo um fator determinante para este tipo de tratamento, independentemente do efluente que se queira tratar. O valor de pH deve situar-se entre 3 e 5.
- É sugerido um intervalo de temperaturas de 20 a 40°C. O aumento da velocidade da reação aumenta com a temperatura. No entanto não devem ser tratados efluentes a temperaturas superiores a 40-50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido em oxigénio e água.
- A concentração de ferro determina a formação de radicais hidroxilo. Podem ser obtidas maiores remoções da CQO variando concentrações de ferro e fixando outros parâmetros. Apesar disso, a partir de uma determinada concentração, o aumento da dose de ferro adicionada não implica uma maior remoção. Sendo assim há que encontrar razões ótimas a utilizar.
- A concentração de peróxido desempenha um papel crucial na eficiência global do processo de degradação. Normalmente pode observar-se que a percentagem de degradação do poluente aumenta com um aumento da dose de peróxido de hidrogénio (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). No entanto, as dosagens de H₂O₂ devem ser cuidadosamente selecionadas pois um excesso na dosagem de reagente pode fazê-lo reagir com radicais hidroxilo (OH[•]), criando um efeito de “*scavenger*”, diminuindo a eficiência do processo oxidativo.

3.2 PERMUTA IÓNICA

Nas últimas décadas, a tecnologia de permuta iónica tem tido uma ampla aplicação na remoção de metais pesados a partir de águas residuais industriais.

A permuta iónica é um processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, implicando contato íntimo entre duas fases (sólido-líquido) entre as quais os constituintes se distribuem indiferentemente.

Com esta operação pretende-se a purificação de correntes (tratamentos de efluentes líquidos ou gasosos) ou separação de componentes de uma mistura (processos cromatográficos).

Na permuta iónica os catiões ou aniões de uma solução aquosa são permutados estequiometricamente com os catiões ou aniões de um sólido, o permutador iónico, obedecendo a uma relação de equilíbrio. Os catiões comutam com catiões e os aniões permutam com outros aniões, e assim a electro neutralidade das fases sólida e líquida é mantida. Este processo é reversível, cinético e seletivo (Faria, 2011).

Existe uma grande diversidade de materiais que possuem capacidade de permuta, sendo possível enumerar, os permutadores iónicos minerais, sintéticos inorgânicos, certos carvões e resinas. As resinas orgânicas são os permutadores mais utilizados na indústria.

Resinas de permuta iónica

As resinas de permuta iónica são polímeros reticulados, tendo geralmente como matriz o poliestireno, que é um material plástico solúvel em vários solventes. O agente reticulante é o divinilbenzeno (DVB) que torna o material insolúvel e consoante a quantidade presente na estrutura, determina a porosidade da matriz, o grau de inchamento, “*swelling*”, e a mobilidade de iões na resina. À matriz são fixados grupos funcionais iónicos, por exemplo, ácido sulfónico, o grupo amino quaternário, quelantes, etc. Dependendo do tipo de grupo funcional, as resinas podem ser do tipo ácido (resinas catiónicas) ou do tipo base (resinas aniónicas), forte ou fraca. Na Tabela 4 estão indicados tipos de permutadores de iões que vulgarmente são utilizados em variadas aplicações industriais.

Tabela 3.1-Classificação de resinas de permuta iónica mais comuns (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos).

Tipo de resina	Grupo funcional
Catiónica do tipo ácido forte	Sulfónico: R-SO ₃ H
Catiónica do tipo ácido fraco	Carboxílico: R-COOH
Aniónica do tipo I base forte	Amino: R-N ⁺ (CH ₃) ₃
Aniónica do tipo II base forte	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ • (CH ₂) ₂ OH
Aniónica do tipo base fraca	R-N ⁺ (CH ₃) ₂
Complexantes	R-SH
	R-CH ₂ N (CH ₂ COOH) ₂
	R-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H

As resinas de permuta iónica podem ser regeneradas várias vezes, o que faz com que a sua utilização possa ocorrer de forma cíclica ao longo do tempo.

Para atestar que as suas características físico-químicas se mantêm e a fim de prolongar o seu tempo de vida devem ser comparadas e avaliadas as suas propriedades, nomeadamente:

- Tamanho e forma;
- Massa específica;
- Teor de Humidade;
- Porosidade;
- Capacidade de permuta iónica.

Das propriedades mencionadas ressalta-se a importância da capacidade de permuta iónica. Este parâmetro é definido pela quantidade de iões adsorvidos pela resina de permuta iónica, e está relacionado com a quantidade de grupos funcionais. A capacidade de permuta iónica pode ser calculada através da expressão 3.8.

$$\text{Capacidade de permuta iónica} = \frac{n^{\circ} \text{ de equivalentes de iões permutados}}{\text{massa de resina}} \quad (3.8)$$

Isotérmicas de equilíbrio

As resinas de permuta iónica, quando em contacto com uma solução aquosa, têm a capacidade de remover solutos, e, após um determinado tempo de contacto, estabelece-se um equilíbrio termodinâmico entre as duas fases.

A descrição do equilíbrio no sistema de permuta iónica é normalmente feita a partir de isotérmicas de equilíbrio, as quais representam a distribuição do soluto adsorvido entre a fase do adsorvente e a fase fluida em equilíbrio. Uma representação simples do equilíbrio de permuta iónica é indicada na Equação 3.9.



onde A^{Z_A} e B^{Z_B} representam os iões, Z_A e Z_B são as valências eletroquímicas dos iões e barra transversal indica as espécies na fase sólida. No decorrer do processo, os iões permutam entre si e recebem a designação de contra iões; os iões complementares em solução, cuja carga tem o mesmo sinal de grupos, designam-se por co-iões (Marques, 2013).

A constante de equilíbrio, ou coeficiente de seletividade, pode ser definida pela seguinte expressão,

$$K_{A,B} = \frac{\bar{C}_A^{Z_B} \times C_B^{Z_A}}{C_A^{Z_B} \times \bar{C}_B^{Z_A}} \quad (3.10)$$

onde, $K_{A,B}$ é a constante de equilíbrio aparente ou coeficiente de seletividade; C_A e C_B são as concentrações de equilíbrio das espécies A e B na solução; \bar{C}_A e \bar{C}_B são as concentrações de equilíbrio das espécies A e B na resina; Z_A e Z_B são as valências iónicas das espécies A e B.

De entre muitos modelos, os que são provavelmente mais utilizados são o de Freundlich e de Langmuir. Estas isotérmicas representam a quantidade de metal removida q (mg g^{-1}) em função da concentração de equilíbrio do metal C_e (mg L^{-1}), à temperatura constante.

A representação gráfica de q em função de C_e permite a obtenção de informação de extrema importância relativamente ao processo de permuta iónica. Esta representação pode apresentar-se de diversas formas como ilustrado na Figura 3.1, pretendendo-se obter preferencialmente, no sistema, uma isotérmica favorável. (Ferraz, 2012)

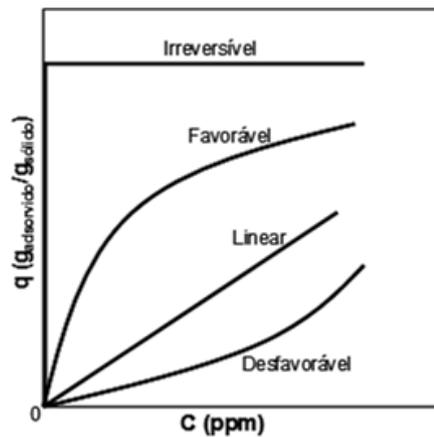


Figura 3.1- Tipos de formas de isotérmicas de equilíbrio (McCabe, Smith, & Harriott, 2001).

Nas isotérmicas desfavoráveis verifica-se uma adsorção baixa em relação à concentração do soluto em solução. Nas isotérmicas lineares verifica-se uma proporcionalidade da adsorção relativamente à concentração na fase líquida. Para se obter uma elevada eficiência de separação é desejável obter uma isotérmica favorável, uma vez que esta descreve uma adsorção elevada para baixas concentrações do soluto no fluido. Em casos extremos, obtém-se uma adsorção irreversível, neste caso, a quantidade adsorvida é independente da concentração do soluto na fase fluida.

- **Isotérmica de Langmuir**

O modelo é baseado nos seguintes pressupostos: i) todos os centros ativos de adsorção possuem a mesma afinidade para o adsorvato, ii) a adsorção é limitada apenas a uma camada,

iii) a adsorção ocorre em sítios localizados, iv) a adsorção é reversível e v) o número de espécies adsorvidas não excede o número total de centros ativos na superfície do adsorvente.

A isotérmica de Langmuir pode ser expressa através da Equação 3.11.

$$q_e = \frac{K_L \times q_{max} \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.11)$$

onde q_e diz respeito à quantidade de soluto adsorvido em condições de equilíbrio (mg g^{-1} resina) C_e representa a concentração do soluto na solução em condições de equilíbrio (mg L^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de permuta (mg g^{-1} resina) e K_L a constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}). A forma linearizada do modelo de Langmuir é representada pela Equação 3.12.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (3.12)$$

- **Isotérmica de Freundlich**

As isotérmicas de Freundlich são utilizadas para descrever adsorções não lineares, estas sugerem que a energia de adsorção decresce logaritmicamente com a cobertura da superfície pelo soluto, diferenciando-a da equação de Langmuir. Este modelo baseia-se no pressuposto de que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura pelo soluto se deve à heterogeneidade da superfície (Alleoni, *et al.*, 1998). Este modelo é descrito na Equação 3.13.

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (3.13)$$

onde q representa quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg/g , C_e é a concentração em equilíbrio do soluto, mg L^{-1} , K_F é um parâmetro de afinidade que pode ser relacionado com a capacidade de adsorção, $(\text{L.mg})^{1/n}$ e n é o parâmetro que representa a intensidade de adsorção. Para se obterem os valores dos parâmetros K_F e n , ajusta-se a forma linearizada da equação de Freundlich (equação 3.14) aos dados de equilíbrio experimentais.

$$\ln q = \ln K_F + n \times \ln C_e \quad (3.14)$$

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

4 REVISÃO DO ESTADO DE ARTE

Neste capítulo são abordados alguns estudos publicados na literatura, nomeadamente as condições de operação, bem como as principais conclusões relativamente ao processo Fenton aplicado a efluentes de lagares de azeite e ainda ao processo de permuta iónica para remoção de metais pesados nomeadamente ferro e crómio.

4.1 PROCESSO FENTON

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns exemplos encontrados na literatura de estudos que aplicam o processo Fenton a efluentes de lagares de azeite.

O processo Fenton é muito utilizado para tratar este tipo de efluentes quer aplicado autonomamente ou como pré-tratamento para outros processos. Os estudos apresentados revelam bons resultados para o Fenton a pH ácido, valores quase sempre iguais a 3. A concentração de peróxido de hidrogénio mostra ser uma variável com grande influência; o seu aumento, aumenta a degradação da matéria orgânica presente no efluente. A eficiência dos processos depende das características iniciais do efluente, nomeadamente valores da CQO.

Tabela 4.1- Revisão da literatura para processo Fenton aplicado a efluentes de lagares de azeite.

Ref.	Condições	Conclusões
(Marco S. Lucas & Peres, 2009)	Testadas várias condições: Efeito do rácio $[H_2O_2 / CQO]$: 0.35; 1.05; 1.75; Efeito da temperatura: 20, 30, 40, 50 °C; Efeito do pH: 2, 3.5, 5, 7, 9; Razão $[H_2O_2 / Fe^{2+}]$ fixa.	Fenton é viável para tratamento de <i>OMW</i> . Das experiências realizadas obtiveram-se remoções da CQO entre 12,8 e 70,9 %. Condições para a maior remoção da CQO (70,9%): pH = 3,5, temperatura = 30 ° C, razão molar de H_2O_2 : $Fe^{2+} = 15$ e $H_2O_2 / CQO] = 1,75$.
(Kiril Mert et al., 2010)	Pré-tratamento físico-químico (craqueamento ácido e coagulação/floculação) seguido de processos de Fenton e fenton-like. $CQO_{inicial} = 115 \text{ g L}^{-1}$	Condições ótimas para Fenton: $[Fe^{2+}] = 3.5 \text{ g L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 3 \text{ g L}^{-1}$; pH= 3; tempo =240 minutos Remoções de 90% CQO e 91% total de fenóis
(Alver et al., 2015)	Processos de coagulação seguida de Fenton para <i>OMW</i> . Parâmetros operacionais: Coagulação: $[Fe^{2+}]$ variou entre 0.1 e 10 g L^{-1} . Fenton: $[H_2O_2]$ variou entre 0,25 e 10 g L^{-1} ; Rácio $[Fe^{2+}/H_2O_2]$ variou entre 0.25 e 10; variou-se o pH de 2 a 7.	Condições ótimas para processo coagulação e processo Fenton: pH = 3; $[Fe^{2+}] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH = 3, $H_2O_2 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $Fe^{2+} / H_2O_2 = 2,5$ respetivamente. (Coagulação + Fenton): Remoções de 65,5 % da CQO e 87,2% TPh. O processo de coagulação só por si apenas garante uma eficiência de remoção de 51,4% da CQO. Coagulação e Fenton têm um potencial para a remoção eficiente de poluentes fenólicos de <i>OMW</i> .

(El-Gohary et al., 2009)	<p>Fenton como pré-tratamento de OMW para digestão anaeróbia. Reação de 120 min à temperatura ambiente. CQO inicial= 143,666 mg L⁻¹ Condições analisadas: pH; [H₂O₂], [Fe²⁺], rácio CQO/[H₂O₂], rácio [Fe²⁺/ H₂O₂]</p>	<p>Remoções de 91% da CQO, 85% CBO₅, 85% TOC e 95 % de total de fenóis. Fenton aumenta a eficiência da digestão anaeróbia.</p>
(M S Lucas et al., 2013)	<p>Pré-tratamento de Fenton combinado com um processo biológico aeróbio para remover a carga poluente de <i>OMW</i>. CQO_{inicial} de 92,5 g L⁻¹; TPh inicial 2,10 g L⁻¹; H₂O₂/ CQO = 0,2; pH= 3,5 [H₂O₂/ Fe²⁺] = 15</p>	<p>Fenton melhora a biodegradabilidade global do efluente. Após tratamento Fenton: 16,7 % remoção da CQO; 85,5 % remoção de TPh; Após tratamento (Fenton + tratamento biológico): Remoção global de 80,7% da CQO e 93,7% de TPh.</p>
(N. Amaral-Silva et al., 2016)	<p>Coagulação/Floculação seguido de Fenton para tratar OMW real. Parâmetros analisados: pH, Fe²⁺ e H₂O₂.</p>	<p>Condições ótimas (Fenton): pH =3; Os processos combinados apresentam remoções totais de 92,6 e 98,3% da CQO e TPh respetivamente. A biodegradabilidade melhorou de 0,05- 0,39.</p>
(R. C. Martins & Quinta-Ferreira, 2011)	<p>Comparação entre Ozonólise e Fenton aplicado a OMW (6 ácidos fenólicos). Fenton homogéneo e Fenton heterogéneo. CQO_{inicial} = 970 mg O₂/L</p>	<p>Condições ótimas (Fenton homogéneo) ao fim de 120 min de reação: [Fe²⁺] =0,9 g L⁻¹; [H₂O₂] = 310Mm; Condições ótimas (Fenton heterogéneo): concentração de catalisador= 1 g L⁻¹; [H₂O₂] =244mm. pH=3 para ambos os casos; Remoção total de TPh; melhores remoções de TOC e CQO para reação homogénea, ao fim de 15 minutos de reação.</p>
(Tezcan, Sahinkaya, Kalipci, Faculty, & Faculty, 2010)	<p>Fenton convencional e Fenton com ferro zero valente estudados; Parâmetros analisados: pH inicial; [Fe²⁺]; [Fe⁰]; [H₂O₂].</p>	<p>Condições ótimas Fenton convencional: pH = 4,6; [Fe²⁺] = 1500 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1750 mg L⁻¹. Remoções de 82,4% CQO e 62% fenóis. Condições ótimas Fenton Ferro zero valente: pH = 3; [Fe⁰] = 2000 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 2000 mg L⁻¹. Remoções de 82% CQO e 63,4 % fenóis. Ambos se revelaram eficazes como pré-tratamento de tratamento biológico.</p>
(Monem Kallel, Belaid, Boussahel, & Ksibi, 2009)	<p>Fenton Ferro zero valente para tratamento de OMW. Parâmetros analisados: [H₂O₂], [Fe⁰], pH, CQO inicial e cor.</p>	<p>Condições ótimas: pH entre 2 e 4; [H₂O₂] = 9,5 M; [Fe⁰] <20 g L⁻¹. 78% Remoção CQO, para CQO inicial= 4 g L⁻¹ Após 3 horas: remoção da cor, 50 % remoção de fenóis.</p>
(M Kallel, Belaid, Mechichi, Ksibi, & Elleuch, 2009)	<p>Fenton zero valente para avaliar degradação de teor fenólico e remoção da CQO CQO_{inicial} (OMW diluído) = 19 g L⁻¹; pH =5,2.</p>	<p>Condições ótimas: pH entre 2 e 4; [H₂O₂] = 1M. Remoção máxima da CQO 92%. Após 24 horas de reação os compostos fenólicos foram totalmente degradados e a biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,14 para 0,53.</p>
(Hodaifa, Ochando-pulido, Rodriguez-vives, & Martinez-ferrez, 2013)	<p>Processo de Fenton-like à escala piloto aplicado a OMW. Parâmetros analisados: pH; espaço-tempo; [H₂O₂]; [Fe³⁺] e rácio [FeCl₃/H₂O₂].</p>	<p>Condições ótimas: pH=3; Rácio [FeCl₃/H₂O₂] entre 0,026-0,058 w/w; [Fe³⁺] = 0,35-0,40 g dm⁻³ Remoção máxima da CQO e TPh de 97% e 99% respetivamente. Água resultante pode ser usada para irrigação ou descarregada para o sistema de águas residuais municipais.</p>

(N. Amaral-Silva et al., 2016)	<p>Coagulação e Fenton aplicados a OMW à escala laboratorial e industrial. CQO inicial= 6450 mg O₂ L⁻¹ Escala laboratorial: CQO antes do Fenton= 3980 mg O₂ L⁻¹ Condições (Fenton): pH entre 2,8-3,3; [Fe²⁺] = 500,1000, 1500 mg L⁻¹; [H₂O₂/Fe²⁺] = 5, 7,5, 10, 15.</p>	<p>Condições ótimas: [Fe²⁺] = 1500 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 15000 mg L⁻¹. Remoção da CQO = 75%; CQO final= 995 mg O₂ L⁻¹ – permitido para descarga no esgoto municipal. Coagulação seguido de processo Fenton revela-se eficaz no tratamento de OMW. A biodegradabilidade do efluente é aumentada.</p>
---------------------------------------	---	---

4.2 PERMUTA IÓNICA

A Tabela 4.2 apresenta alguns estudos publicados que têm por base a permuta iónica para remoção de metais como ferro e crómio.

A remoção de metais pesados através da permuta iónica tem vindo a ser estudada. Resinas catiónicas de ácido fraco mostram-se seletivas para ferro e crómio. Condições como pH_{inicial}, temperatura, massa de resina, concentração inicial do metal e tempo de contacto influenciam os resultados da permuta iónica. Os estudos apresentados recorrem a isotérmicas de Langmuir e/ou Freundlich para descrever o equilíbrio de adsorção.

Tabela 4.2- Permuta iónica na remoção de metais pesados: estudos publicados.

Ref.	Condições	Conclusões
(Fernandes, Romão, Abreu, Quina, & Gando-Ferreira, 2012)	<p>Diaion CR11 (matriz de poliestireno com grupo quelante ácido iminodiacético); Forma H⁺; Experiências no banho: V= 40 mL; m_{resina} = 1 g; Para Cr³⁺: pH entre 3,2 e 3,8; Para Fe³⁺: 2 situações testadas - pH não controlado (2,4 – 3,3), pH ajustado para 2; T = 25°C, 24 horas de agitação. Coluna: 20cm altura; 1,6 cm diâmetro; Q = 10 mL /min; Regeneração com HCl 1 M, NaOH 2 M, H₂O₂ 0,33 M. Equilíbrio: q_{max} (Cr) = 9,56 mg g⁻¹; q_{max} (Fe (i)) = 25,7 mg g⁻¹; q_{max} (Fe (ii)) = 16,7 mg g⁻¹.</p>	<p>O equilíbrio de adsorção de Cr (III) e Fe (III) na resina revelou isotérmicas favoráveis para ambos os metais, descritas pelo modelo de langmuir. A resina apresentou maior afinidade para o Fe (III) do que para o Cr (III). A regeneração com HCl revelou melhor eficiência.</p>
(Cavaco, Fernandes, Augusto, Quina, & Gando-ferreira, 2009)	<p>Resinas testadas para remoção de Cr (III): Amberlite IRC 748, Diaion CR 11 (grupo quelantes ácido iminodiacético) e Diphonix (grupo quelante de ácido sulfónico e difosfónicos); Experiências no banho: V= 40 mL; m_{resina} = 1g; T= 25°C; 24 h agitação; Experiências em coluna: 20cm altura; 1,6 cm diâmetro; Q = 5 mL min⁻¹;</p>	<p>Todas as resinas têm afinidade para o crómio. q_{max}=3,6 mequiv. g⁻¹ resina seca – Amberlite e Diaion q_{max}= 3,4 mequiv. g⁻¹ resina seca – Diphonix Diphonix apresenta elevada seletividade para metais de transição como Fe e Ni permitindo remoção seletiva das impurezas metálicas.</p>
(Esmá & Omar, 2014)	<p>Lewatit TP 207 e Lewatit TP 260 usadas na absorção de La (III). Variáveis estudadas: Concentração inicial La (III) (0,08×10⁻³ - 100×10⁻³ mol L⁻¹, pH, temperatura (21-46°C) e tempo de contacto (0-120). 0,1 g de resina em contacto com 5 mL de</p>	<p>Condições ótimas: Para ambas as resinas a adsorção aumenta com a temperatura e concentração inicial do metal. Lewatit TP 207- tempo de contacto: 20 minutos; pH inicial= 1,5- 4,6; q_{max}= 114,7</p>

	solução de La (III).	mg g ⁻¹ , segue isotérmica de Langmuir. Lewatit TP 260 – tempo de contacto: 30 minutos; pH inicial= 5,2; q _{max} = 106,7 mg g ⁻¹ , segue isotérmica de Freundlich.
(Goher et al., 2015)	Carvão ativado e resina Amberlite IR-120H usados para remover alumínio, ferro e manganês de resíduos industriais. Testado o efeito do pH, tempo de contacto e concentração dos metais.	Condições ótimas (Fe): pH = 5; tempo de contacto 10 minutos; 2 g L ⁻¹ carvão ativado e Amberlite IR-120H. Melhor desempenho para o modelo de Langmuir
(Gode & Pehlivan, 2003)	Lewatit TP 207 e Chelex-100 usadas para remover crómio (CrCl ₃ ·6H ₂ O) Variáveis testadas: Concentração (0,003-0,03 mmol L ⁻¹), pH (1,5-6) e temperatura (20-65°C), Tempo (0-120 minutos) e massa de resina (0,2-1 g).	Resinas mostram afinidade para remover crómio. pH ótimo= 4,5; Temperatura= 120 min. Isotérmicas (0.2g resina, 25°C e 120 min): q= 0,288 mmol Cr (III) g ⁻¹ - Chelex-100 q=0.341 mmol Cr(III) g ⁻¹ -Lewatit TP 207

5 REAGENTES, MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os reagentes, procedimentos experimentais e métodos analíticos utilizados durante todo o estudo de processos de tratamento.

5.1 REAGENTES, MATERIAIS E EFLUENTE UTILIZADOS

Os principais reagentes utilizados na execução experimental relativa à aplicação dos processos de Fenton e de permuta iónica encontram-se Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Principais reagentes químicos utilizados ao longo do estudo.

Nome (Fórmula química)	Características	CAS	Fabricante
Sulfato de Ferro heptahidratado (FeSO ₄ · 7H ₂ O)	-	7720-78-7	VWR prolabo CHEMICALS
Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)	Pureza = 33 % w/v (110 v)	7722-84-1	Ponreac
Hidróxido de sódio (NaOH)	Pureza = 98 %	1310-73-2	EKA PELLETS
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Pureza = 95 % v/v	7664-93-9	VWR prolabo CHEMICALS
Nitrato de ferro nonahidratado Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	-	7782-61-8	VWR prolabo CHEMICALS
Folin-Ciocalteu	-	-	Panreac
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	Pureza = 99.8 %	497-19-8	Panreac
Fosfato disódico (Na ₂ HPO ₄)	Pureza = 99.95 %	7558-79-4	Sigma-Aldrich
Fosfato monossódico (NaH ₂ PO ₄)	Pureza = 98-100%	10049-21-5	Sigma-Aldrich

Para as experiências de permuta iónica foi também utilizada a coluna cromatográfica de leito fixo da *Sigma Aldrich* com 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno e a resina catiónica de ácido fraco *Lewatit TP 207*, com as características apresentadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2- Características da resina utilizada nos estudos de permuta iónica.

Matriz	Poliestireno reticulado
Grupo Funcional	Ácido iminodiacético
Cor e forma física	Esferas opacas de cor bege
Estrutura	Macroporosa
Gama tamanho de partículas (mm)	0.4 – 1.25
Tamanho efetivo (mm)	0,55 (+/- 0,05)
Forma iónica de entrega	Na ⁺
Alteração do volume (%)	- 30% max. Na ⁺ → H ⁺
Capacidade total de permuta (eq L ⁻¹)	2,2
Retenção de água (%)	53 – 58

Faixa operacional de pH	0 – 14
Temperatura operacional (°C)	- 20 – 40
Massa específica (g mL⁻¹)	1,17

O efluente utilizado neste trabalho foi recolhido de um lagar de azeite com sistema de extração tradicional (prensas) situado no centro de Portugal, distrito de Coimbra na campanha 2015/2016. Foram recolhidos do lagar em questão duas amostras distintas de efluente, em períodos de tempo diferentes (novembro e fevereiro, respetivamente). O efluente apresentava uma cor castanha alaranjada e um forte odor a azeite. Após a recolha das amostras estas foram conservadas, em garrafas, num congelador a -4°C.

Antes de se iniciar qualquer tratamento oxidativo o efluente foi crivado com um peneiro com malha de 0,354 mm de abertura a fim de retirar os sólidos suspensos mais grosseiros que poderia conter. A medição da CQO foi realizada sempre que houve necessidade de usar uma nova garrafa.

5.2 FENTON

O processo Fenton é afetado por diversas variáveis, tais como pH, concentração de peróxido de hidrogénio, concentração de ferro, tempo, etc. A fim de verificar os efeitos destes parâmetros na remoção da CQO do efluente de lagares de azeite foram realizados dois *DOE* (*Design of experiments*).

A metodologia *DOE* é uma ferramenta estatística que permite analisar o efeito das variáveis independentes e suas interações ao longo de um fator de resposta usando um baixo número de experiências, o que permite concluir quanto à sua importância para descrever o processo.

Assim sendo, foram realizados neste trabalho dois *DOE*, um primeiro com objetivo de encontrar as variáveis que mais influenciam no processo e o segundo com objetivo de encontrar um ótimo para o processo.

Screening das variáveis

O primeiro conjunto de experiências de Fenton foi realizado em reatores de vidro de 600 mL de capacidade (Figura 5.1). Nestes, foram introduzidos 300 mL de efluente e o pH foi corrigido para o valor desejado com ácido sulfúrico. Seguidamente foram adicionadas as quantidades de ferro (sob a forma de sulfato de ferro heptahidratado) e de peróxido de hidrogénio e colocadas a agitar continuamente a 200 rpm.



Figura 5.1-Reatores utilizados no processo Fenton.

A reação é iniciada no momento em que o peróxido de hidrogénio é adicionado e dá-se ao longo dos vários intervalos de tempo selecionados. A fim de parar a reação, o reator é retirado da agitação mecânica e o pH é acertado para valores entre 6,5 e 7,5. São adicionadas algumas gotas de catalase com o objetivo de consumir o peróxido residual, impedindo que este interfira nas técnicas analíticas utilizadas, mais concretamente nas medições da CQO.

Otimização do processo

Para o segundo conjunto de experiências foram utilizados copos de plástico com volume de efluente de 40 mL. Após o acerto do pH das soluções para 3,5 foram adicionadas as quantidades de ferro e peróxido de hidrogénio selecionadas. Os frascos foram colocados num agitador orbital a 12 rpm. Após uma hora de reação, os frascos foram retirados da agitação e o pH foi novamente acertado entre 6,5 – 7,5. Tal como nas primeiras experiências, foram adicionadas algumas gotas de catalase a fim de consumir o peróxido residual.

Para verificar se a remoção de peróxido de hidrogénio teria sido completa foram utilizadas tiras *Quantofix Peroxide 25* da *Macherey-Nagel*.

5.3 PERMUTA IÓNICA

5.3.1 Condicionamento da resina

Para uma correta utilização da resina, inicialmente, é necessário condicioná-la e convertê-la à forma desejada. Nesta etapa foi utilizada uma coluna cromatográfica de leito fixo da *Sigma Aldrich* com 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro auxiliada por uma bomba peristáltica.

O condicionamento iniciou-se com a passagem de soluções de HCl e NaOH 7,5 % alternadamente. Este processo foi repetido por três vezes com o objetivo de remover impurezas orgânicas e inorgânicas que a resina poderia ter contidas.

O último passo do condicionamento consistiu na passagem de uma solução de HCl através da coluna de modo a que a resina fosse convertida para a forma H^+ . O excesso de iões Cl^- foi removido pela lavagem da resina com água ultrapura. A resina foi armazenada num frasco de plástico em contacto com água ultrapura.

5.3.2 Determinação das isotérmicas de equilíbrio

Para proceder à determinação experimental das isotérmicas variou-se a massa de resina em contacto com o volume constante de solução de ferro de concentração conhecida.

A resina foi filtrada a vácuo e posteriormente as diferentes massas (0,07; 0,15; 0,24; 0,38; 0,50; 0,75; 1,00; 1,41; 2,00; 2,50 g) colocadas em tubos de falcon em contacto com 40 mL de uma solução de $Fe(NO_3)_3$ de concentração 500 mg Fe L^{-1} . Os tubos foram colocados num banho termostático a 25°C durante 24 horas, para se atingirem as condições de equilíbrio. Após as 24 horas, a solução sobrenadante foi recolhida a fim de se determinarem as quantidades de iões ferro presente e o valor de pH. A equação seguinte foi utilizada para determinar as concentrações de ferro na resina.

$$q = \frac{V \times (C_i - C_e)}{m} \quad (5.1)$$

onde q corresponde à quantidade de soluto adsorvido em mg Fe g^{-1} ; C_i a concentração inicial de ferro na solução (mg L^{-1}); C_e a concentração de ferro na solução em equilíbrio (mg L^{-1}); V o volume de solução (L) e m a massa de resina húmida (g).

5.3.3 Influência da Carga Orgânica na Remoção de ferro por permuta iónica

Nesta experiência foram usadas amostras preparadas através de diluições do efluente inicial, com diferente carga orgânica ($150\text{--}2000\text{ mg L}^{-1}$) e a mesma concentração de ferro, 250 mg L^{-1} . As soluções foram colocadas em contacto com a resina, numa razão $L/S=100$ e colocadas num banho termostático durante 24 horas a 25°C . O pH inicial de todas as soluções foi corrigido para 3. Após as 24 horas de contacto, a solução sobrenadante foi retirada do contacto com a resina e foram medidas as respetivas concentrações de ferro de cada amostra. A partir das concentrações inicial e finais procedeu-se ao cálculo da eficiência de remoção para as diferentes gamas da CQO estudadas, segundo a expressão 5.2.

$$\text{Eficiência de remoção} = \frac{(C_{inicial}) - (C_{final})}{C_{inicial}} \times 100 \quad (5.2)$$

5.3.4 Estudos de equilíbrio após processo Fenton

Este estudo foi realizado para a melhor experiência encontrada nos DOE's do processo Fenton. Sendo assim, após a correção do pH da solução para 3, em tubos de falcon, 40 mL foram colocados em contacto com diferentes massas de resina (0,07; 0,15; 0,24; 0,38; 0,50; 0,75; 1,00; 1,41; 2,00; 2,50 g) e colocadas sob agitação num banho termostático durante 24 horas a 25 °C. Após as 24 horas, as soluções sobrenadantes foram retiradas do contacto com a resina e medidos os respetivos valores de pH e concentrações de ferro.

5.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

5.4.1 Azoto Kjeldahl

Este método permite determinar o azoto orgânico e o azoto amoniacal em amostras aquosas. A sua determinação foi feita em três etapas: digestão, destilação e titulação.

Para a preparação da amostra foram colocados num tubo de digestão 50 mL de efluente seguidos dos reagentes para a digestão: 7 g de sulfato de potássio anidro, 350 mg de óxido de mercúrio e 10 mL de ácido sulfúrico. De seguida procedeu-se à digestão, aquecendo os tubos a 200 °C durante 60 minutos, para promover a evaporação da água e depois a 370° C, durante 120 minutos. O equipamento usado foi o *DKL Heating* digestor da *VELP Scientifica*. Depois de arrefecer até cerca de 50- 60°C, durante 60 minutos, adicionou-se 25 mL de ácido bórico (40 g L⁻¹) a cada tubo e destilou-se com 70 mL de NaOH (25-35% w/v) e 50 mL de vapor de água Milli-Q a 100%, durante 3 minutos, no *UDK Distillation Unit*, da *VELP Scientifica*. O destilado foi recolhido num *erlenmeyer* de 250 mL, ao qual foram adicionadas 3 gotas de indicador, e titulado com H₂SO₄ 0,01 M, onde 1 mL corresponde a 0,280 mg de N-NH₄. O indicador usado na titulação foi o indicador de Tashiro, que foi preparado dissolvendo 0,6 g de vermelho de metilo em 50 mL de álcool etílico 95% e depois adicionado a uma solução de azul-de-metileno (2 g L⁻¹).

Para além das amostras de efluente analisou-se também um branco, usando água destilada como amostra e uma solução padrão. Esta solução foi obtida dissolvendo 153 mg de cloreto de Amónio em 100 mL de água, de seguida adicionou-se 25 mL desta solução a 10 mL de

H₂SO₄ 1N e perfez-se 1 L por adição de água destilada. A solução final deve ter 0,01 mg de N-NH₄ por 1 mL.

5.4.2 Carência química de oxigénio – CQO

A carência química de oxigénio traduz a quantidade de matéria orgânica, presente num efluente, que pode ser oxidada. Para este procedimento é necessário preparar uma solução ácida de sulfato de prata (Ag₂SO₄) e uma solução de digestão de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), Apêndice A.

A aplicação do método faz-se por adição de 1,2 mL de solução de digestão, 2,8 mL de solução ácida e 1 mL de amostra em tubos da CQO que posteriormente são levados a um Termo reator onde são deixados durante 2 horas a 150°C. De seguida são retirados e arrefecidos, ao escuro, devido à sua fotossensibilidade. Passado uma hora, estando os tubos já frios, medem-se as absorvâncias a 605 nm, num fotómetro (*Photolab S6 WTW*).

Para converter as absorvâncias lidas em valores de CQO é previamente feita uma reta de calibração com base nas diferenças das concentrações de hidrogenoftalato de potássio ou biftalato de potássio (KHP), que corresponde a diferentes valores de CQO em mg O₂ L⁻¹. A reta de calibração utilizada para as medições da CQO neste trabalho pode ser consultada no Apêndice A.

5.4.3 Carência bioquímica de oxigénio – CBO

A CBO permite quantificar a quantidade de matéria orgânica biodegradável existente numa determinada amostra, através da medição da quantidade de oxigénio, em mg O₂ L⁻¹, consumida na sua degradação por processos biológicos. Para isso são utilizados microrganismos aeróbios.

Normalmente é medido o oxigénio consumido ao fim de 5 dias de teste, sendo por isso, esta técnica designada por CBO₅. As reações de oxidação e a velocidade a que ocorrem são função da população de microrganismos e da temperatura do meio.

Para a realização deste teste foi necessário preparar previamente várias soluções (Apêndice A).

Nos erlenmeyers de 300 mL são colocados 300 µL de inóculo (microrganismos), e o volume de amostra de acordo com a gama de CQO a que corresponde, segundo a Tabela A.1 (Apêndice A), e perfaz-se com água de diluição.

Posteriormente é medido o oxigénio dissolvido inicial (OD_i), com o auxílio de um medidor automático. Depois de os frascos estarem devidamente selados e sem bolhas de ar são levados para um banho a 20°C e aguarda-se o período de incubação, 5 dias.

Para além das amostras é feito um branco, que apenas é constituído por água de diluição e inóculo, a fim de medir o consumo de oxigénio por via endógena. Para verificar a correta utilização do método, usa-se uma solução padrão de glucose e ácido glutâmico.

Após o período de 5 dias é medido o oxigénio dissolvido final (OD_f) e calculado o valor de CBO_5 através da equação seguinte:

$$CBO_5 = \frac{(OD_i - OD_f) - (OD_i - OD_f)_B}{\frac{V_S}{V}} \quad (5.3)$$

5.4.4 Biodegradabilidade

Relaciona-se com a CBO_5 e a CQO através da equação:

$$Biodegradabilidade = \frac{CBO_5}{CQO} \quad (5.4)$$

Se o valor tender para zero indica que o tratamento biológico é difícil, por outro lado se tender para 1, este pode ser tratado biologicamente. (P. J. M. Martins, 2015)

5.4.5 pH

O pH do efluente foi determinado através do método potenciómetro, num medidor automático (*Crison micropH 2002*) em conjunto com o sensor de pH Crison nº 52-21, com uma gama de temperaturas de operação entre 0 e 60°C. Antes da utilização do medidor foi efetuada a calibração do sensor usando soluções tampão a pH 4 (Scharlau SO2040) e pH 7 (Scharlau SO2070).

5.4.6 Cor

A determinação de cor nas amostras foi determinada recorrendo ao espectrofotómetro *T60 PG instruments*.

As amostras de efluente foram introduzidas em cuvetes onde foram medidas as absorvâncias na gama de 400 a 800 nm, gama do visível.

Para a remoção de cor foi utilizado o método dos trapézios que mede a área abaixo da curva dos espectros lidos. A remoção foi depois calculada pela expressão 5.5.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Área}_{\text{após tratamento}}}{\text{Área}_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

5.4.7 Teor fenólico

O conteúdo fenólico total foi determinado através do método de *Folin-Ciocalteu*.

Este método consiste na mistura, em cuvetes, de 20 µL da amostra do efluente, 1,58 mL de água destilada, 100 µL de reagente *Folin-Ciocalteu* e 300 µL de carbonato de sódio. É também necessário fazer uma solução de branco, onde os 20 µL de amostra de efluente são substituídos por água destilada. As soluções são mantidas no escuro durante duas horas. Decorrido esse tempo, as cuvetes são introduzidas num espectrofotómetro (*T60 PG instruments*), onde se mede a absorvância num comprimento de onda de 765 nm. Como foi elaborada uma curva de calibração usando soluções padrão de ácido gálico, os valores de TPh são reportados como mg L⁻¹ equivalente de ácido gálico. A curva de calibração para estas medições encontra-se no Apêndice A.

5.4.8 Sólidos totais (ST)

Para determinar os ST existentes no efluente, numa primeira fase levaram-se à estufa a 105° C, dois cadinhos durante 1 hora para remover qualquer humidade existente. De seguida pesaram-se os cadinhos e adicionou-se cerca de 50 g de efluente a cada um deles. Posteriormente foram levados à estufa a 105°C, durante 24 horas, até peso constante. Após arrefecerem durante 1 hora, pesaram-se e subtraiu-se a massa do cadinho, obtendo a massa de ST (a partir desta calculou-se a percentagem de ST).

Para determinar a componente fixa (SFT) e volátil (SVT) os cadinhos foram levados à mufla, a 550° C, durante 1 hora.

5.4.9 Sólidos dissolvidos totais (SDT)

Para determinação dos SDT 50 mL de efluente foram filtrados num filtro com um tamanho de poro entre 7 a 9 µm. Posteriormente o filtrado foi colocado num cadinho previamente pesado, e levado à estufa, a 105° C, até peso constante.

Para se obter a massa de SDT foi pesado e subtraída a massa do cadinho, que foi dividida pelo volume de efluente (50 mL), calculando-se desta forma a concentração de SDT em mg L⁻¹. De

seguida os cadinhos foram levados à mufla, a 550°C, durante 1 hora, de modo a obter a componente fixa (SDF) e a componente volátil (SDV).

5.4.10 Sólidos suspensos totais (SST)

O sólido retido na filtração descrita em Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), foi levado à estufa a 105°C, até peso contante. De seguida subtraiu-se a massa do filtro, obtendo-se a massa de SST, que dividida pelo volume de efluente filtrado permitiu calcular a concentração de SST em mg L⁻¹.

Posteriormente, o filtro foi colocado num cadinho já pesado, pesou-se o conjunto cadinho+filtro e levou-se à mufla a 550° C, durante 1 hora, obtendo-se a componente fixa (SSF) e a componente volátil (SSV). Neste caso, a temperatura da mufla foi aumentada gradualmente, iniciando em 100°C, com intervalos de 50°C, isto, para evitar uma combustão repentina e a formação de chama.

5.4.11 Espectrofotometria de Absorção Atómica

Este método analítico permite determinar a presença de metais em solução. O seu princípio de funcionamento baseia-se na absorção de radiação ultravioleta por parte dos eletrões que sofrem um salto quântico e de seguida regressam à sua orbital de origem, libertando essa mesma energia num comprimento de onda específico. A partir desta energia consegue então medir-se a concentração do elemento. Recorreu-se a este método para determinação do teor de ferro presente nas amostras após permuta iónica. As análises foram realizadas no espectrofotómetro *PerkinElmer 3300*.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

6 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo é apresentada a caracterização dos efluentes estudados. São também expostos e discutidos os resultados obtidos durante o tratamento destas águas residuais, com recurso aos processos de Fenton e Permuta iónica.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE UTILIZADO

Para este estudo foram caracterizados dois efluentes, provenientes de um lagar de azeite situado no centro de Portugal, distrito de Coimbra. As principais características físico-químicas dos efluentes encontram-se na Tabela 6.1.

Os efluentes caracterizados apresentam valores de CQO muito elevados quando comparados com o limite legal de descarga direta na rede de esgotos ($150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). O efluente 1 ($47776 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) foi recolhido da lagoa do lagar em novembro de 2015 enquanto que o efluente 2 ($8545 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) foi recolhido apenas em fevereiro de 2016. Isto pode explicar a variação da carga orgânica presente em cada um, pois, quanto mais tempo o efluente estiver na lagoa mais sujeito fica a efeitos climatéricos, como diluições pela água da chuva bem como alguma estabilização biológica. De acordo com o objetivo do tratamento, foi tomada a decisão de utilizar o efluente 2 devido à menor carga orgânica presente.

Tabela 6.1- Características físico-químicas dos efluentes analisados.

Parâmetro	Unidades	Efluente 1	Efluente 2
pH	-	4,22±0,09	5,48 ± 0,01
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	47776±493	8545± 428
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	22920±8739	3285 ± 498
TPh	mg L ⁻¹	3742±100	591 ± 24
Biodegradabilidade (CBO ₅ /CQO)	-	0,48	0,38
Cor	(714 nm) cm ⁻¹	0,59±0,01	0,79±0,01
Azoto Kjeldahl	mg (N- NH ₄) L ⁻¹	387,63±10,85	80,25
ST	mg L ⁻¹	40621±2303,75	6699,00 ± 261,63
SDT	mg L ⁻¹	32588±172,53	4476,00 ± 79,20
SST	mg L ⁻¹	8033±2131,22	2223 ± 340,83
SSV	mg L ⁻¹	443±156,98	2124,00±243,24
SDV	mg L ⁻¹	22563±32,53	3021,00±12,73

A composição inorgânica do efluente selecionado para o estudo encontra-se na Tabela 6.2. O efluente apresenta quantidades baixas de manganês, magnésio e ferro e uma quantidade moderada de sódio e potássio.

Tabela 6.2- Características inorgânicas do efluente selecionado para o estudo.

Elemento	Unidades	Resultado
Cálcio	mg L ⁻¹	69,5 ± 2,0
Magnésio	mg L ⁻¹	23,1 ± 0
Sódio	mg L ⁻¹	110,0 ± 0,2
Potássio	mg L ⁻¹	431,4 ± 1,8
Manganês	mg L ⁻¹	1,0 ± 0
Ferro	mg L ⁻¹	28,5 ± 0,2

6.1.1 Influência da crivagem para remoção de CQO

Devido ao facto de o efluente selecionado conter grandes quantidades de sólidos suspensos foi feita uma experiência para avaliar o efeito da crivagem na carga orgânica do efluente. Foram utilizados dois peneiros de 0,304 e 0,105 mm de diâmetro de poro, respetivamente.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.3. Pode verificar-se que os sólidos suspensos têm contidos matéria orgânica e que a sua remoção contribui para a remoção da CQO no efluente.

Tabela 6.3- Efeito da crivagem na remoção de carga orgânica.

	Sem crivagem	Crivagem 0,354 mm	Crivagem 0,105 mm
CQO (mg L ⁻¹)	9432	9270	8868
Remoção de CQO (%)	-	1,7	6,1

Para os procedimentos seguintes o efluente utilizado foi crivado pelo peneiro 0,354 mm uma vez que este removia os sólidos mais grosseiros que poderiam afetar o processo, tanto de Fenton como de permuta iónica.

6.2 PROCESSO FENTON

O tratamento por oxidação química de OMW com reagente de Fenton foi estudado a fim de reduzir a carga orgânica presente minimizando o impacto da descarga destes efluentes em cursos naturais de água e estações de tratamento de águas residuais municipais.

6.2.1 Resultados preliminares

Foi realizada uma experiência preliminar de modo a validar as gamas de valores previamente selecionadas, para um posterior desenho de experiências. A escolha dos diferentes parâmetros baseou-se em estudos anteriores, nomeadamente os que foram reportados por N. M. Amaral-Silva et al. (2016) e Martins et al. (2010).

Para selecionar a concentração de peróxido de hidrogénio a utilizar recorreu-se à relação estequiométrica, com base na CQO do efluente inicial, $1\text{g CQO} = 2,125\text{ g H}_2\text{O}_2$ (Lucas & Peres, 2009). Neste caso a concentração de H_2O_2 foi 10% do valor estimado através da razão estequiométrica ponderal entre o peróxido hidrogénio e a CQO.

As condições utilizadas para a realização da experiência preliminar e a respetiva remoção da CQO associada encontram-se na Tabela 6.4. Esta experiência demonstrou uma razoável remoção de matéria orgânica.

Tabela 6.4 Resultados da experiência preliminar.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L ⁻¹)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	Tempo (horas)	pH	Remoção da CQO (%)
9110,50	50	4	2,5	59,7

6.2.2 Screening das variáveis

Para este desenho de experiências foi utilizada a metodologia fatorial a dois níveis (2ⁿ). Esta metodologia é habitualmente utilizada quando o objetivo é analisar a influência das variáveis no processo em questão, tornando mais fácil uma nova abordagem para a otimização do processo (Martins et al., 2010).

As variáveis independentes foram: concentração de ferro (II), concentração de peróxido de hidrogénio, pH e tempo de reação. No total foram realizadas 18 experiências uma vez que o número de experiências é igual a $(2^n + 2)$, onde "n" é o número de variáveis independentes e o valor constante de 2 diz respeito a duplicados de uma experiência central (valores centrais para todos os parâmetros).

Os valores da concentração de H_2O_2 foram 50, 30 e 10% do valor calculado através da relação mencionada anteriormente. A escolha da gama de valores para o pH foi baseada em estudos anteriores que demonstram que a gama de pH ótimo para o processo varia entre 2 e 4.

As variáveis independentes utilizadas e os valores correspondentes aos respetivos níveis encontram-se apresentadas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5- Níveis dos fatores independentes usados.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	1
[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	50	275	500
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	1822,1	5466,3	9110,5
pH	1,5	2,5	3,5
Tempo (horas)	1	2,5	4

Depois de determinados os valores da CQO e TPh de todas as experiências após o processo de Fenton, foram calculadas as respetivas percentagens de remoção destas variáveis (respostas do sistema) e os resultados obtidos foram analisados estatisticamente com o software *STATISTICA 10 (StatSoft)*. A Tabela 6.6 apresenta as eficiências de remoção da CQO e TPh tendo em conta os valores dos diferentes parâmetros associados às diferentes experiências.

Tabela 6.6- Remoção da CQO e TPh associadas às diferentes experiências.

Experiência	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (h)	Remoção da CQO (%)	Remoção de TPh (%)
1	50	1822,1	1,5	1	27,3	75,8
2	50	1822,1	1,5	4	43,1	79,0
3	50	1822,1	3,5	4	33,2	72,9
4	500	1822,1	3,5	4	51,9	55,4
5	500	9110,5	3,5	4	75,6	88,6
6	500	9110,5	3,5	1	66,6	87,1
7	500	9110,5	1,5	1	56,7	86,6
8	50	9110,5	1,5	1	72,8	84,5
9	50	9110,5	1,5	4	68,4	90,3
10	50	9110,5	3,5	4	71,9	91,9
11	500	1822,1	1,5	4	30,4	74,6
12	500	1822,1	3,5	1	52,9	65,5
13	50	1822,1	3,5	1	42,1	76,7
14	500	1822,1	1,5	1	46,9	83,7
15	500	9110,5	1,5	4	75,2	98,1
16	50	9110,5	3,5	1	71,8	86,9
17	275	5466,3	2,5	2,5	48,5	88,1
18	275	5466,3	2,5	2,5	54,7	86,7

Das experiências realizadas resultou uma remoção máxima da CQO de 75,6%, ao fim de 4 horas de reação quando os níveis de peróxido de hidrogénio, ferro e pH foram os mais elevados ([Fe²⁺] = 500 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 9110,5 mg L⁻¹; pH=3,5). A menor remoção da CQO (27,3%), pelo contrário, aconteceu quando todas as variáveis apresentavam o nível mais baixo ([Fe²⁺] = 50 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1822,1 mg L⁻¹; pH=1,5; Tempo=1).

A remoção máxima de TPh foi de 98,1% e aconteceu para os níveis mais elevados de $[Fe^{2+}]$, $[H_2O_2]$ e tempo e nível mais baixo de pH.

A análise dos resultados recorrendo ao software *STATISTICA* é apresentada de seguida para as variáveis de resposta: **remoção da CQO (%)** e **remoção de TPh (%)**.

Remoção da CQO

Na Figura 6.1 é apresentado o diagrama de Pareto, que mostra o nível de importância de cada fator considerado e as suas interações. Consideram-se variáveis independentes que influenciam significativamente o sistema, aquelas associadas às colunas horizontais que ultrapassam a linha vertical com intervalo de confiança de 95% (valor de p menor que 0,05).

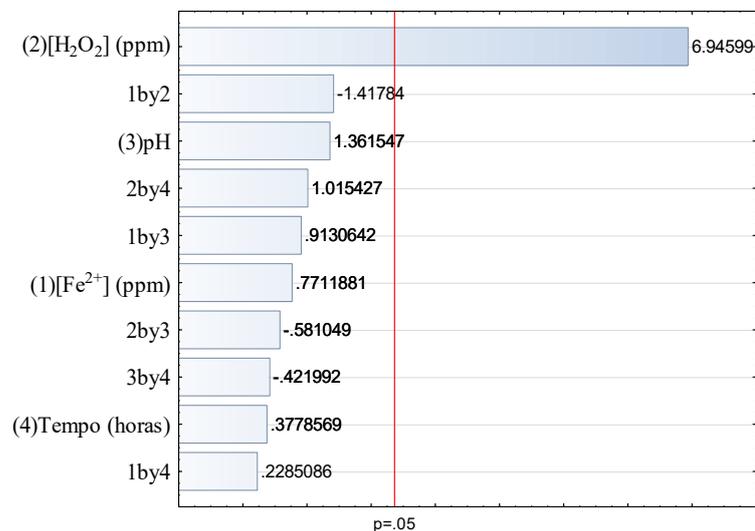


Figura 6.1-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[H_2O_2]$, (3) pH, (4) tempo. Variável dependente: Remoção da CQO (%).

A variável dependente (remoção da CQO), como mostra o diagrama, é essencialmente influenciada pela concentração de peróxido de hidrogénio. As restantes variáveis bem como as suas interações não se mostram com influência sob a remoção de carga orgânica no processo Fenton.

A partir da análise de um desenho de experiências, também é possível obter um modelo simplificado para estimar o valor da variável de resposta (CQO) através da Equação 6.1, em que os parâmetros independentes são normalizados. Os coeficientes foram calculados por regressão múltipla usando o software *STATISTICA*.

$$\text{Remoção da CQO (\%)} = 21,43 + 3,79 X_3 - 0,51X_4 + 0,01 X_1X_3 - 0,59X_3X_4 \quad (6.1)$$

Os coeficientes positivos e negativos associados a X_1 e X_3 , respetivamente, revelam que, enquanto um aumento na carga de catalisador (X_1) melhora a remoção da CQO, o inverso é observado quando um aumento no pH do meio (X_3) ocorre.

A Figura 6.2 mostra a variação na remoção da CQO causada pela mudança de nível de cada variável independente (a – $[\text{Fe}^{2+}]$, b – $[\text{H}_2\text{O}_2]$, c – pH e d – tempo). O declive da reta obtida para cada variável é indicativo da importância dessa variável sobre a resposta do sistema. Segundo os resultados apresentados, a concentração de peróxido de hidrogénio é uma variável muito influente enquanto que as restantes, concentração de ferro, pH e tempo não parecem ser significativas para a remoção da CQO. O aumento da concentração de peróxido de hidrogénio melhora a eficiência do processo (Figura 6.2b). As restantes variáveis apresentam um valor de declive baixo podendo afirmar-se que não têm significância (Figuras 6.2a, 6.2c e 6.2d).

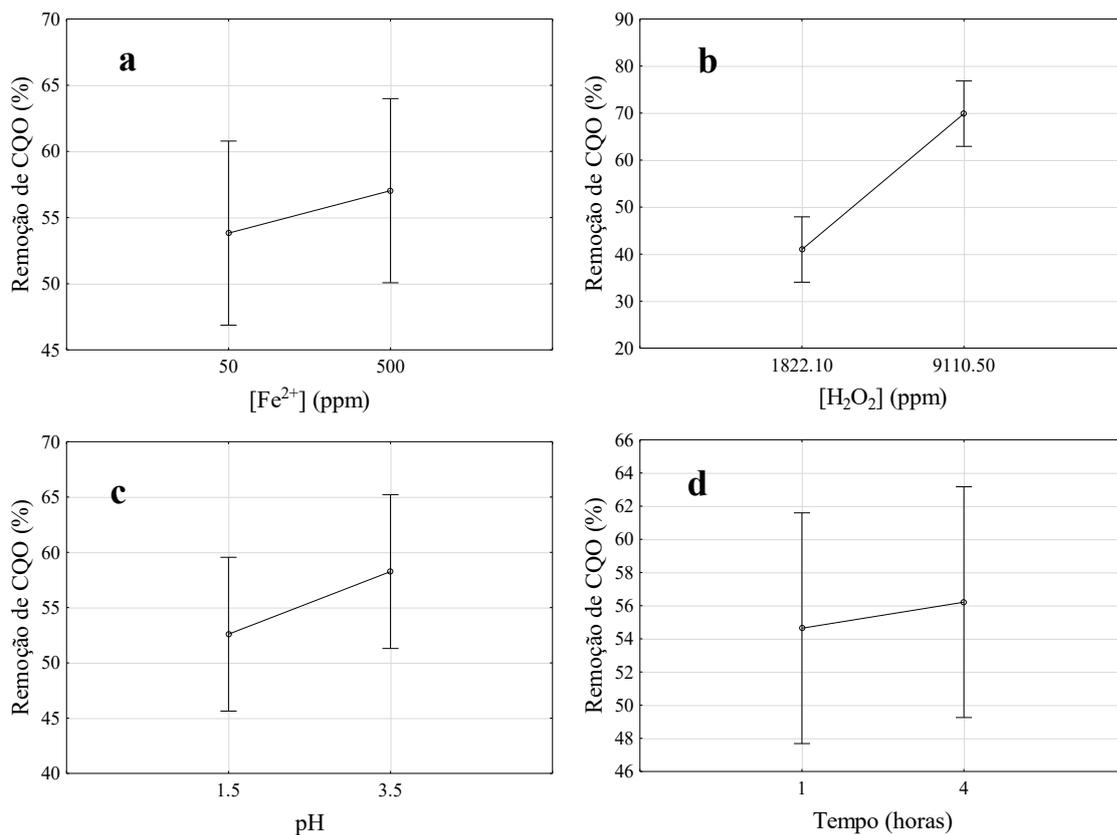


Figura 6.2-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[\text{Fe}^{2+}]$, b – $[\text{H}_2\text{O}_2]$, c –tempo e d –pH.

A Figura 6.3 apresenta gráficos de superfície para a variável de resposta em função de 2 variáveis independentes (fatores).

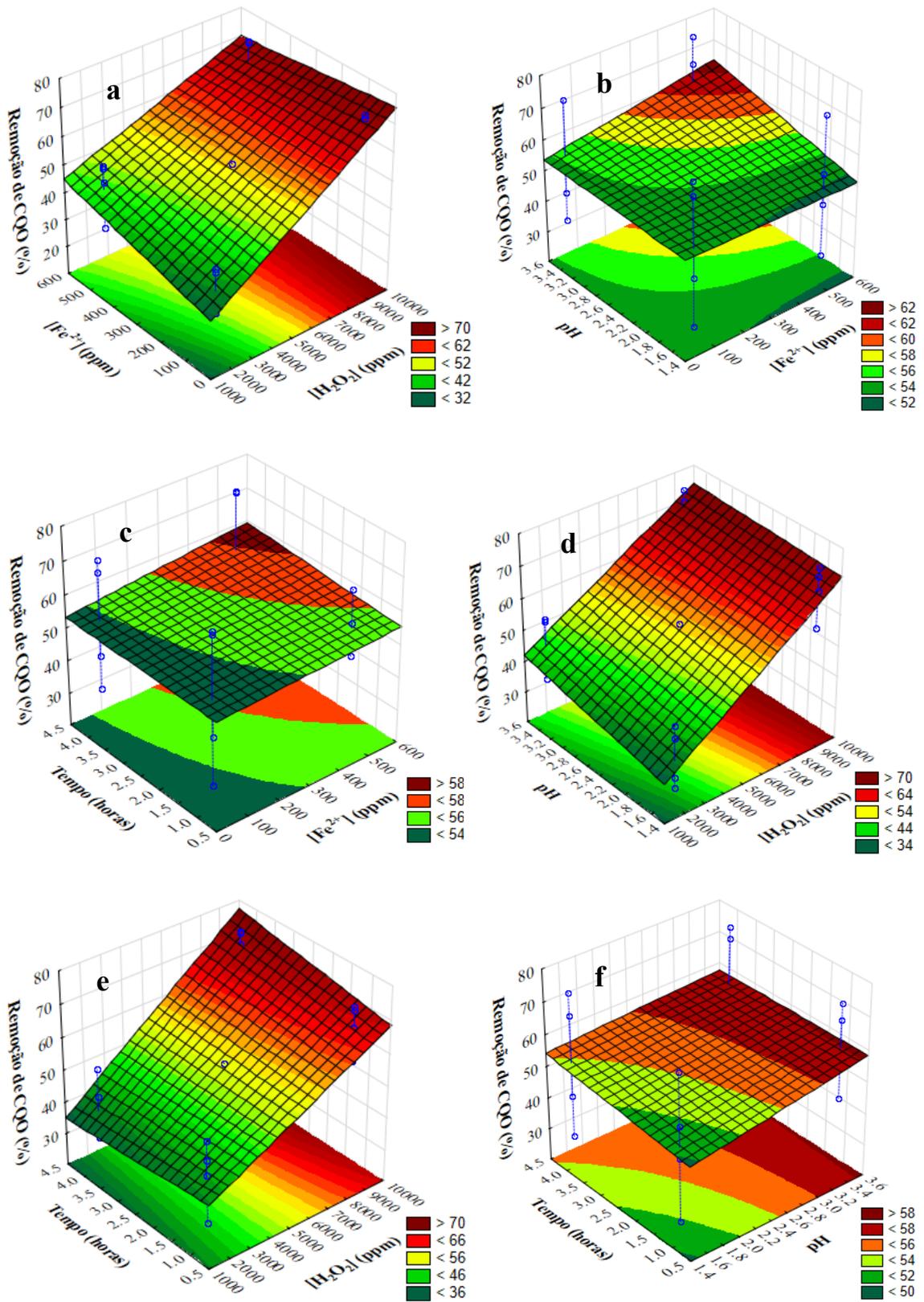


Figura 6.3- Efeito dos parâmetros independentes, combinados, na remoção de CQO.

O diagrama de Pareto atrás apresentado revelava a concentração de peróxido de hidrogénio como a variável que mais influencia o processo Fenton, para as condições estudadas. Esse resultado é confirmado através das superfícies apresentadas nas Figuras 6.3a, 6.3d e 6.3e, que apresentam declive acentuado mostrando que a remoção de carga orgânica é proporcional ao aumento de concentração de peróxido de hidrogénio. Contudo, não foi atingido um ótimo para estas condições, verificando-se apenas um perfil de tendência para uma remoção ótima. As Figuras 6.3b, 6.3e e 6.3f apresentam superfícies aproximadamente planas, não se observando qualquer influência desses fatores ($[Fe^{2+}]$; pH e tempo) na remoção da CQO.

Remoção de TPh

A Figura 6.4 apresenta o digrama de Pareto para remoção de TPh como variável dependente.

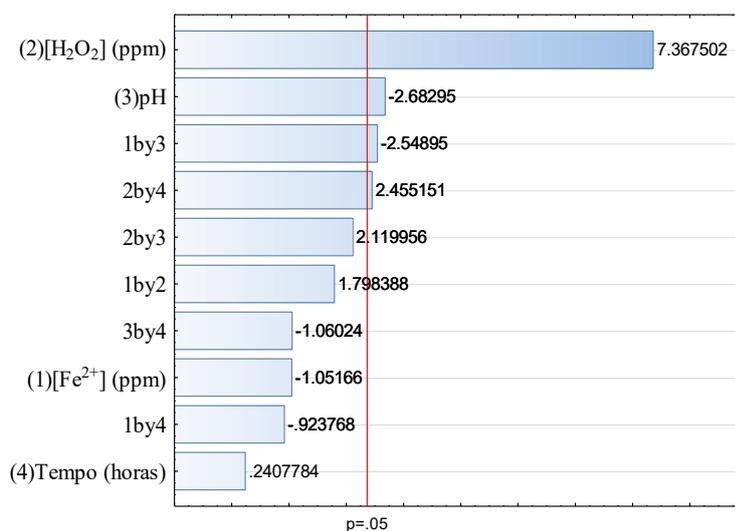


Figura 6.4-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[H_2O_2]$, (3) pH, (4) tempo. Variável dependente: Remoção de TPh (%).

Neste caso, podemos verificar que as variáveis independentes mais significativas são a concentração de peróxido e o pH bem como a interação entre a concentração de ferro e o pH e ainda entre a concentração de peróxido de hidrogénio e o tempo.

A equação polinomial com base no modelo de primeira ordem com quatro parâmetros (X1, X2, X3 e X4), e seus termos de interação pode ser dada sob a forma de a seguinte equação:

$$\text{Remoção de TPh (\%)} = 81,62 + 0,02 X_1 - 1,09 X_3 + 0,25 X_4 - 0,01 X_1 X_3 - 0,78 X_3 X_4 \quad (6.2)$$

A Figura 6.5 representa a variação da remoção da CQO para cada uma das variáveis independentes estudadas. O declive das retas apresentadas aponta a importância de cada uma das variáveis no processo.

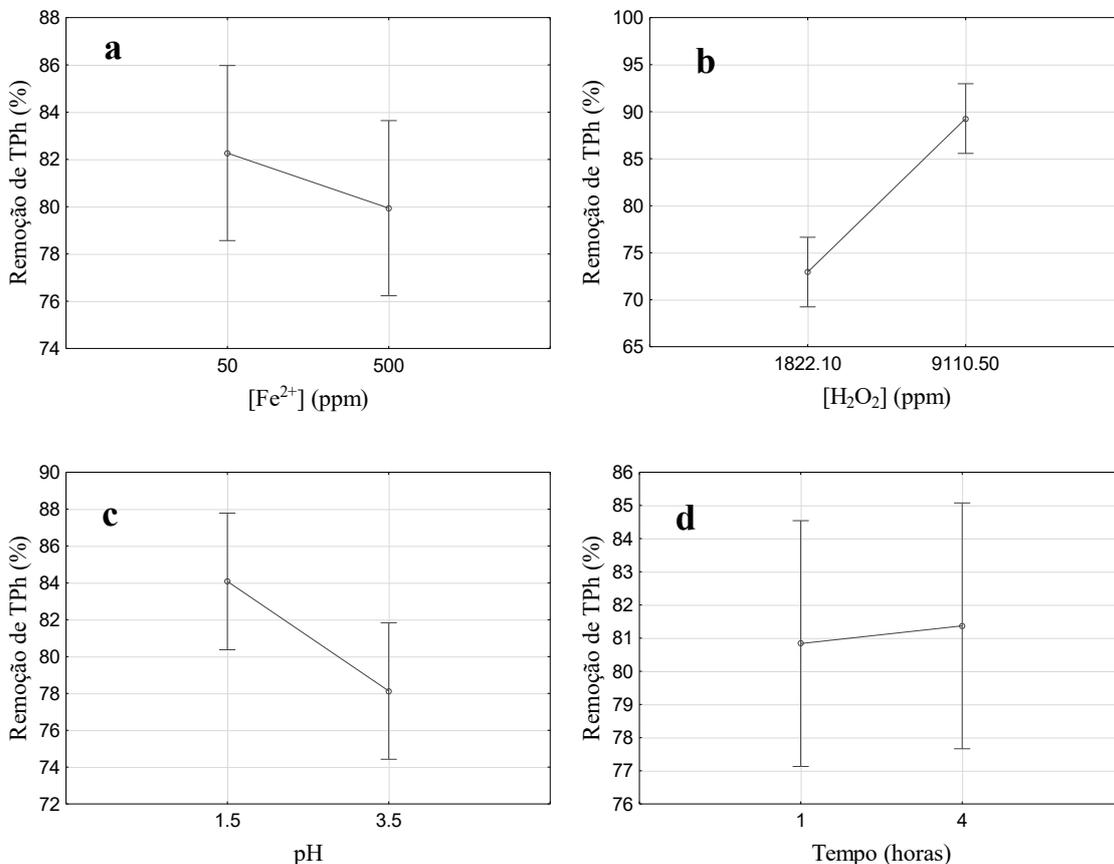


Figura 6.5-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[H_2O_2]$, c- tempo e d- pH.

Como confirmado pelo diagrama de Pareto, as variáveis que mais influenciam o processo são a concentração de peróxido de hidrogénio e o pH (Figura 6.5b e 6.5c). O aumento da concentração de peróxido de hidrogénio e a diminuição do valor de pH favorecem a remoção de TPh.

Na Figura 6.6 apresentam-se as superfícies de resposta das variáveis independentes em função de duas variáveis dependentes. Tal como foi observado para a remoção da CQO, as superfícies apresentadas nas Figuras 6.6c, 6.6d e 6.6e, mostram que o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio favorece a remoção de TPh. As superfícies representadas nas Figuras 6.6c, 6.6d e 6.6e apresentam um declive acentuado ao contrário das superfícies das Figuras 6.6a, 6.6b e 6.6f que demonstram não haver influência desses parâmetros ($[Fe^{2+}]$; pH e tempo), uma vez que não apresentam declive considerável.

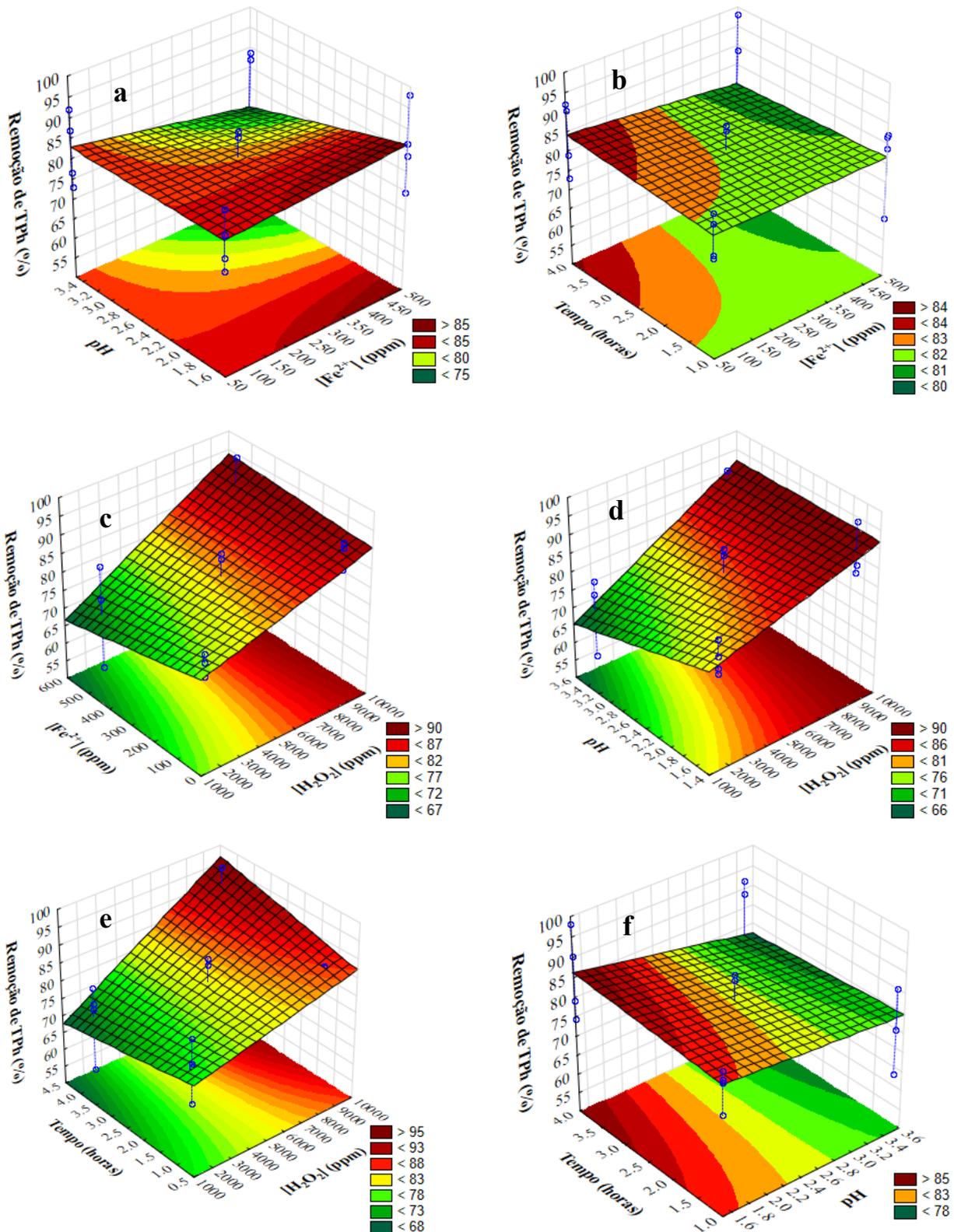


Figura 6.6- Efeito dos parâmetros independentes, combinados, na remoção de TPh.

6.2.3 Otimização do processo

Foi realizado um segundo desenho de experiências, com o objetivo de otimizar as condições do processo Fenton. As variáveis estudadas foram a concentração de ferro e o rácio Fe²⁺/H₂O₂

numa metodologia fatorial de três níveis (3^k). Como o objetivo seria utilizar a menor quantidade de ferro possível e visto que numa primeira fase pudemos concluir que a quantidade de ferro não era uma variável que influenciava o processo, para este segundo desenho de experiências decidiu-se centrar a mínima quantidade de ferro utilizada anteriormente. As variáveis independentes utilizadas e os valores correspondentes aos respetivos níveis encontram-se apresentadas na Tabela 6.7.

Tabela 6.7- Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	1
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	10	50	90
[Fe ²⁺] / [H ₂ O ₂] (m/m)	0,002	0,005	0,008

A distribuição aleatória dos três níveis por 9 experiências e as respetivas remoções de carga orgânica e teor fenólico associadas são apresentadas na Tabela 6.8.

Tabela 6.8- Remoções da CQO e TPh associadas às diferentes experiências.

Experiência	[Fe ²⁺]	[Fe ²⁺ / H ₂ O ₂]	Remoção da CQO (%)	Remoção de TPh (%)
1	10	0,002	41,8	87,4
2	10	0,005	47,8	62,7
3	10	0,008	48,4	49,1
4	50	0,002	80,7	97,3
5	50	0,005	63,5	92,9
6	50	0,008	59,7	88,7
7	90	0,002	69,7	98,2
8	90	0,005	67,9	95,2
9	90	0,008	66,4	93,3

Das experiências realizadas resultou uma remoção máxima da CQO de 80,7%, para concentração intermédia de Fe²⁺ e o valor mínimo de rácio [Fe²⁺] / [H₂O₂]. A menor remoção da CQO (41,8%), observou-se quando os dois parâmetros estudados assumiram o valor mais baixo (-1).

A remoção máxima de TPh foi de 98,2% e aconteceu para os níveis mais elevado de [Fe²⁺] e mínimo de rácio [Fe²⁺] / [H₂O₂].

A análise dos resultados recorrendo ao software *STATISTICA* é apresentada de seguida para as variáveis dependentes: **remoção da CQO** e **remoção de TPh**.

Remoção da CQO

O diagrama de Pareto, como explicado anteriormente, representa o nível de importância de cada fator considerado e as suas interações e é apresentado na Figura 6.7. Pode constatar-se que o valor absoluto calculado é superior a 0,05 para a variável que representa a concentração de ferro, revelando a importância da mesma sobre o valor da variável dependente no processo.

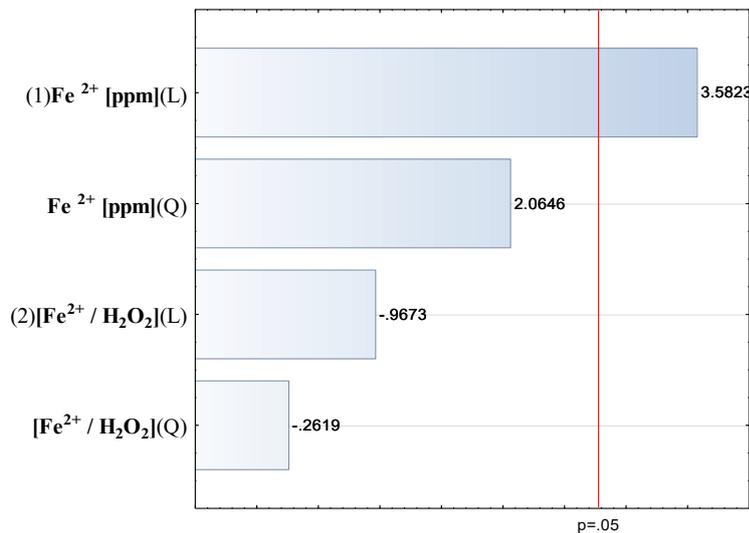


Figura 6.7-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) [Fe²⁺], (2) [Fe²⁺ / H₂O₂]. Variável dependente: Remoção de CQO (%).

A equação do modelo é representada pela equação 6.3.

$$\text{Remoção da CQO (\%)} = 44,95 + 0,96X_1 - 0,01X_1^2 - 2538,35X_2 + 154802,54X_2^2 \quad (6.3)$$

A Figura 6.8a mostra que a concentração de ferro apresenta significância para concentrações entre 10 e 50 ppm. De 50 a 90 ppm o declive da reta apresenta-se nulo o que nos indica que a variável não influencia o processo para esta gama de valores. Da Figura 6.8b podemos constatar que a influência do rácio Fe²⁺/H₂O₂, ainda que não seja muito significativa é mais significativa na gama 0,002 a 0,005 e a sua diminuição faz também com que a diminuição da CQO se verifique.

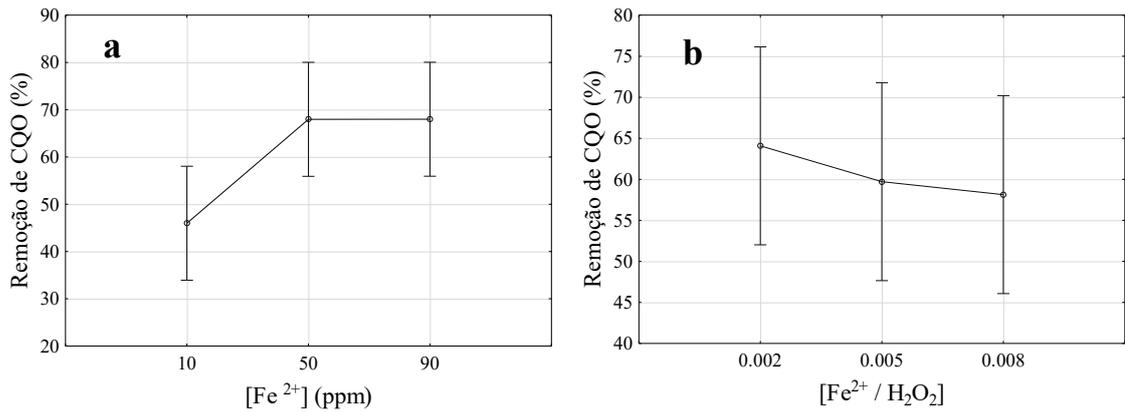


Figura 6.8-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[Fe^{2+}/H_2O_2]$

Como seria de esperar, a Figura 6.9 apresenta um ótimo para o processo Fenton para as condições estudadas. O ótimo encontra-se situado entre os valores mínimo e máximo de Fe^{2+} e nos valores mais baixos de rácio Fe^{2+}/H_2O_2 .

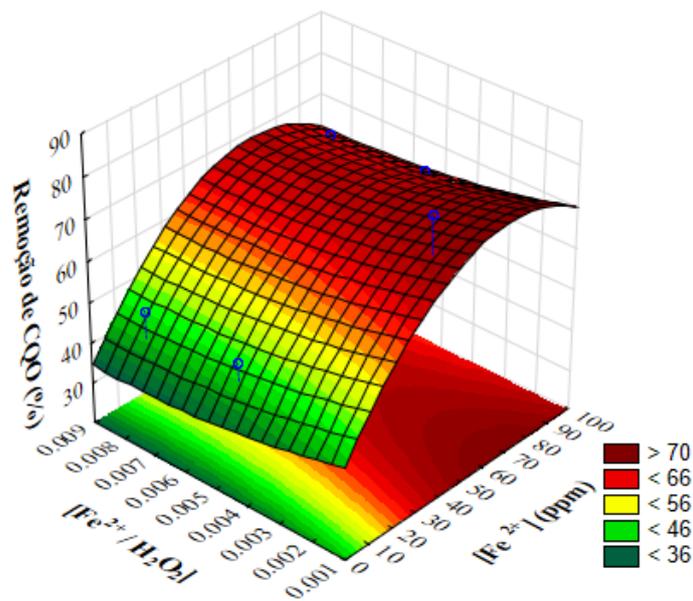


Figura 6.9-Efeito dos parâmetros independentes na remoção de CQO.

A validação do modelo foi realizada através de uma experiência cujas condições e resultado de remoção da CQO são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9- Condições utilizadas e respetiva remoção da CQO associada para efeitos de validação do modelo.

$[Fe^{2+}]$ (ppm)	$[Fe^{2+}/H_2O_2]$	Remoção da CQO (%)
60	0,004	72,4

O modelo matemático utilizado apontava para uma remoção de 70% da CQO, o que não se mostrou longe da remoção de CQO obtida pela experiência de validação (72,4%). Este valor encontra-se dentro do erro associado à técnica em questão podendo assim afirmar-se que o modelo previsto pelo software *STATISTICA* se adapta bem aos dados experimentais.

Remoção de TPh

Para a variável dependente remoção de TPh o diagrama de Pareto apresentado na Figura 6.10 indica que ambas as variáveis independentes são importantes no processo, sendo que a concentração de ferro se mostra mais importante que a variável rácio Fe^{2+}/H_2O_2 .

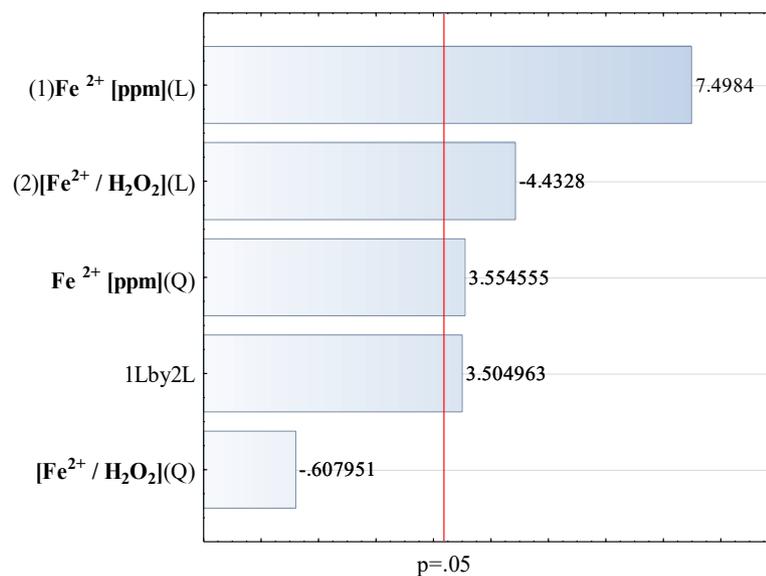


Figura 6.10-Diagrama de Pareto. Variáveis independentes: (1) $[Fe^{2+}]$, (2) $[Fe^{2+} / H_2O_2]$. Variável dependente: Remoção de TPh (%).

A equação que representa o modelo é descrita pela equação 6.4.

$$\begin{aligned}
 \text{Remoção de TPh (\%)} &= 92,13 + 0,77X1 - 0,01X1^2 - 8646,19X2 + 228033,40X2^2 \\
 &+ 69,72X1X2
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Como análise da significância de cada variável independente sobre a dependente, a Figura 6.11 mostra a variação de remoção de TPh causada pela mudança de nível de cada variável independente (a – $[Fe^{2+}]$, b – $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$) e o declive aponta a importância de cada uma das variáveis no processo.

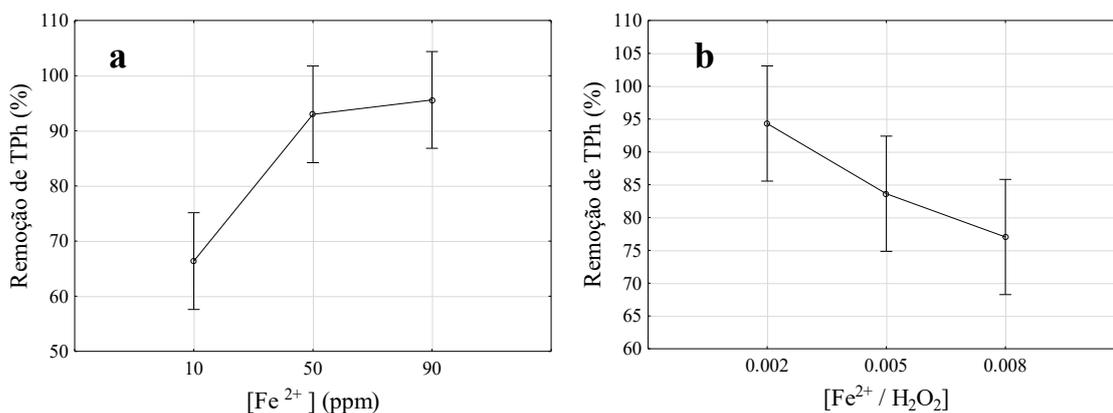


Figura 6.11-Significância das variáveis independentes sobre a dependente. a – $[Fe^{2+}]$, b – $[Fe^{2+}/H_2O_2]$.

Os resultados apontam para a significância da variável Fe^{2+} na remoção de TPh, na gama entre 10 e 50 ppm. Nesta gama, o aumento de concentração de Fe^{2+} aumenta a remoção de TPh, uma vez que o declive se mostra positivo. Para a Figura 6.11b é possível verificar que o aumento do rácio $[Fe^{2+} / [H_2O_2]]$ não favorece a remoção de TPh pois o declive é negativo.

A superfície representada na Figura 6.12 apresenta uma tendência para um possível ótimo nas gamas 40 a 70 ppm de $[Fe^{2+}]$ e 0,001 a 0,002 de rácio $[Fe^{2+} / [H_2O_2]]$.

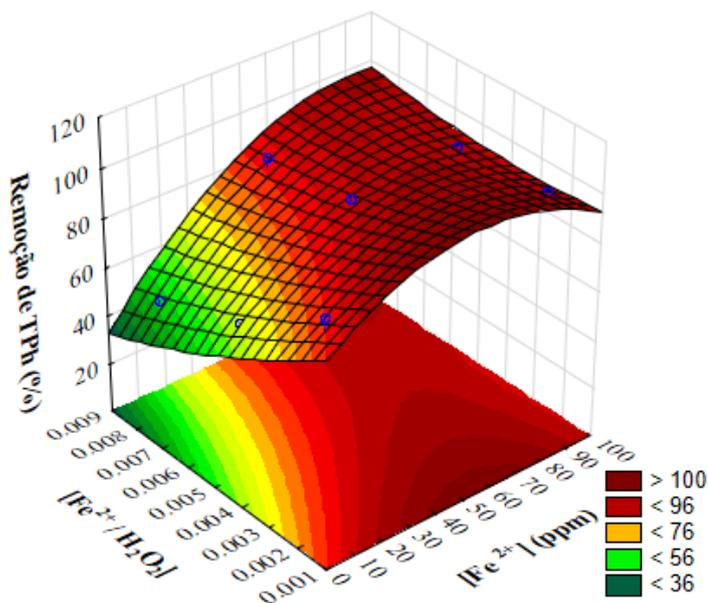


Figura 6.12-Efeito dos parâmetros independentes na remoção de TPh.

6.2.4 Considerações finais

Os desenhos de experiências realizados tinham como objetivo encontrar condições ótimas para a remoção da CQO e TPh do efluente inicial. Na Tabela 6.10 são apresentados os resultados obtidos para as condições ótimas encontradas.

Tabela 6.10- Resultados para as condições ótimas encontradas na otimização do processo.

[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Remoção da CQO (%)	Remoção de TpH (%)	Remoção de cor (%)
50	0,002	80,7	97,3	62,0

Através da Figura 6.13 é possível confirmar a existência das condições ótimas de remoção da CQO (%), verificando-se que para o rácio (Fe²⁺/H₂O₂) mais baixo é alcançado um valor máximo de remoção da CQO, que ronda os 80,7%, para valores de 50 ppm de [Fe²⁺]. Estes resultados demonstram a capacidade do processo Fenton de degradar uma elevada quantidade da matéria orgânica oxidável presente em OMW.

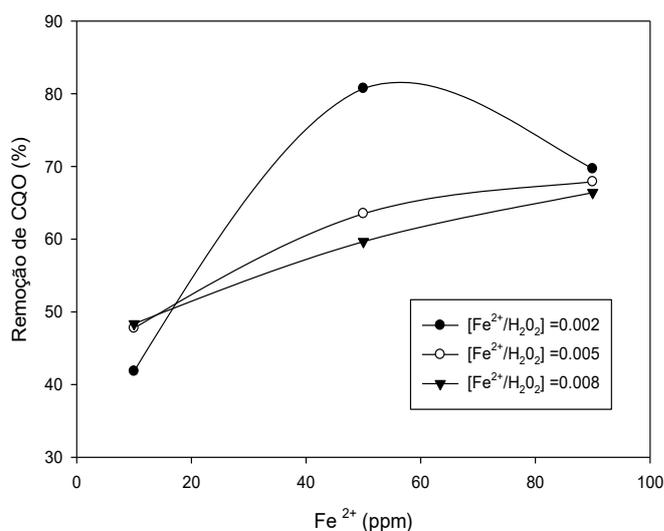


Figura 6.13- Remoção de CQO (%) variando a concentração de Fe²⁺ para diferentes rácios [Fe²⁺/H₂O₂].

O aumento da conversão da CQO com a diminuição do rácio (aumento da concentração de peróxido de hidrogénio) resulta do aumento da geração de radicais hidroxilo que permite, por conseguinte, uma maior eficiência das reações de oxidação.

Para valores mais elevados de [Fe²⁺] verifica-se uma diminuição da remoção da CQO que pode traduzir um efeito “scavenger”. Esse efeito não é tão notório para valores de rácio mais elevados.

Os resultados de CBO₅ inicial e CBO₅ final para as condições ótimas apresentadas anteriormente encontram-se na Tabela 6.11.

Tabela 6.11- Medições de CBO₅.

CBO ₅ inicial (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ final (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção de CBO ₅ (%)
3285	825	75

De acordo com os resultados anteriores pode concluir-se ainda que a biodegradabilidade aumentou de 0,38 para 0,50. Este aumento pode permitir a possibilidade de aplicação de tratamento biológico para finalmente serem cumpridos os limites legais de descarga.

6.3 PERMUTA IÓNICA

O processo de permuta iónica foi aplicado neste trabalho com o objetivo de recuperar o ferro em solução, resultante do processo Fenton. Para perceber qual a afinidade da resina utilizada para o ião ferro com diferentes valências, Fe^{2+} e Fe^{3+} , foi realizado um estudo preliminar cujos resultados são apresentados na Figura 6.14.

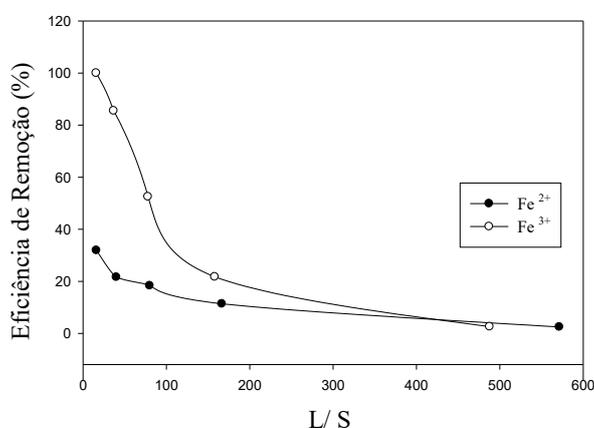


Figura 6.14-Efeito da razão L/S nas eficiências de remoção de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Com base na análise da Figura 6.14, pode concluir-se que a resina estudada, Lewatit TP 207, apresenta maior eficiência de remoção para o nitrato de ferro (Fe^{3+}). Sendo assim para as experiências de permuta iónica seguintes foram utilizadas soluções preparadas a partir do sal nitrato de ferro nano hidratado.

O efeito da variação da massa de resina na remoção de Fe^{3+} pela resina de permuta iónica Lewatit TP 207 encontra-se ilustrado na Figura 6.15. O aumento da quantidade de resina, que se traduz na diminuição da razão líquido/sólido (L/S), proporciona o aumento da eficiência de remoção, mas também uma diminuição da quantidade de Fe^{3+} adsorvido por unidade de massa de resina.

Estes resultados vão de encontro aos reportados por Martins (2015) onde foi também demonstrado que o aumento da quantidade de resina utilizada (Lewatit TP 207) aumenta a percentagem de remoção do ião ferro mas decresce a sua capacidade de adsorção.

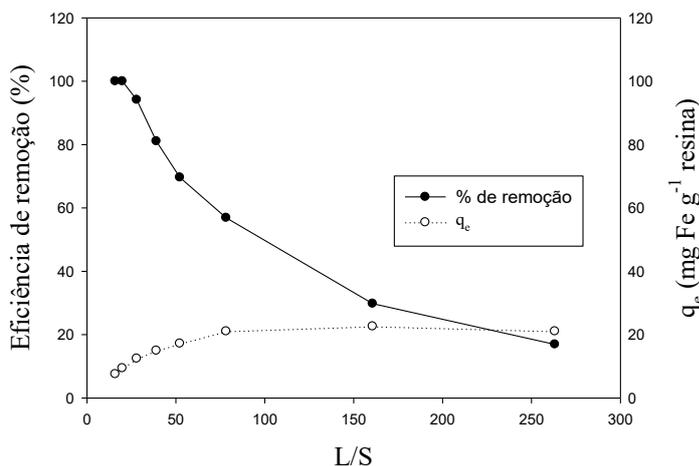


Figura 6.15-Efeito da massa de resina na remoção de Fe³⁺ e na quantidade adsorvida por massa de resina (500 mg L⁻¹ Fe, V = 40 mL, T = 25°C, pH = 3,5, t = 24 h).

6.3.1 Efeito da carga orgânica na remoção de ferro

Os resultados apresentados na Figura 6.16 pretendem avaliar de que forma a matéria orgânica presente em solução influencia a remoção de ferro por parte da resina.

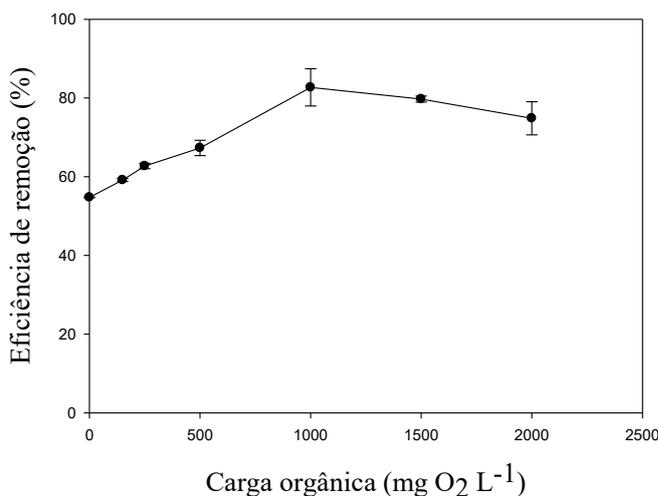


Figura 6.16-Eficiência de remoção de Fe³⁺ para diferentes valores de carga orgânica.

Pode verificar-se que uma maior quantidade de carga orgânica presente favorece a remoção de ferro em solução, contudo para gamas de 1000 a 2000 mg O₂ L⁻¹ da CQO a remoção de Fe³⁺ sugere um perfil constante.

Estes resultados podem ser explicados recorrendo à caracterização dos efluentes de lagares de azeite. Da constituição das águas-ruças fazem parte ácidos orgânicos como os ácidos acéticos, fumárico, glicérico, láctico, malárico, tartárico e oxálico, entre outros (Catalão, 2012). Estes ácidos são capazes de complexar com o ferro podendo melhorar a interação entre o metal e a superfície da resina.

6.3.2 Estudos de equilíbrio

Para o estudo das isotérmicas de equilíbrio utilizou-se uma massa de resina compreendida entre 0,07 e 2,5 g e uma concentração inicial de Fe^{3+} de 500 mg L^{-1} . A percentagem de remoção de ferro e a quantidade de ferro adsorvido por unidade de massa de resina (q_e) foram calculadas pelas expressões 5.1 e 5.2.

O ajuste da isotérmica de equilíbrio foi conseguido recorrendo-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. As curvas representam a quantidade de ferro adsorvido por unidade de massa de resina (q_e) em relação à quantidade de ferro final na solução (C_e), ou seja, no estado de equilíbrio.

A Figura 6.17 compara os resultados previstos pelo modelo de Langmuir e de Freundlich à temperatura de 25°C .

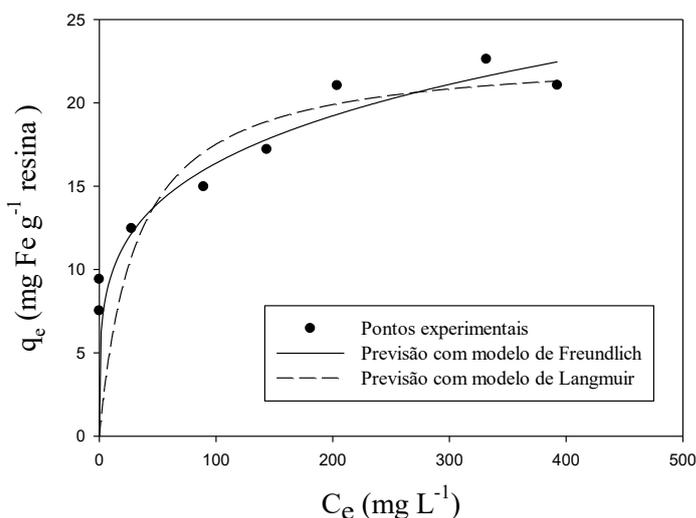


Figura 6.17- Isotérmicas para o sistema Fe^{+3} /Lewatit TP 207. Dados experimentais e previstos pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A forma das curvas mostra isotérmicas favoráveis o que leva a crer que a resina tem elevada afinidade para iões de ferro trivalente. O aumento da quantidade de adsorvente proporciona um maior número de sítios ativos disponíveis, que conduz ao aumento da percentagem de remoção de iões de ferro na solução.

O ajuste de modelos aos dados experimentais foi conseguido através do programa *SigmaPlot*. Os parâmetros resultantes do ajuste aos modelos de equilíbrio são apresentados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.

Langmuir		Freundlich	
q_{\max} (mg Fe g ⁻¹ resina)	23,02	K_F (mg ¹⁻ⁿ . L ⁿ /g)	5,66
K_L (L mg ⁻¹)	0,03	n	0,23
R^2	0,83	R^2	0,94

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) permitem concluir que o modelo de Freundlich descreve melhor os valores experimentais observados. O valor do parâmetro n da isotérmica de Freundlich é menor que 1 para a temperatura estudada, o que demonstra que a adsorção é favorável. A resina apresenta uma capacidade máxima (q_{\max}) de adsorção de 23,02 mg g⁻¹ resina.

Determinação de dados de equilíbrio após tratamento do efluente por Fenton

Este estudo baseia-se numa experiência de permuta iónica após o processo Fenton para as condições ótimas verificadas no capítulo 6.2.3. Neste caso foram efetuadas duas experiências de Fenton utilizando 50 ppm de dois catalisadores diferentes, Fe²⁺ e Fe³⁺. Em contacto com diferentes massas de resina, as soluções provenientes do Fenton foram levadas a um banho termostático durante 24 horas a 25°C e posteriormente avaliada a remoção de ferro em solução através da técnica de espectrofotometria de absorção atómica. Os resultados que comparam a eficiência para os diferentes tipos de ferro encontram-se na Figura 6.18.

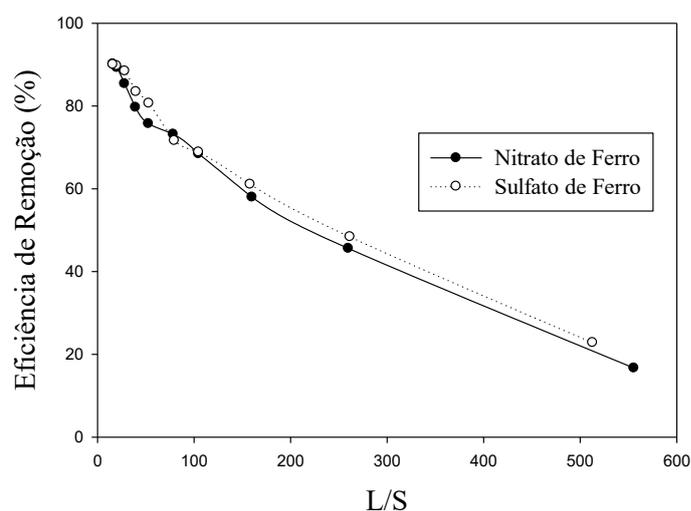


Figura 6.18-Relação entre a eficiência e a diminuição da quantidade de adsorvente.

Os resultados demonstram que após o tratamento de Fenton a eficiência da resina é independente do tipo de ferro utilizado. Isto pode ser explicado através das equações do processo uma vez que durante o processo de Fenton ocorrem reações de oxidação/redução promovendo a passagem dos iões Fe³⁺ para iões Fe²⁺ e vice versa.

Sendo assim, e como no decorrer do trabalho foi otimizado o processo Fenton utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a Figura 6.19 apresenta a isotérmica de equilíbrio utilizando solução obtida após o tratamento de Fenton com Fe^{+2} .

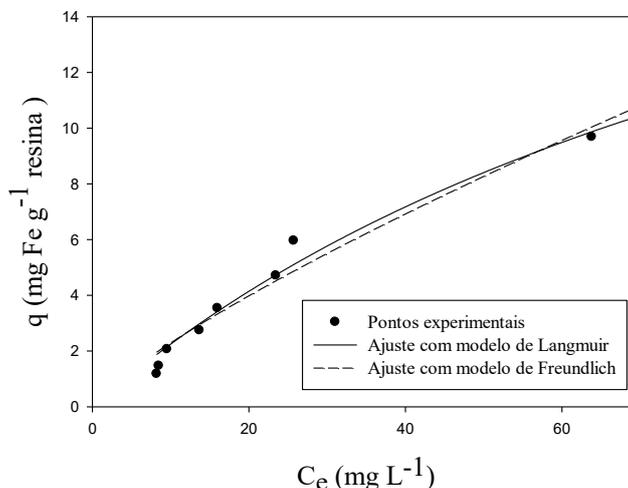


Figura 6.19 - Isotérmica para o sistema Fe/Lewatit TP 207 utilizando solução do processo Fenton com Fe^{+2} . Dados experimentais e previstos pelos modelos Langmuir e Freundlich.

Salienta-se o facto de que o ajuste apresentado seria apenas uma parte da isotérmica que foi apresentada na Figura 6.17, uma vez que a máxima concentração de equilíbrio, neste caso, apenas ronda os 60 ppm (50 ppm adicionados aquando o processo de Fenton e o restante associado à própria composição do efluente).

Os parâmetros resultantes do ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais são apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.

Langmuir		Freundlich	
q_{\max} (mg Fe g ⁻¹ resina)	26,74	K_F (mg ¹⁻ⁿ . L ⁿ /g)	0,37
K_L (L mg ⁻¹)	0,01	n	0,78
R^2	0,97	R^2	0,96

Para este caso verifica-se que os valores dos coeficientes de correlação (R^2) são bastante próximos ainda que o valor do coeficiente para o modelo de Langmuir seja ligeiramente superior. O valor do parâmetro n da isotérmica de Freundlich é menor que 1 para a temperatura estudada, o que demonstra que a adsorção é favorável. A resina apresenta uma capacidade máxima (q_{\max}) de adsorção de 26,74 mg g⁻¹ resina.

Na Figura 6.20 podem ainda encontrar-se dados de equilíbrio experimentais e calculados pelos modelos de Freundlich e Langmuir utilizando solução proveniente do processo de tratamento por Fenton utilizando Fe^{3+} . Na Tabela 6.14 são apresentados os parâmetros associados a esses ajustes.

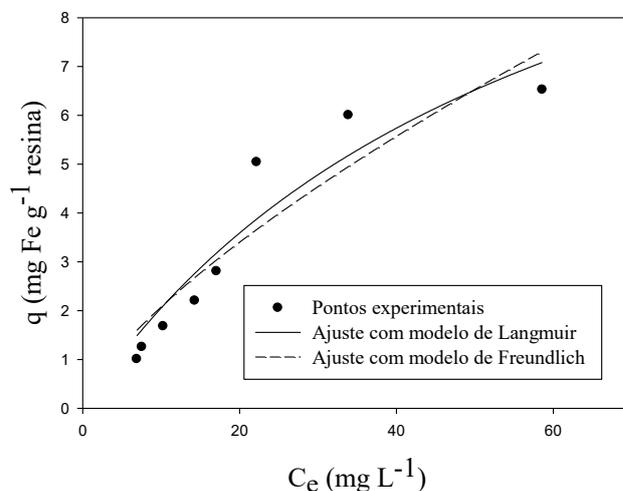


Figura 6.20- Isotérmica para o sistema Fe/Lewatit TP 207 utilizando solução do processo Fenton com Fe^{3+} . Dados experimentais e previstos pelos modelos Langmuir e Freundlich.

Tabela 6.14- Parâmetros calculados pelos modelos Langmuir e Freundlich.

Langmuir		Freundlich	
q_{max} (mg Fe g ⁻¹ resina)	14,29	K_F (mg ¹⁻ⁿ · L ⁿ /g)	0,40
K_L (L mg ⁻¹)	0,02	n	0,71
R^2	0,90	R^2	0,86

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) permitem concluir que o modelo de Langmuir descreve melhor os valores experimentais observados. O valor do parâmetro n da isotérmica de Freundlich é menor que 1 para a temperatura estudada, o que demonstra que a adsorção é favorável. A resina apresenta uma quantidade máxima ($q_{máx}$) de adsorção de 14,29 mg g⁻¹ resina, substancialmente menor ao calculado pelo mesmo modelo após tratamento Fenton com Fe^{2+} .

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho, envolveu a aplicação de dois processos de tratamento, Fenton e permuta iónica, a efluente real de lagares de azeite. A caracterização inicial do efluente permitiu inferir que este continha elevada carga orgânica, muito superior ao limite imposto por legislação para descarga do efluente.

A primeira fase do estudo foi a aplicação do processo Fenton com o objetivo de reduzir a carga orgânica presente. A otimização das variáveis foi conseguida através da realização de dois desenhos de experiências cujos resultados foram tratados através do software *STATISTICA*. No primeiro desenho de experiências constatou-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio favorecia a remoção da CQO no efluente. No segundo desenho de experiências o objetivo era encontrar um ótimo para o processo.

A máxima eficiência de remoção da CQO, 81%, foi conseguida com 50 ppm de Fe^{2+} e um rácio de 0,02. Para as mesmas condições obteve-se uma remoção de 97% de TPh, 75% de remoção de CBO_5 e 62% de remoção de cor. A biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,38 para 0,50.

O processo de permuta iónica visou a remoção do ferro após o tratamento por Fenton. Para este processo foi utilizada a resina de ácido fraco Lewatit TP 207. Na primeira fase do estudo verificou-se que o aumento da massa de resina proporcionou um aumento da percentagem de remoção de Fe^{3+} da solução, mas a quantidade de iões de Fe^{3+} adsorvidos por unidade de massa de resina diminuiu.

No que diz respeito à isotérmica de equilíbrio, para 25°C, o ajuste realizado pelo modelo de Freundlich revelou-se mais satisfatório face ao realizado a partir do modelo de Langmuir. A carga orgânica mostrou-se influente no processo de permuta iónica uma vez que com o aumento do seu valor aumenta também a remoção de Fe^{3+} em solução. Estudos de equilíbrio após o tratamento por Fenton utilizando Fe^{2+} e Fe^{3+} mostram uma melhor afinidade da resina para a solução preparada com Fe^{2+} .

O estudo demonstrou que apesar da remoção de carga orgânica alcançada (81%) a gama de CQO pretendida não foi alcançada ($< 150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). O aumento da biodegradabilidade do efluente sugere, no entanto, uma possível aplicação de um tratamento biológico após este processo.

Trabalhos Futuros

Após as conclusões obtidas neste trabalho, há sempre espaço para melhorar e desenvolver mais os temas aqui abordados de modo a otimizar e maximizar a eficiência dos sistemas.

Para o processo Fenton sugere-se fazer uma nova otimização, reduzindo a carga de peróxido adicionada uma vez que as cargas de ferro já são baixas, tornando o processo economicamente mais viável.

No processo de permuta iónica seria interessante realizar experiências em coluna de leito fixo a fim de se poderem obter resultados que permitam avaliar a aplicabilidade do processo a nível industrial.

A comparação entre várias resinas poderia também ser um ponto a estudar na tentativa de se obterem melhores resultados para a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$).

Por fim poderia fazer-se uma análise económica para avaliar a viabilidade desta integração de processos de tratamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aires, C. M. G. L. S. (2007). *Contribuição para o estudo na aplicação de subprodutos da indústria de extração de azeite em solos agrícolas*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 294 pp.
- Alver, A., Bas, türk, E., Kılıc, A., & Karatas, Aksaray, M. (2015). Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 319–324. <http://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.002>
- Amaral-Silva, N. M., Martins, R. C., Quinta-ferreira, R. M., & Nunes, P. (2016). From a lab test to industrial application: Scale-up of Fenton-Process for real olive mill wastewater treatment.
- Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Castro-silva, S., & Quinta-, R. M. (2016). Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters, (April). <http://doi.org/10.1080/09593330.2016.1153158>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). Journal of Environmental Chemical Engineering A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Biochemical Pharmacology*, 2(1), 557–572. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Badawy, M. I., & Ali, M. E. M. (2006). Fenton ' s peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater, 136, 961–966. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.042>
- Catalão, E. M. J. (2012). *Aplicação de processos de oxidação na degradação de efluentes de lagares de azeite*. Universidade da Beira Interior.
- Cavaco, S. A., Fernandes, S., Augusto, C. M., Quina, M. J., & Gando-ferreira, L. M. (2009). Evaluation of chelating ion-exchange resins for separating Cr (III) from industrial effluents, 169, 516–523. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.129>
- Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management, 1–26. <http://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>
- Danellakis, D., Ntaikou, I., Kornaros, M., & Dailianis, S. (2011). Olive oil mill wastewater toxicity in the marine environment : Alterations of stress indices in tissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 101(2), 358–366. <http://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.11.015>
- Davies, B. L. C., Vilhena, A. M., Novais, J. M., & Martins-dias, S. (2004). Olive mill wastewater characteristics : modelling and statistical analysis, 55, 233–241.
- Dogruel, S., Olmez-hanci, T., Kartal, Z., Arslan-alaton, I., & Orhon, D. (2009). Effect of Fenton ' s oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Research*, 43(16), 3974–3983. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.017>
- El-Gohary, F. A., Badawy, M. I., El-Khateeb, M. A., & El-Kalliny, A. S. (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1536–1541. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.098>

- Esma, B., & Omar, A. (2014). Comparative study on lanthanum (III) sorption onto Lewatit TP 207 and Lewatit TP 260. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 439–446. <http://doi.org/10.1007/s10967-013-2766-6>
- Fernandes, S., Romão, I. S., Abreu, C. M. R., Quina, M. J., & Gando-Ferreira, L. M. (2012). Selective separation of Cr(III) and Fe(III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science and Technology*, 66(9), 1968–1976. <http://doi.org/10.2166/wst.2012.406>
- Ferraz, M. M. P. de F. (2012). *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite*. Universidade Nova de Lisboa.
- Gode, F., & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 231–243. [http://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00110-9](http://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00110-9)
- Goher, M. E., Hassan, A. M., Abdel-Moniem, I. A., Fahmy, A. H., Abdo, M. H., & El-sayed, S. M. (2015). Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(2), 155–164. <http://doi.org/10.1016/j.ejar.2015.04.002>
- Hodaifa, G., Ochando-pulido, J. M., Rodriguez-vives, S., & Martinez-ferrez, A. (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 220, 117–124. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.065>
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., & Ksibi, M. (2009). Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 550–554. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.006>
- Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M., & Elleuch, B. (2009). Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 150, 391–395. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.017>
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M., & Kestioğlu, K. (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 122–128. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.025>
- Kyriacou, A., Lasaridi, K. E., Kotsou, M., Balis, C., & Pilidis, G. (2005). Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. *Process Biochemistry*, 40, 1401–1408. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.001>
- Lucas, M. S., Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J., Garcia, J., & Peres, J. A. (2013). Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton's reagent and aerobic biological process. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 48(8), 954–962. <http://doi.org/10.1080/10934529.2013.762742>
- Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1253–1259. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.002>
- Mahmoud, M., Janssen, M., Haboub, N., Nassour, A., & Lennartz, B. (2010). Soil & Tillage Research The impact of olive mill wastewater application on flow and transport properties in soils. *Soil & Tillage Research*, 107(1), 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.still.2010.01.002>
- Marques, J. R. C. da C. (2013). *Remoção e recuperação do Cr (III) de efluentes da indústria*

de curtumes. Universidade de Coimbra.

- Martins, P. J. M. (2015). *Processos de tratamento de efluentes vitivinícolas*. Universidade de Coimbra.
- Martins, R. C., Gomes, T., & Quinta-ferreira, R. M. (2010). Fenton's Depuration of Weathered Olive Mill Wastewaters over a Fe-Ce-O Solid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (3), 9043–9051.
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2011). Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions : Comparative studies. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3243–3250.
<http://doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.023>
- Mateus, A. M. V. H. (2012). *Avaliação de ciclo de vida do azeite e do vinho em Portugal*. Universidade de Coimbra.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriott, P. (2001). *Unit operations of chemical engineering*.
- Metcalf, L., & Eddy, H. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Ochando-pulido, J. M., Hodaifa, G., & Martinez-ferrez, A. (2012). Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Fouling inhibition upon Fenton-like oxidation pretreatment for olive mill wastewater reclamation by membrane process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 62, 89–98.
<http://doi.org/10.1016/j.cep.2012.09.004>
- Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., & Tsarouchi, E. (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(October 2005), 218–229.
<http://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.087>
- Piotrowska, A., Antonietta, M., Scotti, R., & Gianfreda, L. (2011). Geoderma Changes in soil chemical and biochemical properties following amendment with crude and dephenolized olive mill waste water (OMW). *Geoderma*, 161(1–2), 8–17.
<http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.11.011>
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., & Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(4), 1873–1880. <http://doi.org/10.1021/jf001223b>
- Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalipci, E., Faculty, A., & Faculty, A. (2010). Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater by Two Different Applications of Fenton Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, (1), 1152–1158.
<http://doi.org/10.1002/clen.201000222>
- Tiago Luís da Costa Faria Medição Experimental e Modelação de Permuta Iónica Tiago Luís da Costa Faria Medição Experimental e Modelação de Permuta Iónica. (2011).
- Vlyssides, A. G., Loizides, M., & Karlis, P. K. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction. *Journal of Cleaner Production*, 12, 603–611.
[http://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00078-7](http://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00078-7)

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

APÊNDICES

Apêndice A – Informação Adicional das técnicas analíticas usadas para análise das amostras líquidas.

CBO₅ – Soluções para medição de CBO

- Solução de cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) – 13,75 g de cloreto de cálcio em 500 ml de água destilada.
- Solução de cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) – 0,125 g de cloreto férrico hexahidratado em 500 mL de água destilada.
- Solução tampão – dissolver em água destilada, num balão de 1L: 8,5 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), 21,75 g de hidrogenofosfato de dipotássio (K₂HPO₄), 1,7 g de cloreto de amónia (NH₄Cl) e 33,4 g de hidrogenofosfato dissódico heptahidratado (Na₂HPO₄.7H₂O).
- Água de diluição – por cada litro de água destilada adiciona-se 1 mL da solução de cloreto férrico hexahidratado, 1 mL da solução de sulfato de magnésio e 1 mL da solução de cloreto de cálcio anidro. Após agitação deixa-se em repouso durante uma hora e adiciona-se 1 mL de solução tampão. A esta água foi introduzido ar, por forma a oxigenar o máximo possível, durante 24 horas. O conjunto destas soluções presentes na água de diluição tem por objetivo garantir os minerais necessários à atividade microbiana.
- Solução padrão de glucose e ácido glutâmico – seca-se, numa estufa a 103 °C durante uma hora, glucose e ácido glutâmico. Dissolve-se num balão de 50 mL, com água destilada, 150 mg de glucose e 150 mg de ácido glutâmico.
- Inóculo – dissolver 5 g de terra de jardim em 500 mL de água destilada, agitar durante 10 minutos e deixar sedimentar. De seguida retirar 1 mL de sobrenadante para um balão de 100 mL e perfazer com água destilada.

O volume de amostra a colocar em cada frasco depende da gama da CQO, **Tabela A.1**

Tabela A.1- Volume de amostra por gama da CQO (Metcalf & Eddy, 2003).

Volume de amostra (mL)	Gama da CQO (mg O₂/L)
0.02	30 000 – 105 000
0.05	12 000 – 42 000
0.10	6 000 – 21 000
0.20	3 000 – 10 500
0.50	1 200 – 4 200
1.0	600 – 2 100
2.0	300 – 1 050

5.0	120 – 420
10.0	60 – 210
20.0	30 – 105
50.0	12 – 42
100.0	6 – 21
300.0	0 – 7

CQO – Solução ácida e solução de digestão

Solução ácida – Para esta solução dissolvem-se 9,6 gramas de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 1 litro de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ficando a repousar durante 2 dias.

Solução de digestão – Pesam-se 12 gramas de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e leva-se à estufa a 105°C por 2 horas. Após retirado da estufa e levado ao exsiccador a fim de atingir peso constante, o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) foi diluído em 800 ml de água destilada num balão de 1 litro. A seguir foram adicionados 100 ml de solução ácida de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e completou-se o volume com água destilada.

CQO – Curvas de calibração

A curva de calibração foi construída a partir da leitura da absorvância correspondente a amostras da CQO conhecido. Essas amostras foram preparadas com KHP, onde 1 mg corresponde a $1,176 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. A gama da CQO utilizada foi 500 – 2000 $\text{mg O}_2/\text{L}$ (Figura A.1). Ao valor médio da absorvância de cada dois vials subtraiu-se o valor médio da absorvância do branco, o que resultou nas curvas de calibrações utilizadas para determinar o CQO das amostras originais e provenientes do processo Fenton.

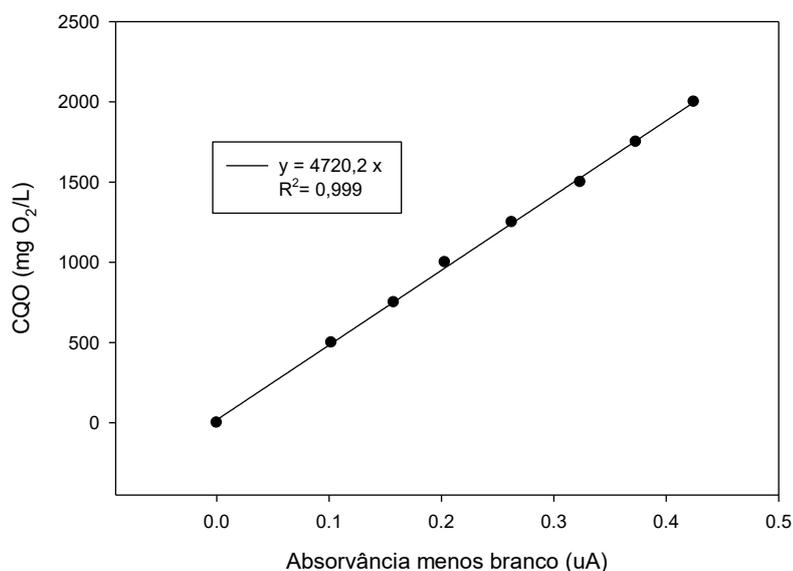


Figura A.1- Curva de calibração CQO para a gama 100 – 2000 $\text{mg O}_2/\text{L}$

TPh – Curva calibração

A curva de calibração foi elaborada a partir de diferentes concentrações de ácido gálico conhecidas. As absorvâncias foram lidas e os dados reportados como se mostra na figura A.2.

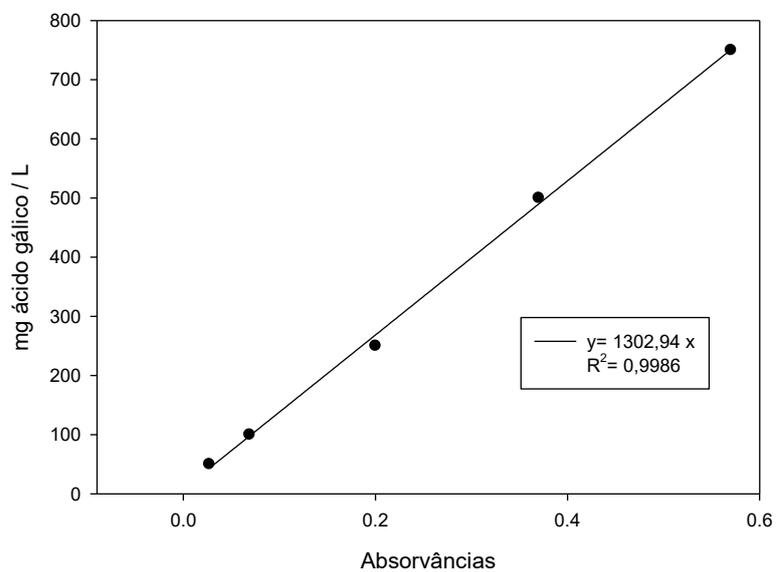


Figura A.2- Curva de calibração TPh para a gama 0-5 mg ácido gálico /L