



Ana Margarida Gaspar da Mota Ferreira

Integração de Ozonólise Contínua e Ultrafiltração para o Tratamento de Efluentes de Lagares de Azeite

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Rosa M. O. Quinta-Ferreira e Licínio M. G. A. Ferreira e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Margarida Gaspar da Mota Ferreira

Integração de Ozonólise Contínua e Ultrafiltração para o Tratamento de Efluentes de Lagares de Azeite

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Rosa M. O. Quinta-Ferreira e Licínio M. G. A. Ferreira e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Rosa M. Quinta-Ferreira

Prof. Dr. Licínio M. G. A. Ferreira

Instituições:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra, 2012



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

À Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira, minha orientadora, por todo o seu apoio e disponibilidade ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Licínio Gando-Ferreira, meu orientador, pela sua disponibilidade para me esclarecer todas as minhas dúvidas, e por me ter apoiado durante este percurso.

Ao Doutor Rui Martins, por todos os ensinamentos transmitidos, por toda a paciência, por ter sido a minha maior ajuda na realização deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório, em especial à Ana Sofia Fajardo e ao André Rossi, por estarem sempre disponíveis e me apoiarem bastante nas tarefas laboratoriais.

Um agradecimento especial ao meu namorado, Engenheiro Anselmo Nunes, por me ter apoiado incondicionalmente nesta etapa, por me ter dado força e me ter acalmado em momentos de maior desespero.

Aos meus pais e ao meu irmão, um grande obrigado por tudo! Por me terem proporcionado esta experiência ótima que foi a vida universitária e por estarem sempre presentes em tudo.

Gostaria também de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia, Portugal, por todo o apoio financeiro sob o contrato PTDC/EQU-ERQ/113308/2009.

A todos o meu sincero agradecimento...

RESUMO

Atualmente, um dos grandes problemas da poluição ambiental são as águas residuais industriais. Um exemplo disso são os efluentes de lagares de azeite, muito produzidos na zona Mediterrânea. Estes efluentes são altamente tóxicos e têm uma baixa biodegradabilidade, levando à impossibilidade da sua deposição ser feita sem quaisquer cuidados, ou até mesmo serem alvo de processos de tratamento biológico (o que levaria à inibição dos microrganismos presentes neste tipo de tratamentos). Por isso é necessário que estas correntes poluentes sejam tratadas recorrendo a processos alternativos.

Neste âmbito, este trabalho tenciona estudar a capacidade de tratamento de efluentes de lagares de azeite através da integração de processos de ozonólise contínua e ultrafiltração. Foram estudados os processos individualmente e em conjunto.

Aquando do estudo do processo de oxidação que o pH ótimo é de 10, com um caudal de entrada de líquido e de gás de 1 mL/min e de 100 mL/min, respetivamente, usando uma concentração de ozono à entrada de 15 g/m³, tendo-se utilizado um efluente simulado com ácidos fenólicos. Conseguiram-se remoções de matéria orgânica na ordem dos 40% e de ácidos fenólicos superiores a 90%.

Em relação à ultrafiltração, neste processo apenas o efluente real foi usado uma vez que não havia separação quando se utilizou a mistura simulada, a pressão ótima estudada foi de 1 bar, tendo-se verificado que o sistema responde melhor quando a água residual apresenta um carácter alcalino. No que diz respeito à remoção de compostos fenólicos, este sistema consegue depleções de cerca de 50%, no entanto, no que diz respeito ao abatimento de matéria orgânica não se observa uma grande variação dos resultados quando são alterados os parâmetros estudados, levando sempre a cerca de 20% de remoção. Aqui foi utilizado um efluente real.

Chegando ao principal objetivo deste trabalho, concluiu-se que a melhor sequência de integração se inicia com a ultrafiltração, acabando com a ozonólise. Assim, a eficiência de remoção de matéria orgânica e de compostos fenólicos no fim do

processo foi de 18%, e de 92%, respetivamente, com as condições ótimas determinadas anteriormente.

ABSTRACT

Nowadays, one of the biggest environmental pollution problems are the industrial effluents. One example are the olive oil mills wastewaters, mostly produced in the Mediterranean area. These effluents are highly toxic and have low biodegradability rates, which impossibilities their deposition without any concerns, or being subject to biological treatment (which could lead to the inhibition of the microorganisms present). Therefore alternative processes are required for these cumbersome streams.

In this context, this work intends to study the treatment capacity of the olive oil mill wastewaters through the process integration of continuous ozonation and ultrafiltration. These processes have been studied individually and combined.

During the analysis of ozonation, it was concluded that the optimal pH is 10, with an entrance flow rate for liquid and gas of 1 mL/min and 100 mL/min, respectively, with an ozone inlet concentration of 49 g/m³, using a simulated effluent with phenolic acids. In the case of organic matter, the removal achieved was 40%, and in the case of phenolic acids this was higher than 90%.

Regarding ultrafiltration, only the real effluent was studied once no separation was possible with the simulated one, the studied optimal pressure was 1 bar, and has been found that the system responds better when the wastewater presents alkaline character. As far as the removal of phenolic compounds is concern, this system can achieve removal rates of about 50%, however, when the studied parameters are changed, the organic matter elimination does not present a great variation being always achieved values of about 20%.

Leading to the principal objective of this work, it has been concluded that the best sequence of integration starts with ultrafiltration, and finishes with ozonation. Thus, the organic matter efficiency in the end of the process was 18%, whereas 92% where achieved for the phenolic compounds abatement, with the optimal conditions previously determined.

Índice

1.1. Preocupações ambientais relativas ao consumo de água.....	1
1.2 Efluentes provenientes de lagares de azeite	2
1.3. Tratamento de efluentes	3
1.4. Objetivos	3
1.5. Estrutura da Tese.....	4
2. Processos Alternativos para Tratamento de Efluentes	5
2.1. Processos Avançados de Oxidação	5
2.1.1. Ozonólise.....	5
2.2. Processos de Separação por Membranas.....	6
2.2.1. Ultrafiltração	7
2.2.2. <i>Fouling</i>	9
2.2.3. Modelos.....	10
2.2.4. Limpeza da membrana	12
3. Estado da Arte	13
4. Procedimentos experimentais.....	19
4.1. Ozonólise Contínua	19
4.2. Ultrafiltração	20
4.3. Técnicas Analíticas	21
4.3.1. Conteúdo Fenólico Total (TPh).....	21
4.3.2. Carência Química de Oxigénio (CQO)	22
4.3.3 Carência Bioquímica de Oxigénio	22
4.3.4. pH.....	23
4.3.5. Sólidos Dissolvidos.....	23
4.3.6. Remoção de Cor.....	23
4.3.7. Eco-Toxicidade	23
4.3.8. Biodegradabilidade.....	24
5. Resultados e Discussão.....	25
5.1. Caracterização do efluente simulado e do efluente real	25
5.2. Ozonólise Contínua	26
5.2.1. Efeito do pH.....	26
5.2.2. Efeito do caudal de gás.....	29
5.2.3. Efeito do caudal de líquido.....	30
5.2.4. Efeito da concentração de gás	32

5.3. Ultrafiltração	34
5.3.1. Caracterização da membrana.....	35
5.3.2. Efeito da pressão	37
5.3.3. Efeito do pH.....	40
5.3.4. <i>Fouling</i>	43
5.4. Integração entre Ozonólise contínua e Ultrafiltração.....	50
6. Conclusão e Trabalhos Futuros	55
6.1. Conclusão.....	55
6.1. Trabalhos Futuros.....	55
7. Bibliografia	57

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características de diversos processos de separação por membranas (Shirazi et al, 2010).	7
Tabela 2: Estado da Arte de Ozonólise Contínua.....	13
Tabela 3: Estado da arte de efluentes de lagares de azeite tratados através de Ultrafiltração.....	17
Tabela 4: Caracterização dos efluentes real e simulado.....	25
Tabela 5: Características da membrana de ultrafiltração.	35
Tabela 6: Eco-toxicidade dos efluentes.....	53

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema experimental de ozonólise contínua.	20
Figura 2: Instalação real de ozonólise.....	20
Figura 3: Instalação do processo de ultrafiltração.....	21
Figura 4: Influência da variação de pH na remoção de TPh.	27
Figura 5: Influência da variação de pH na remoção de CQO.....	27
Figura 6: Biodegradabilidade consoante o pH.	28
Figura 7: Influência da variação do caudal de gás na variação de TPh.....	29
Figura 8: Influência da variação do caudal de gás na variação de CQO.....	29
Figura 9: Biodegradabilidade consoante o caudal de gás de entrada.	30
Figura 10: Influência da variação de caudal de entrada de líquido na remoção de TPh.	31
Figura 11: Influência da variação de caudal de entrada de líquido na remoção de CQO.	31

Figura 12: Biodegradabilidade consoante o caudal de entrada de líquido.	32
Figura 13: Influência da variação de concentração de gás na remoção de TPh.	33
Figura 14: Influência da variação de concentração de gás na remoção de CQO.	33
Figura 15: Biodegradabilidade consoante a concentração inicial de gás.	34
Figura 16: Volume em função do tempo para diferentes pressões: (a) 0,5 bar; (b) 1 bar; (c) 1,5 bar; (d) 2 bar.....	36
Figura 17: Fluxo em função da variação de pressão.	36
Figura 18: Remoção de TPh ao longo do tempo, com variação da pressão.	37
Figura 19: Remoção de CQO ao longo do tempo, com a variação da pressão.	38
Figura 20: Variação do fluxo de permeado em função do tempo, com a variação de pressão. ..	39
Figura 21: Remoção de sólidos com a variação de pressão.	39
Figura 22: Remoção de TPh ao longo do tempo, com a variação de pH.	40
Figura 23: Remoção de CQO ao longo do tempo, com a variação de pH.	41
Figura 24: Influência da variação de pH no fluxo de permeado ao longo do tempo.....	42
Figura 25: Remoção de sólidos com a variação de pH.	42
Figura 26: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente simulado a uma pressão de 0,5 bar.	43
Figura 27: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente simulado a uma pressão de 0,5 bar.....	44
Figura 28: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 0,5 bar e pH=5.....	45
Figura 29: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 0,5 bar e pH = 5.	45
Figura 30: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=5.....	46
Figura 31: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 5.	46
Figura 32: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 2 bar e pH=5.....	47
Figura 33: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 2 bar e pH = 5.	47
Figura 34: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=3.....	48
Figura 35: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 3.	48

Figura 36: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=9.....	49
Figura 37: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 9.	49
Figura 38: Remoção de TPh e CQO com ozonólise contínua, utilizando o efluente real.	51
Figura 39: Integração dos processos: a) na remoção de CQO e b) na remoção de TPh.....	51
Figura 40: Remoção de cor.	52
Figura 41: Biodegradabilidade após a integração de processos.	52

1. Introdução

Neste capítulo será abordada a temática do tratamento de efluentes. Desde as preocupações ambientais até às técnicas de tratamento. No entanto, serão mais especificamente abordadas tecnologias de depuração aplicadas ao tratamento de efluentes de lagares de azeite, nomeadamente através de Processos Avançados de Oxidação, mais propriamente a ozonólise, e os processos de ultrafiltração que são o cerne da investigação desenvolvida.

1.1. Preocupações ambientais relativas ao consumo de água

Nos tempos que correm, as preocupações ambientais têm tido um grande relevo, principalmente no papel que ao Engenheiro Químico diz respeito. Não só na parte que engloba o projeto de produção de qualquer produto (Engenharia Verde), como também no que toca à deposição e tratamento de resíduos. Um Engenheiro Químico não tem apenas de se preocupar em projetar um processo que utilize matérias-primas mais amigas do ambiente, um processo que dê origem a poucos resíduos, como também tem de projetar sistemas capazes de tratar os resíduos que inevitavelmente provêm tanto da indústria como com origem doméstica.

Atualmente, é imperativo falar de sustentabilidade: um desenvolvimento que visa satisfazer as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir as suas próprias necessidades.

Entre todas estas preocupações, existe uma de eminente importância. A água e os recursos hídricos. Apesar do Planeta Terra ser conhecido como o Planeta Azul (mas, infelizmente, cada vez menos azul), a maioria dos recursos hídricos existentes não são de água potável. De todos os recursos hídricos existentes, apenas 3% são referentes a água potável. Por isso, a Humanidade, hoje em dia, não deve usar irracionalmente este bem tão precioso. Mas mesmo assim, esta medida não é, só por si, suficiente. Há que reutilizar, tanto quando possível, a água.

1.2 Efluentes provenientes de lagares de azeite

Uma das grandes preocupações no que toca à poluição ambiental, são os efluentes provenientes de lagares de azeite.

Em Portugal, esta é uma preocupação bastante presente, visto este ser um país com já antigas tradições de produção de azeites. Esta produção não é apenas significativa em Portugal, mas também se estende a todo o Mediterrâneo.

Apesar de muito já se ter melhorado nesta indústria, ainda há muitos passos a percorrer, até que a produção de azeites deixe de apresentar um problema para o planeta.

Uma característica desta indústria é que os azeites são produzidos entre Outubro e Fevereiro. Por conseguinte, os efluentes resultantes também são apenas sazonais, o que dificulta o seu tratamento.

Estes efluentes necessitam de uma preocupação adicional pelo facto da sua fermentação causar odores desagradáveis, e a tradicional disposição destas águas residuais em lagoas de evaporação podem levar a problemas no ambiente, tais como a contaminação dos lençóis freáticos (Fiestas *et al*, 1992). Uma classe de compostos problemática presentes nestes efluentes são fenóis. Os compostos fenólicos são ácidos fracos, que contêm um anel fenólico e um ácido carboxílico.

Os ácidos fenólicos são considerados tóxicos, pelo que os efluentes de lagares de azeite não podem ser tratados da mesma forma que os outros efluentes. Não podem ser tratados por uma via biológica pelo facto dos microrganismos não tolerarem nem as elevadas concentrações de ácidos fenólicos nem a sua toxicidade, além da sua sazonalidade que dificulta a adaptação das bactérias (Souza *et al*, 2012).

São necessárias medidas adicionais, sob pena de poluição do ambiente com prováveis danos para o mesmo. Devido à sua toxicidade, existe legislação que restringe os limites de concentração aquando a sua deposição em cursos de água naturais (Souza *et al*, 2012).

1.3. Tratamento de efluentes

Com o crescimento industrial e social ao longo dos últimos séculos, o planeta começou a não conseguir processar todos os resíduos só por si. Portanto, houve a necessidade eminente de se começarem a descobrir alternativas que “recreassem” o processo da natureza, mas que se pudesse aplicar à necessidade do Homem. A partir daí começaram a surgir métodos de tratamento de efluentes. Esta é uma área científica que muito tem evoluído, e que muito tem beneficiado a sociedade e a maneira de conviver com o planeta.

Atualmente, grande parte dos métodos aplicados ao tratamento de efluentes é através de tratamentos físico-químicos e biológicos nos quais são utilizadas bactérias para decompor a matéria orgânica.

Mas, por vezes, esses tratamentos não são suficientes para eficientemente depurar todos os resíduos existentes nos efluentes. Assim, começaram a ser estudados e investigados outros processos de tratamento: os Processos Avançados de Oxidação (PAO's). Estes processos serão abordados no Capítulo 2.

1.4. Objetivos

Tendo em conta que o ambiente é cada vez mais uma preocupação para a sociedade, e visto que o Engenheiro Químico pode ter um papel ativo na sua melhoria, esta investigação vai no sentido de ajudar a alcançar esse mesmo patamar.

Com vista a melhorar, ou pelo menos reduzir, os impactes negativos que os efluentes de lagares de azeite têm no meio ambiente, esta investigação tenta encontrar novas técnicas de tratamento deste tipo de águas residuais. Com recurso à ozonólise simples, aliada à ultrafiltração, tenta-se depurar este efluente, para que, pelo menos, tenha características que o possibilitem ser tratado em estações de tratamento convencionais.

1.5. Estrutura da Tese

Neste primeiro capítulo são abordados temas introdutórios, como as preocupações adjacentes ao meio ambiente, a necessidade de tratamento de efluentes de lagares de azeite e as técnicas de depuração mais convencionais.

No segundo capítulo são apresentadas técnicas de alternativas de tratamento de efluentes, como é o caso dos Processos Avançados de Oxidação e dos processos de separação por membranas. Fala-se mais especificamente de ozonólise simples e de ultrafiltração.

O estado da arte, referente à ozonólise contínua e ao tratamento de efluentes de lagares de azeite através de ultrafiltração, é apresentado no capítulo 3.

Segue-se a explicação de todos os procedimentos experimentais aplicados no decorrer desta dissertação, no quarto capítulo.

A apresentação de resultados e respetiva discussão encontram-se no capítulo 5. São aqui mostrados os resultados de remoção de matéria orgânica e de compostos fenólicos em ambas as tecnologias utilizadas (ozonólise e ultrafiltração), bem como outros parâmetros estudados.

Como esta dissertação tem por objetivo estudar a eficiência de tratamento de duas técnicas integradas, então esse estudo é abordado no capítulo 5.

Por fim, no sexto capítulo encontra-se a conclusão de todo o trabalho, bem como perspectivas para um trabalho posterior.

2. Processos Alternativos para Tratamento de Efluentes

Serão abordados neste capítulo alguns processos alternativos para a depuração de efluentes. Fala-se de Processos Avançados de Oxidação, nomeadamente ozonólise, mas também de outra classe de tratamentos que são os processos de separação por membranas, mais concretamente a ultrafiltração.

2.1. Processos Avançados de Oxidação

Estes métodos surgiram pela dificuldade existente que as bactérias têm em degradar certos efluentes. Tem vindo a crescer a preocupação pelo meio ambiente, não só na mentalidade das pessoas como também nas leis criadas. Como os tratamentos biológicos não eram eficientes para cumprir a legislação, em alguns casos, teve de se arranjar outras alternativas para o tratamento de efluentes. Os PAO's são processos que utilizam a formação de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que irão levar à mineralização completa de vários compostos orgânicos (Rosal *et al*, 2010). Estes radicais são conhecidos como sendo fortemente oxidantes, altamente reativos e pouco seletivos. Conseguem reagir com vários compostos orgânicos, podendo resultar no final na sua mineralização total em CO_2 e água.

2.1.1. Ozonólise

Um dos processos avançados de oxidação é a ozonólise baseada no poder oxidante do ozono.

Este composto possui um elevado poder de oxidação ($E_0 = 2,07 \text{ V}$), conseguindo reagir com diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Para além disso, como também é um desinfetante poderoso, a ozonólise surge como uma técnica bastante interessante para o tratamento de efluentes (Soares *et al*, 2007). O facto de o ozono ser um composto de fácil produção (a partir do oxigénio), não produzir compostos tóxicos, e ser bastante solúvel na água (por comparação ao oxigénio) são grandes vantagens para a sua utilização, em contraponto as desvantagens da sua utilização prendem-se com o seu elevado poder de corrosão e toxicidade, ter de ser produzido *in situ*, e a eficiência dos geradores de ozono ser baixa.

O ozono pode reagir por duas vias: oxidação direta e indireta. Na oxidação direta os compostos são diretamente atacados pela molécula, enquanto que na reação indireta os poluentes são oxidados por intermédio dos radicais hidroxilo, que se formam aquando da decomposição do ozono (Soares *et al*, 2006). A via de reação do ozono, aquando ozonólise simples (sem a presença de catalisador), é escolhida através do pH do meio. Quando este tem um carácter ácido ($\text{pH} < 4$), o ozono reage de forma direta, visto ter mais seletividade para com compostos com elevada densidade eletrónica. Quando o meio se encontra a um pH intermédio (pH entre 4 e 9), o ozono consegue reagir por ambas as vias. Mas quando o meio apresenta um pH superior a 9, o ozono tende a reagir pela via indireta, pois assim os iões hidróxido promovem a decomposição do ozono em radicais hidroxilo, os quais vão degradar os compostos poluentes presentes (Martins *et al*, 2010).

A ozonólise é um processo de tratamento eficaz para os efluentes de lagares de azeite visto esta apresentar bons resultados na degradação dos compostos fenólicos e na redução de carência química de oxigénio (CQO) (Souza *et al*, 2012).

2.2. Processos de Separação por Membranas

No entanto, não são apenas os PAO's que podem ajudar a depurar efluentes difíceis de tratar pelos métodos ditos convencionais. Métodos físicos como a filtração de membranas podem ser uma grande ajuda.

Através da filtração de membranas é possível separar sólidos suspensos e dissolvidos de uma mistura líquida.

Os processos de membranas são uma boa opção para o tratamento de efluentes, na medida em que são uma tecnologia limpa, podem ser operados em contínuo, têm um fácil *scale-up*, consomem pouca energia, podem ser integrados com outros processos de separação e têm grande flexibilidade de alteração do sistema para atender às necessidades. No entanto, a sua eficiência vai diminuindo devido ao *fouling* (acumulação de resíduos, o que vai provocar uma diminuição de caudal) e as membranas têm um custo elevado (Amjad, 2010).

Existem vários tipos de filtração de membranas, tais como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, e osmose inversa. As diferentes características destas tecnologias encontram-se na Tabela 1.

Podem-se encontrar dois tipos de membranas: as membranas porosas e as membranas não porosas. As membranas porosas estão associadas à microfiltração e ultrafiltração, enquanto que a nanofiltração e a osmose inversa utilizam membranas não porosas. A diferença destas membranas consiste no facto das primeiras separarem as suas partículas pelo seu tamanho, e as membranas porosas baseiam-se na solubilidade entre o solvente e o soluto (Shirazi *et al*, 2010).

As membranas funcionam como uma barreira seletiva entre duas fases, onde uma fase consegue passar melhor que outra, ou seja, ocorre transferência de massa (Judd *et al*, 2003). Essas fases são a alimentação e o permeado. A força motriz que faz com que a alimentação passe através do permeado pode ter diversas naturezas: pode ser através de diferenças de concentração, diferenças de pressão, diferenças de temperatura ou então diferenças de energia. No entanto, a força motriz mais comum é a diferença de pressão.

Tabela 1: Características de diversos processos de separação por membranas (Shirazi et al, 2010).

<i>Tipo de filtração de membranas</i>	<i>Tamanho dos poros da membrana (nm)</i>	<i>Pressão de operação (kPa)</i>
Microfiltração	50 - 2000	10 – 50
Ultrafiltração	2 - 50	50 – 200
Nanofiltração	<2, ou membranas não porosas	200 – 1000
Osmose Inversa	Membranas não porosas	1000 - 10000

2.2.1. Ultrafiltração

Na ultrafiltração pretende-se remover solutos não iónicos dissolvidos (Amjad, 2010).

A membrana consegue separar os compostos presentes na alimentação, visto que o permeado consegue atravessar a membrana, enquanto as moléculas com peso molecular superior aos poros da membrana ficam retidas na superfície da mesma- a isto

se dá o nome de polarização da concentração. Neste processo, o fluxo de permeado irá aumentar à medida que a pressão é aumentada, até chegar a um ponto em que este fluxo estabiliza, sendo este ponto chamado de valor crítico de pressão (Zaidi *et al*, 2005). O permeado é principalmente afetado por dois fenômenos: a polarização da concentração e o *fouling*.

A polarização da concentração é o aumento da concentração de soluto à superfície da membrana. Assim, irá diminuir o fluxo de permeado e aumentar a pressão osmótica (Shirazi *et al*, 2010). Mas este fenômeno tem também outro problema: como a concentração de soluto à superfície da membrana é maior, então aumenta a probabilidade de moléculas de soluto passarem para o permeado, levando a uma diminuição de seletividade do processo. Pode também ocorrer a formação da camada gel. A formação desta camada deve-se às moléculas que ficam retidas na superfície da membrana, que, após a polarização, se transformam numa fina camada gel (Shirazi *et al*, 2010). Todas estas resistências adicionais podem ser evitadas aumentando a velocidade de escoamento do fluido através da membrana ou então adicionando turbulência ao sistema.

Um dos conceitos que é utilizado para caracterizar uma membrana de ultrafiltração com base no tamanho dos solutos é o conceito de *cut-off*. Este conceito tem a ver com o valor do peso molecular do soluto para o qual a membrana o retém com uma eficiência de 90% (Baker *et al*, 2004).

A resistência hidrodinâmica da membrana pode ser determinada através da lei de Darcy:

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (1)$$

Onde J_w é a fluxo da água pura, ΔP é a pressão aplicada, μ é a viscosidade da água e R_m é a resistência da membrana.

Contudo, a alimentação que se quer tratar não é água pura, pelo que outro tipo de alimentação, por norma, tem sólidos suspensos ou dissolvidos, dos quais uma parte fica retida na membrana. Isto dá origem ao decaimento do fluxo, como anteriormente já foi referido. Assim, o fluxo de permeado pode ser expresso, e alguns casos, pelo modelo de Wijmans (Zaidi *et al*, 2005):

$$J_s = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu R_f} \quad (2)$$

onde J_s é o fluxo do permeado, ΔP é a pressão aplicada, $\Delta \pi$ é a pressão osmótica.

Normalmente, a expressão geral para a determinação do fluxo de permeado é dada pela expressão (3).

$$J_s = \frac{1}{A_m} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

2.2.2. Fouling

O fenómeno de *fouling* ocorre frequentemente em membranas de ultrafiltração. Este fenómeno consiste na acumulação de partículas na superfície da membrana, o que leva à existência de uma resistência adicional, causando uma diminuição do fluxo de permeado (caso a operação ocorra a pressão constante), ou a um aumento de pressão para se conseguir manter um fluxo de permeado constante. Para que se tente evitar ao máximo este fenómeno, a membrana deve ser limpa regularmente, tentando-se assim manter a permeabilidade inicial da membrana (Corbatón-Báguena *et al*).

Alguns dos parâmetros que podem afetar a existência de *fouling* são o tipo e o tamanho das partículas do efluente que se está a tratar, a pressão a que o sistema está a operar, a pressão trans-membranar, e a presença de incrustações, entre outros.

Apesar de se conhecerem alguns fatores que contribuem para o aparecimento do *fouling*, ainda não se consegue prever como é que este se irá manifestar num determinado sistema.

Em sistemas em que o fluxo de permeado é constante, observa-se que o *fouling* tende a aumentar com o aumento de ΔP , ao longo do tempo, de uma forma linear. Quer o sistema opere a um fluxo de permeado constante quer a uma pressão constante, é possível determinar a resistência específica e o *Fouling Index*, correlacionando-os (Sioutopoulos *et al*, 2012). Este último parâmetro é definido pela equação (4)

$$FI = 1 - \frac{LP_i}{LP_0} \quad (4)$$

onde LP_0 representa o coeficiente de permeabilidade da membrana antes do ensaio com efluente e LP_i representa o coeficiente de permeabilidade depois do ensaio. Este coeficiente de permeabilidade é determinado através da expressão (5).

$$LP_i = \frac{1}{\mu R_{m,i}} \quad (5)$$

Como este fenómeno causa uma resistência adicional no sistema, pode também de ser contabilizado na lei de Darcy, onde é adicionado um parâmetro correspondente a essa mesma resistência. A expressão resultante é apresentada na equação (6):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_b)} \quad (6)$$

onde R_b corresponde à resistência do bolo formado pela acumulação de partículas na membrana; os outros parâmetros já foram enunciados na secção 2.2.1.

O fenómeno de *fouling* pode ocorrer derivado de algumas situações: os poros da membrana podem ficar obstruídos pelo facto das moléculas do soluto terem dimensões mais reduzidas que esses mesmos poros, sendo que nesta situação poderá ser difícil ou até mesmo impossível remover estas moléculas; se estas moléculas do soluto tiverem uma dimensão idêntica à dimensão dos poros da membrana, então alguns poros podem sofrer obstrução; e por fim, quando as moléculas são de maiores dimensões do que os poros da membrana, essas moléculas ficam retidas à superfície da membrana (Corbatón-Báguena *et al*). Posto isto, os mecanismos que podem ocorrer, provocando essa resistência adicional, são a polarização da concentração ou a formação de um bolo ou de uma camada gel à superfície da membrana (Shirazi et al, 2010).

2.2.3. Modelos

Uma das grandes dificuldades do fenómeno de *fouling* é conseguir prever o comportamento do sistema quando este mesmo fenómeno está presente, ou seja, saber o fluxo de permeado ao longo do tempo. Para se poder contornar essa dificuldade, muitos têm sido os estudos para tentar encontrar um modelo que represente esse comportamento.

Existem modelos desde os mais simples até aos mais complexos. Os mais simples utilizam por norma expressões exponenciais para traduzir o fluxo de permeado. Contudo, apesar de terem um carácter mais simples, na maioria das vezes preveem satisfatoriamente o comportamento do sistema. Alguns exemplos de modelos empíricos são apresentados em seguida (Corbatón-Báguena *et al*).

$$J(t) = J_{\infty} + ke^{(-ct)} \quad (7)$$

$$J = \beta J_0 e^{(-Bt)} + (1 - \beta) \left(\frac{J_0}{(1 + Ct)^2} \right) \quad (8)$$

Nestes modelos, é dividido o fluxo de permeado em duas etapas: inicialmente contabiliza-se o bloqueio dos poros da membrana (para os instantes iniciais), e para o restante tempo é contabilizada a contribuição da camada gel ou do bolo formados (Corbatón-Báguena *et al*).

Existem outras expressões empíricas, de simplicidade relativa, cujos exemplos são apresentados em baixo nas equações (9), (10) e (11) (Corbatón-Báguena *et al*).

$$-\frac{dJ}{dt} = K(J - J_{\infty})J^{2-n} \quad (9)$$

$$J(t) = J_0 Q^{-b} \quad (10)$$

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\mu(R_m + R_a + R_p)} \quad (11)$$

Para se chegar à expressão que traduz o comportamento do sistema em questão, é necessário determinar vários parâmetros, alguns deles, através de regressões ao comportamento do sistema.

2.2.4. Limpeza da membrana

O fenómeno de *fouling* gera grande sujidade nas membranas, devido à acumulação de partículas. Por isso, por vezes é necessária uma limpeza à membrana, para que esta consiga voltar a ter a sua seletividade e resistência hidrodinâmica.

Podem ser feitos dois tipos de limpeza, ou até os dois em conjunto: limpeza química ou mecânica (*backwash*).

O processo de limpeza por *backwash* é o mais simples de realizar. Aqui, a membrana é colocada ao contrário. É utilizada água destilada, sendo esta alimentada ao sistema da mesma forma como o efluente em estudo era introduzido. Os resíduos serão arrastados, e sairão onde anteriormente sairá o permeado.

Quando se limpa a membrana através de um processo químico, é necessário ter algumas precauções. O uso de um químico inadequado pode provocar danos na membrana, tais como a alteração da sua superfície química. Para além disso, tem de se ter em atenção as interações do produto químico com a membrana, mas também com as moléculas que dão origem às incrustações (Weis *et al*, 2003). Este método acarreta maiores custos, bem como algum cuidado acrescido, em comparação com a limpeza mecânica.

3. Estado da Arte

Neste capítulo são abordadas as condições de operação, bem como as principais conclusões publicadas na literatura, no âmbito de ozonólise contínua e também no tratamento de efluentes de lagares de azeite através de ultrafiltração.

A ozonólise é uma tecnologia que tem vindo a ser muito estudada ao longo dos últimos anos. Mais recentemente, alguns artigos são direcionados para a ozonólise contínua. Esta tecnologia é aplicada a diferentes tipos de efluentes, ajudando na mineralização dos mesmos, bem como na sua remoção de cor. Na Tabela 2 é apresentado um sumário dos estudos desenvolvidos com a utilização de ozonólise contínua.

Tabela 2: Estado da Arte de Ozonólise Contínua.

Efluente	Configuração do Reator	Condições de Operação	Notas Importantes	Referência
Herbicida	<u>Contínuo</u> : Reator de coluna de borbulhamento com um circuito interno. Ozono e efluente são introduzidos na base da coluna. O catalisador monolítico é posto dentro da coluna e o gás e o líquido passam nos seus canais, em co-corrente.	Concentração do catalisador = 20 ppm Fase líquida: 12 cm ³ /min Fase gasosa: 15 cm ³ /min Ozono: 50 g O ₃ /m ³ Caudal de recirculação: 60 cm ³ /min	A presença do catalisador melhora a mineralização da solução. O aumento do tempo de contacto com o catalisador também aumenta a mineralização da solução.	Restivo <i>et al</i> (2012)
	<u>Semi-batch</u> : Reator agitado convencional. O catalisador em pó é introduzido na solução, antes de ser introduzida a corrente gasosa.	Concentração do catalisador = 20 ppm V _{solution} = 700 mL Caudal de gás = 150 cm ³ /min C _{O₃} = 50 g O ₃ /m ₃ Agitação = 200 rpm	O grau de mineralização conseguido foi elevado, e a reação ocorrida para quebrar a cadeia do herbicida foi melhor do que a ozonólise simples.	
Corantes	Colunas cilíndricas de acrílico. A altura do líquido	Q _L = 10 cm ³ /min; τ = 7.36 min; C _{corante,i} = 50 mg/l ;	Maior eficiência na remoção de cor (superior a 86%), do que na degradação de carbono orgânico	Soares, <i>et al</i> . (2006)

	dentro da coluna foi mantida a 15 cm. A mistura de oxigénio/ozono é introduzida na coluna pela na base, bem como a corrente líquida.	$Q_G = 10 \text{ cm}^3/\text{min};$ $C_{O_3,i} = 40 \text{ g}/(\text{Nm}^3);$ $\text{pH} = 7$	total (COT). A eficiência da remoção de cor aumenta com o aumento da dose de ozono. O pH influencia a eficiência da descolorização, dependendo da capacidade tampão da solução. A presença de sais na solução ácida de tinta diminui a eficiência de descolorização, mas aumenta um pouco a remoção de COT. Quando as tintas continham enxofre, só se obtiveram eficiências de remoção de cor inferiores a 50%.	
Mistura de pesticidas; α -metilfenilglicina (MPG)	Reator de ozonólise: um gerador de ozono, um analisador de ozono, um cilindro de oxigénio, uma coluna de contacto e um destruidor de ozono.	$Q_{O_3} = 20 \text{ g/h}$ $C_{O_3} = 11,7 \text{ \% w/w}$ Potência do gerador de ozono = 55 W $Q_{O_3} = 200 \text{ L/h}$	Mistura de pesticidas: ozonólise bastante lenta; difícil remoção completa de COT; orgânicos clorados difíceis de remover; gasta uma grande quantidade de ozono no processo, pois este tem uma baixa transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. MPG: ozonólise necessita de um tempo longo, mas a cinética é rápida; objetivo final de gerar soluções intermediárias que podem ser alvo de tratamento biológico.	Maldonado <i>et al</i> (2006)
Tintas	Reator contínuo perfeitamente agitado.	Caudal de ar = 140 L/h Temperatura = 25°C $\text{pH} = 7$ Concentração inicial de corante = 100, 250, 500 e 1000 mg/L	Ozonólise capaz de converter rapidamente moléculas de corantes em intermediários biodegradáveis em tempos de 120 minutos, com uma razão ótima de CBO_5/CQO . Os picos da razão CBO_5/CQO	Gökçen <i>et al</i> (2005)

			encontrados são numa gama de 0,028-0,35 para concentrações iniciais numa gama de 1000-100 mg/L, respetivamente.	
Efluente de fábrica de fermentação de melação de beterraba	Reator contínuo perfeitamente agitado. Capacidade total do reator de 2,5 L.	T = 25°C pH = 8,7 <i>Ozonólise contínua simples:</i> Caudal de ozono = 1,7 g O ₃ /h e 4,2 g O ₃ /h Pressão do ozono = 0,4 kPa e 1,0 kPa, respetivamente. Caudal de líquido = 1,3 L/h Tempo de residência = 45 min <i>Ozonólise contínua com ozono/peróxido de hidrogénio:</i> Razão H ₂ O ₂ /O ₃ = 0,4 e 1,4 mol Caudal de ozono = 1,7 g O ₃ /h [H ₂ O ₂] = 0,0375 mol/L Tempo de residência = 45 min	Ozonólise simples ou combinada com outros processos é bastante eficiente a remover a cor de efluentes de melação, mas menos eficiente a remover a material orgânica. Com um tempo de residência de 45 min e um caudal de ozono de 1,7 g/h conseguem-se eficiências de remoção de: 80% de cor, 14% de CQO, 2 5% de COT. Na combinação de ozono com peróxido de hidrogénio a uma razão de 1,4 mol conseguem-se obter remoções de: 83% de cor, 20 % de CQO, e 12% de COT.	Peña et al (2007)
Efluente urbano	Coluna simples ou dupla.	Caudal de efluente de 0,15 ou 0,30 L/min. O caudal de ozono é de 0,39 NL/min, e a sua concentração é de 1-6 g Nm ⁻³ .	Com uma eficiencia de 90-100% de ozono, diminui-se o poluente numa gama de 67-98%. Obtêm-se melhores resultados quando são usadas as duas colunas em série.	Rodríguez et al, 2012
Efluente de lagares de azeite	Digestor contínuo anaeróbio de laboratório: tanque de vidro com 5 L, com uma entrada no topo para a matéria-prima, e uma saída para o bio-gás.	Caudal de efluente de 90 mL/d. Temperatura = 35 °C. Caudal de ozono = 40 L/h.	Efluentes de lagares de azeite podem ser tratados através de reatores anaeróbios, com uma remoção de CQO de 81%. O pós-tratamento com ozono reduz o conteúdo fenólico total, e também o CQO e os compostos aromáticos.	Heredia e Garcia, 2005

Corantes	Colunas cilíndricas isoladas, com 2,5 cm de diâmetro e 30 cm de altura. O líquido é mantido a uma altura de 15 cm.	<u>Ozonólise:</u> Temperatura ambiente. Caudal de líquido: 10 cm ³ /min. Tempo de residência: 7,36 min. Concentração inicial dos corantes: 50 mg/L. Caudal de gás: 10 Nm ³ /min. Concentração inicial de ozono: 50 g/Nm ³ . pH: 7. <u>Adsorção em carvão ativado:</u> Massa de carvão ativado: 20 g. Caudal de líquido: 5 cm ³ /min. Tempo de residência: 8,16 min. Concentração inicial dos corantes: 50 mg/L. Caudal de gás: 10 Nm ³ /min. pH: 7.	Ozonólise consegue eficiências elevadas na remoção de cor, mas mais baixas na remoção de COT. Adsorção é eficiente na remoção de cor, mas, devido à absorção de contaminantes na superfície do carvão ativado, a eficiência diminui durante a operação. A combinação de ozonólise com carvão ativado melhora a remoção de cor da solução, bem como a mineralização da matéria orgânica.	Soares et al, 2007
----------	--	--	---	--------------------

A ultrafiltração é também uma tecnologia alvo de diversos estudos pela comunidade científica. É bastante aplicada no tratamento de águas residuais devido à facilidade do processo e aos seus custos, bem como outras características já explicitadas anteriormente. Uma parte dos artigos publicados utiliza os efluentes provenientes de lagares de azeite como case-study, estando na Tabela 3 o sumário de alguns desses artigos.

Tabela 3: Estado da arte de efluentes de lagares de azeite tratados através de Ultrafiltração.

Condições de Operação	Notas Importantes	Referência
<p>Efluente inicialmente filtrado. Sistema contínuo. Estudada a influência da pressão transmembranar (1, 2, 3 e 4 bar) com diferentes caudais de entrada: 200, 150 e 100 L/h. Numa das membranas foi utilizado o efluente de lagares de azeite a um pH de 2 e na outra membrana o efluente tinha um p de 6.</p>	<p>Melhor fluxo de permeado obtido com $Q_f = 200$ L/h; TMP = 4 bar. Melhor remoção de CQO obtida com $Q_f = 100$ L/h e TMP = 1 bar.</p>	Akdemir <i>et al</i> (2009)
<p>Temperatura ambiente. Agitação a 500 rpm. $\Delta P = 2; 2,5; 3; 3,5$ e 4 bar CMC 10</p>	<p>Este método reduz significativamente a cor e o CQO. Condições ótimas: 4 bar como pressão transmembranar, 10 CMC como concentração do surfactante aniônico a um pH de 2.</p>	El-Abbassi <i>et al</i> (2011)
<p>Efluente inicialmente centrifugado a 4000 rpm durante 10 min. $T = 30^\circ\text{C}$ $\Delta P = 0,5 - 3$ bar</p>	<p>Centrifugação + UF remove cerca de 90% de CQO.</p>	Turano <i>et al</i> (2002)
<p>Sistema contínuo.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Caudal de entrada de 100 L/h a 1 bar. • Caudal de entrada de 200 L/h a 3 bar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de CQO de 89,5%. • Fluxo de permeado de 34,4 L/(m².h) 	Akdemir <i>et al</i> (2008)
<p>Condições ótimas: pH entre 4,5 e 6,5 e uma densidade de corrente de 93,3 A/m²</p>	<p>Remoções de CQO na ordem dos 96%.</p>	Yahiaoui <i>et al</i> (2011)

4. Procedimentos experimentais

Neste capítulo serão apresentadas todas as metodologias referentes à ozonólise contínua e ultrafiltração, bem como os procedimentos utilizados para classificar os efluentes antes e depois do tratamento.

4.1. Ozonólise Contínua

Foi utilizada ozonólise simples em modo contínuo. O reator consistia numa coluna de borbulhamento com um volume de 85 mL. No entanto, foram acrescentadas pequenas esferas de vidro inertes que conferiram a uma porosidade do leito de 0,47, que diminuiram o volume útil do reator para 40,3 mL. O esquema representativo deste processo é mostrado na Figura 1.

Neste sistema é usado ozono produzido *in situ*. Para isso é utilizado um gerador de ozono (802N, BMT) alimentado por oxigénio puro a 99,99%, fornecido pela empresa Praxair. Existe também um medidor de ozono (BMT 963 vent, BMT) que mede a concentração de ozono produzida pelo gerador, e, obviamente, essa mesma concentração é a que entra no reator. Um sistema de válvulas permite mudar o fluxo de alimentação ao medidor e determinar a quantidade de ozono à saída do sistema reacional.

Inicialmente, os ensaios foram realizados com um efluente simulado de ácidos fenólicos. Posteriormente, quando se pretendia interligar a ozonólise com a ultrafiltração, utilizou-se um efluente real de lagares de azeite.

Foi estudado o comportamento do sistema com a variação do caudal de líquido, caudal de gás, concentração de gás e pH do efluente.

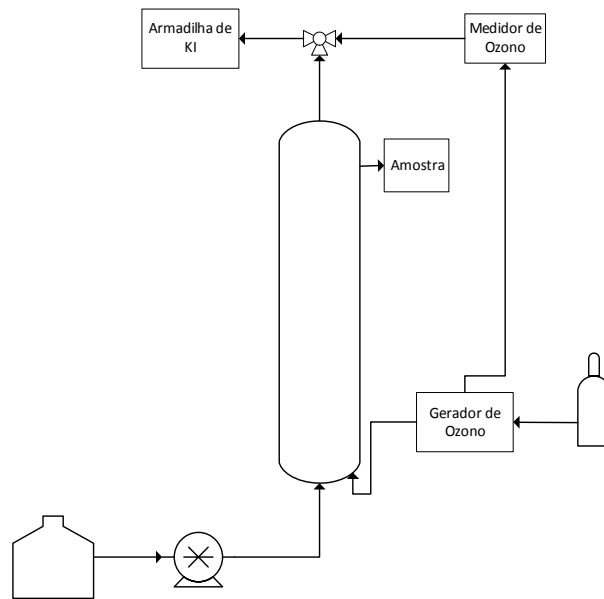


Figura 1: Esquema experimental de ozonólise contínua.

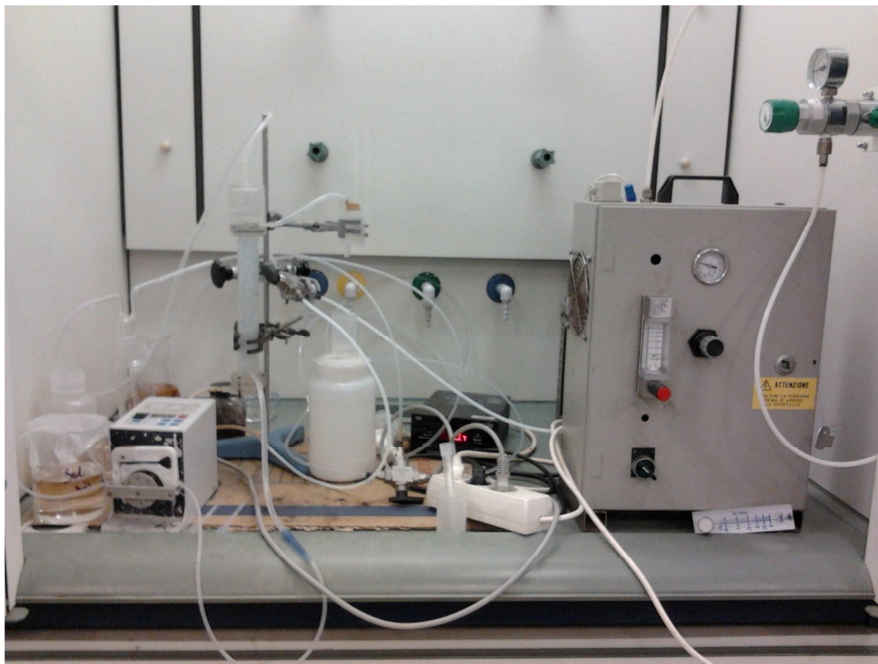


Figura 2: Instalação real de ozonólise.

4.2. Ultrafiltração

A unidade de ultrafiltração aplicada para o tratamento é uma AMICON modelo 8200 da *Millipore*, com uma capacidade máxima de 200 mL. É utilizado azoto na

instalação, para que assim se consiga manipular a pressão. Esta instalação é mostrada na Figura 3.

A primeira etapa foi a caracterização da membrana. Para isso, o fluido utilizado foi água destilada. Foram aplicadas pressões de 0,5 bar, 1 bar, 1,5 bar e 2 bar. Assim se consegue determinar a resistência hidrodinâmica da membrana.

Em relação aos ensaios realizados com efluente real de lagares de azeite, foi testada a resposta do sistema a uma variação de pressão (0,5 bar, 1 bar e 2 bar), e a uma variação de pH (3, 5 e 9). Após cada ensaio, foi determinado o *fouling*, utilizando água destilada. No final, foi feita a limpeza da membrana através de *backwash*.

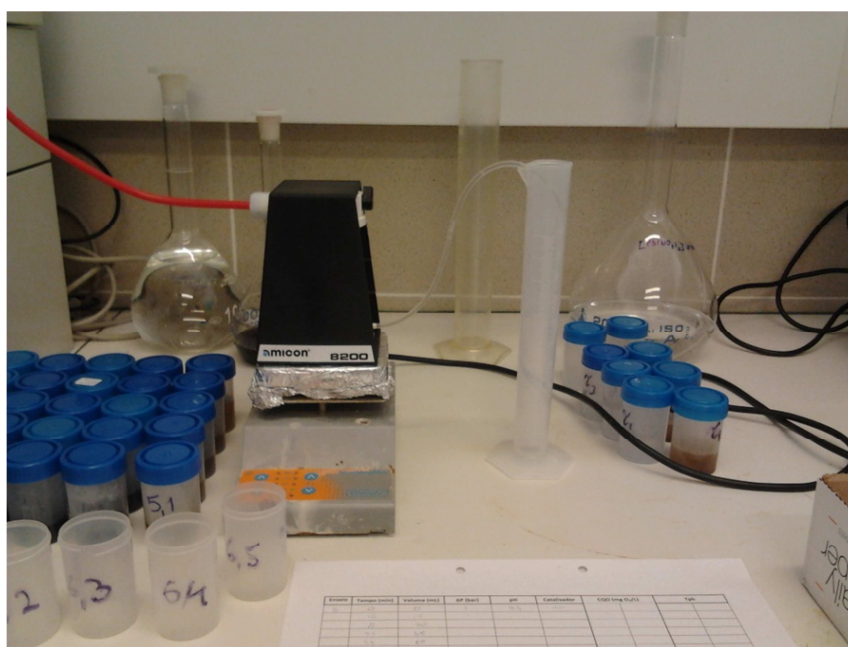


Figura 3: Instalação do processo de ultrafiltração.

4.3. Técnicas Analíticas

4.3.1. Conteúdo Fenólico Total (TPh)

O conteúdo fenólico total é determinado através do método de *Folin-Ciocalteu*. Este método consiste na mistura 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. Esta solução é introduzida numa cuvete. 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 equivalente de ácido gálico.

4.3.2. Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio é utilizada para medir a quantidade necessária de oxigénio para degradar toda a matéria orgânica presente na amostra do efluente. Aqui, a matéria orgânica é degradada através de um forte oxidante químico - o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido (H_2SO_4), na presença de um catalisador (Ag_2SO_4). A mistura é colocada num termoreator (*WTW CR3000*) durante duas horas a uma temperatura de 105 °C. Após isso, é medida a absorvância da mistura num fotómetro (*WTW MP M3000*). É obtido diretamente o valor da CQO, expresso em mg O_2/L .

4.3.3 Carência Bioquímica de Oxigénio

A carência bioquímica de oxigénio é também um parâmetro que traduz a quantidade de oxigénio necessária para degradar toda a matéria orgânica. Porém, neste caso, a matéria orgânica vai ser degradada através de microrganismos. Aqui, fala-se de CBO_5 , pois é referente à quantidade de matéria orgânica consumida ao fim de 5 dias, expressa em mg O_2/L . Para a determinação deste parâmetro, é necessário que a amostra do efluente a estudar se encontre com um pH entre 6,5 e 7,5. Tem de se preparar a água de diluição que é composta por cloreto de ferro, sulfato de magnésio e cloreto de cálcio, saturada com oxigénio. É necessária também a preparação do inóculo que é composto por terra de jardim dissolvida em água destilada, sendo esta a fonte de microrganismos da solução. É medida a quantidade de oxigénio presente nas amostras antes e depois da incubação a 20 °C durante 5 dias. Para este ensaio é também preparada uma solução a que se chama branco, onde a única diferença é que em vez de se colocar o efluente a estudar, coloca-se água destilada. Para esta medição é usado o aparelho *WTW INOLab 740*. A carência bioquímica de oxigénio é determinada através da equação (12).

$$CBO_5 = \frac{([O_2]_i - [O_2]_f) - ([O_2]_{bi} - [O_2]_{bf})}{\frac{V_{amostra}}{V_{total}}} \quad (12)$$

onde $[O_2]_i$ e $[O_2]_f$ são, respetivamente, a concentração inicial e final de oxigénio dissolvido na amostra, e $[O_2]_{bi}$ e $[O_2]_{bf}$ são as concentrações respeitantes ao branco, em unidades de mg O₂/L. $V_{amostra}$ é o volume de cada amostra que é introduzido na solução, o qual pode diferir conforme a gama de valores de CBO em que se encontra o efluente, e V_{total} é o volume total presente no frasco.

4.3.4. pH

O pH é medido utilizando o medidor *Crison micropH 2002*.

4.3.5. Sólidos Dissolvidos

Para a determinação dos sólidos dissolvidos, coloca-se uma amostra de volume conhecido em cada cadinho, pesando-se em seguida. Posteriormente são colocados os cadinhos a 105 °C durante aproximadamente 30 min, até a massa restante nos cadinhos ser constante. Pesa-se novamente. A restante massa presente nos cadinhos é seguidamente exposta a uma temperatura de 550 °C, onde toda a matéria orgânica volatiliza. Pesa-se novamente. Por diferença da massa inicial com a massa final, consegue-se determinar os sólidos dissolvidos.

4.3.6. Remoção de Cor

Foram colocadas as amostras em análise numa cuvete, onde se mediu a sua absorvância numa gama de 400 a 900 nm. Utilizou-se o espectrofotómetro *T60 PG instruments*.

4.3.7. Eco-Toxicidade

Tendo em vista o conhecimento da eco-toxicidade do efluente, fez-se um teste de bioluminescência. Neste teste são usadas bactérias luminescentes *Vibrio fischeri*, em

que inicialmente é medida a luminescência destas bactérias, e posteriormente é medida essa mesma luminescência após 15 minutos de contacto com o efluente em estudo a 15 °C, com várias diluições de efluente. Para isso, usa-se o aparelho LUMISTox (Dr. Lange, Germany). Assim, é então fornecida a informação da concentração necessária para inibir 20% ou 50% dos organismos marinhos, representada pelo indicador EC₂₀ e EC₅₀, respetivamente.

4.3.8. Biodegradabilidade

A biodegradabilidade é calculada usando a expressão (13), sendo que se considera que o efluente é biodegradável se apresentar um valor superior a 0,4 (Martins *et al*, 2011).

$$Biodegradabilidade = \frac{CBO_5}{CQO} \quad (13)$$

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão caracterizados os efluentes estudados, bem como a sua preparação. Também serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através da aplicação da ozonólise contínua e da ultrafiltração.

5.1. Caracterização do efluente simulado e do efluente real

Foi estudado um efluente simulado de lagares de azeite, composto por seis ácidos fenólicos: ácido protocateúico, siríngico, 4-hidroxibenzóico, verátrico, 3,4,5-trimetoxibenzóico e vanílico. Para a preparação deste efluente, foi usada uma concentração de 100 mg/L de cada ácido fenólico.

Para além do efluente simulado, foi também utilizado uma água residual real de lagares de azeite, proveniente de uma indústria de Espanha. Antes da utilização do mesmo, foi feita uma filtração para que os sólidos suspensos fossem removidos. Na tabela 4 resumem-se as principais características das duas águas residuais.

Tabela 4: Caracterização dos efluentes real e simulado.

<i>Características</i>	<i>Efluente Simulado</i>	<i>Efluente Real</i>
TPh (ppm)	361 ± 4	234 ± 21
CQO (mg O₂/L)	1185 ± 7	2575 ± 35
CBO₅/CQO	0,3	0,45
pH	3	5
EC		

Um dos pontos em que é notável a diferença dos dois efluentes é no seu pH. O efluente real apresenta um pH de 5, enquanto o efluente simulado tem um pH de 3. Esta diferença deve-se ao facto do efluente simulado ser apenas constituído pelos ácidos fenólicos mais comuns num efluente de lagares de azeite, e não ser constituído por todos os compostos de um efluente real.

É possível notar, pela Tabela 4, que o efluente real tem uma menor concentração de ácidos fenólicos (234 ppm), comparando com o efluente simulado (361 ppm). Como já foi referido, esta divergência ocorre devido ao efluente simulado só apresentar os principais ácidos fenólicos (presentes num efluente real de lagares de azeite) na sua constituição, sendo estes os compostos principais pela toxicidade deste tipo de efluentes, bem como a sua característica refratária.

O efluente real também apresenta uma maior quantidade de matéria orgânica, traduzida nos parâmetros de CQO.

Em relação à biodegradabilidade dos efluentes, o efluente real é biodegradável (valor superior a 0,4), enquanto que o efluente simulado já não o é. No entanto a alta toxicidade dos poluentes patente nos baixos valores de EC com certeza minimizarão a eficiência do sistema biológico, pelo que a aplicação de processos avançados de oxidação e separação parece ser relevante.

5.2. Ozonólise Contínua

Para a realização dos ensaios de ozonólise simples contínua foi utilizado o efluente simulado. Foi estudado o comportamento do sistema para uma variação de pH do efluente inicial, bem como o caudal de líquido introduzido no sistema, o caudal de gás e a concentração de gás.

5.2.1. Efeito do pH

O pH é um dos parâmetros importantes na ozonólise. A ozonólise pode ocorrer por duas vias: por reação direta ou através da reação de radicais. O pH influencia a via que irá ocorrer. Neste caso, quando o pH toma valores superiores, a reação radicalar é favorecida.

Para avaliar a resposta do sistema a uma variação de pH inicial do efluente, foram realizados ensaios com valores de pH de 3, 7 e 10. Foi utilizado efluente simulado, pelo que pH = 3 é o seu pH natural. O caudal inicial de gás, o caudal inicial de líquido e a concentração de ozono correspondem a 100 mL/min, 1 mL/min e 15

gO_3/m^3 , respetivamente. Na Figura 4 e 5 são apresentadas as remoções de compostos fenólicos e de matéria orgânica aquando da aplicação destas condições de operação.

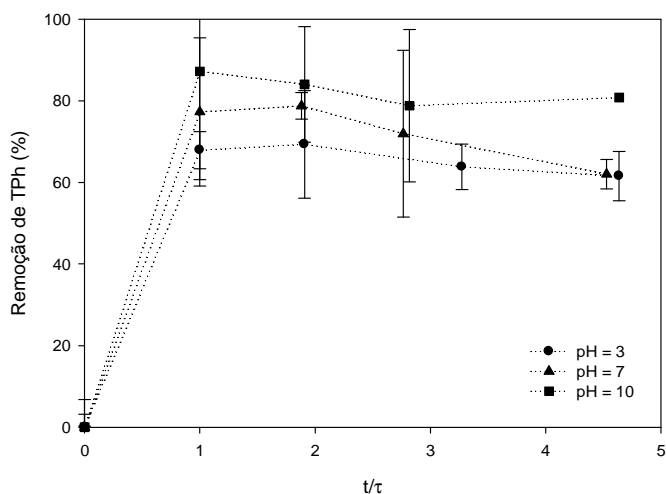


Figura 4: Influência da variação de pH na remoção de TPh.

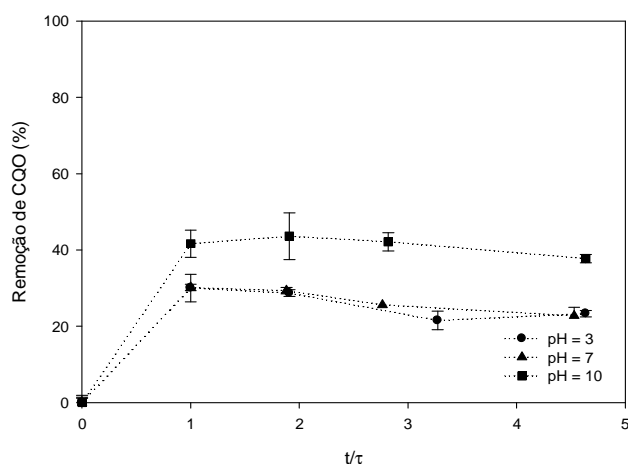


Figura 5: Influência da variação de pH na remoção de CQO.

Através da observação das figuras 4 e 5, é notável que a partir do primeiro tempo de passagem o sistema entra em estado estacionário. Com valores de pH alcalinos, a remoção (tanto de conteúdo fenólico total como de carência química de oxigénio) é superior. Para o ensaio com pH de 3, a oxidação ocorre por reação direta, pelo que o ozono molecular é o único responsável pela oxidação dos compostos. No entanto o ozono só consegue oxidar compostos com elevada densidade eletrónica, o que vai fazer com que haja a formação de compostos intermediários que não são tão facilmente oxidados. Nos ensaios com o pH de 3 e 7 não existe grande variação,

principalmente na remoção de CQO, pois com pH 7 provavelmente está a haver uma competição entre as duas vias, pois ambos os mecanismos são possíveis. Com um pH de 10, um pH alcalino, a via reacional é através da reação radicalar, onde são formados radicais hidroxilo que têm uma grande capacidade oxidação, tornando a remoção, quer de TPh quer de CQO, muito mais eficiente.

É sempre mais eficiente a remoção de TPh do que de CQO, pois o ozono consegue atacar os anéis benzénicos dos ácidos fenólicos, quebrando-os em moléculas mais pequenas. Porém, estas moléculas ainda vão contribuir para a CQO do efluente, mas como já não são compostos fenólicos, já não contribuem para o TPh. Este fenómeno é observado em todos os ensaios realizados.

Portanto, o pH mais favorável é o que for mais alcalino, neste caso 10. Assim, consegue-se uma remoção de TPh de 80% e uma remoção de CQO de 38%.

Na Figura 6 é apresentada a biodegradabilidade do efluente antes e após o tratamento.

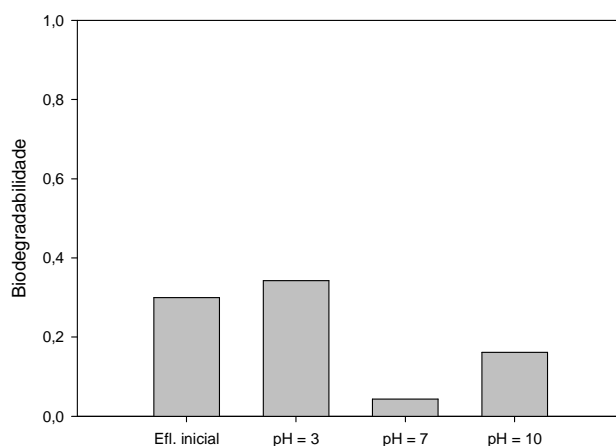


Figura 6: Biodegradabilidade consoante o pH.

Conforme a Figura 6, em qualquer dos casos o efluente resultante não é considerado biodegradável, visto todos os valores serem inferiores a 0,4. No entanto, aquando a aplicação de um pH de 3, o efluente fica mais próximo de ser biodegradável, verificando-se um aumento da razão de CBO_5/CQO de 0,3 até 0,35.

5.2.2. Efeito do caudal de gás

Para estudar o comportamento do sistema com a variação do caudal de entrada de gás, foram usados caudais de 50 e 100 mL/min. Foi usado um caudal de entrada de líquido de 1 mL/min, uma concentração de gás de 15 g O₃/L e um pH de 3. São apresentados nas Figuras 7 e 8 os resultados referentes à remoção de TPh e CQO, respetivamente. Na Figura 9 está representada a biodegradabilidade do efluente, consoante o caudal de ozono utilizado.

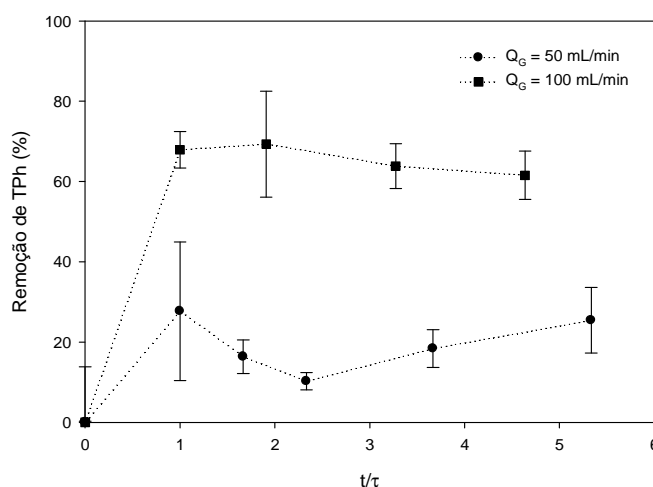


Figura 7: Influência da variação do caudal de gás na variação de TPh.

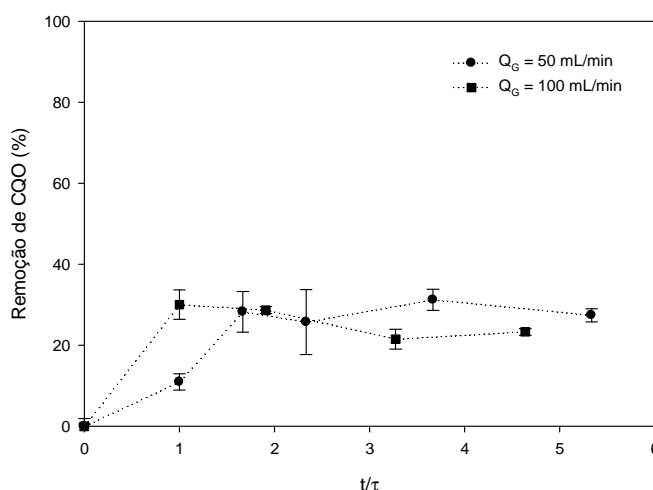


Figura 8: Influência da variação do caudal de gás na variação de CQO.

Com o aumento do caudal de entrada do gás, aumenta-se a turbulência dentro da coluna, o que favorece a transferência de massa do gás para o líquido. Pela Figura 7, é

visível que o aumento do caudal de ozono leva a uma maior eficiência de remoção dos compostos fenólicos, conseguindo-se uma remoção de aproximadamente 60% quando se aplicam 100 mL/min, quando comparado com os 20% obtidos com 50 mL/min.. No entanto, no que toca à remoção de CQO, este comportamento não é notado (Figura 8). Verifica-se, até, que com ambos os caudais, a remoção é muito similar, rondando os 20%. Isto pode ser explicado pelo facto do ozono quebrar os compostos fenólicos, dando origem a compostos intermediários que irão contribuir para a matéria orgânica presente no efluente final.

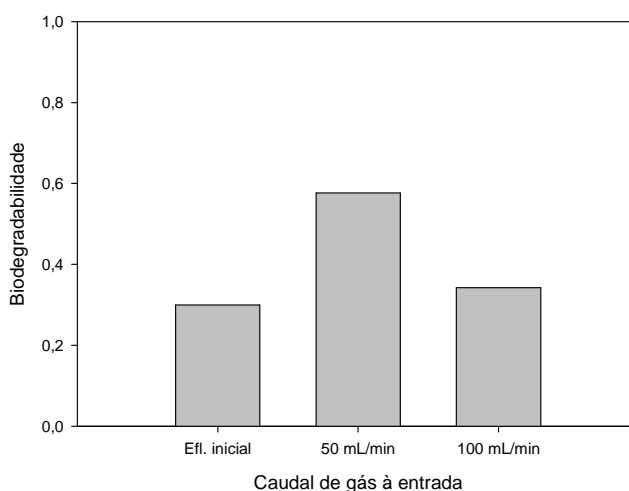


Figura 9: Biodegradabilidade consoante o caudal de gás de entrada.

Em relação à biodegradabilidade, quando é usado um caudal de 50 mL/min o efluente torna-se biodegradável, não se verificando isso com a utilização de um caudal superior. Estes resultados são apresentados na Figura 9.

5.2.3. Efeito do caudal de líquido

A variação do caudal de entrada de líquido foi também avaliada. Utilizaram-se valores de 0,33 mL/min e 1 mL/min e 10 mL/min. O caudal de gás, a concentração de gás e o pH são mantidos a 100 mL/min, 15 g O₃/m³ e 3, respetivamente. Nas Figuras 10 e 11 estão representadas as eficiências de remoção de TPh e CQO, respetivamente, consoante as condições de operação aplicadas.

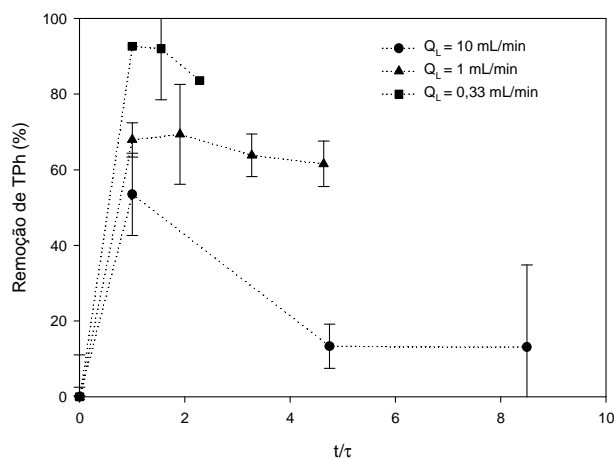


Figura 10: Influência da variação de caudal de entrada de líquido na remoção de TPH.

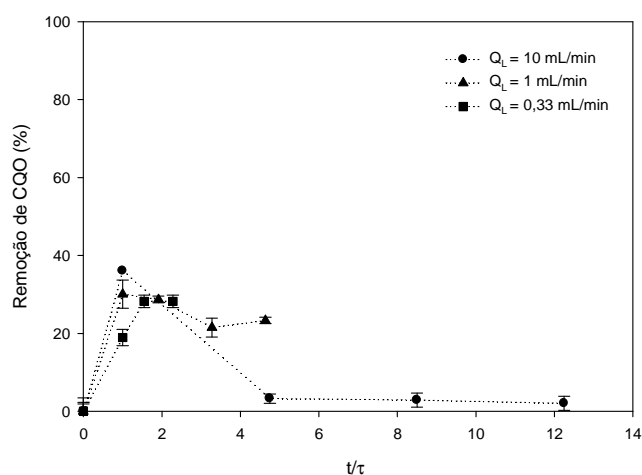


Figura 11: Influência da variação de caudal de entrada de líquido na remoção de CQO.

Conforme a figura 10 e 11, consegue-se atingir o estado estacionário dentro de um ou dois tempos de residência, levando a uma estabilização da remoção tanto de TPH como de CQO.

O ensaio com um valor de caudal de entrada de 10 mL/min foi o ensaio que teve o menor tempo de passagem. Por este motivo, pode não ter havido tempo suficiente para que o efluente reagisse com o ozono, levando ao pior resultado apresentado. Quando o caudal de entrada é menor, observa-se uma maior remoção de TPH e CQO, ou seja, 84% e 28%, respectivamente, comparativamente com uma remoção de 62% e 23%. Como o caudal de entrada é menor, o tempo de passagem na coluna será maior. Devido

a isto, o efluente está mais tempo retido na coluna, o que faz com que tenha mais tempo para reagir com o ozono, levando a uma maior eficiência do processo.

Na Figura 12 é apresentada a comparação da biodegradabilidade dos efluentes após tratamento com o efluente inicial.

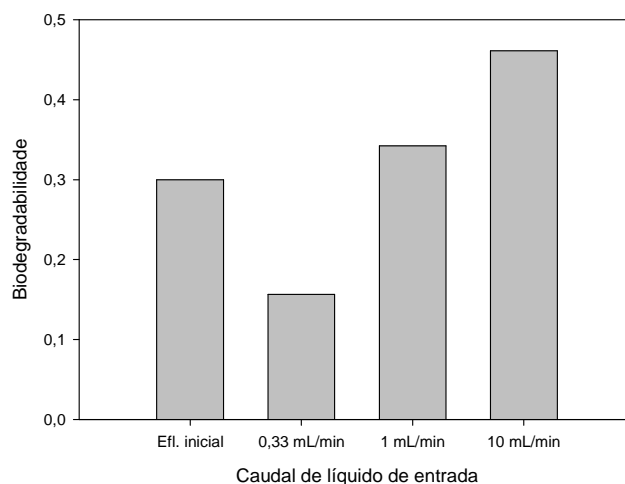


Figura 12: Biodegradabilidade consoante o caudal de entrada de líquido.

Com um caudal inicial de 10 mL/min consegue-se obter no final um efluente biodegradável (Figura 12). No entanto este caudal não leva a resultados satisfatórios nos parâmetros anteriormente estudados, pelo que não se pode considerar um caudal ótimo. Com o aumento deste caudal verifica-se uma maior biodegradabilidade, pois quando são aplicados caudais menores é verificada uma maior degradação dos compostos (como foi visto anteriormente), sendo por isso formados novos compostos intermediários que irão causar uma menor biodegradabilidade do efluente resultante.

5.2.4. Efeito da concentração de gás

Para a variação da concentração de gás à entrada do sistema, foram usadas concentrações de 10, 15, 20 e 49 g O₃/m³. O caudal de entrada de líquido foi 1 mL/min, o caudal de gás foi 100 mL/min e um pH de 3.

O comportamento do sistema com estas variações nas condições de operação em relação à remoção de TPh e CQO é representado nas Figuras 13 e 14, respetivamente

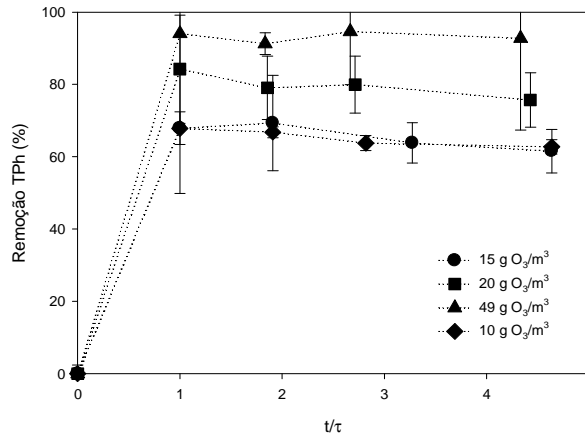


Figura 13: Influência da variação de concentração de gás na remoção de TPh.

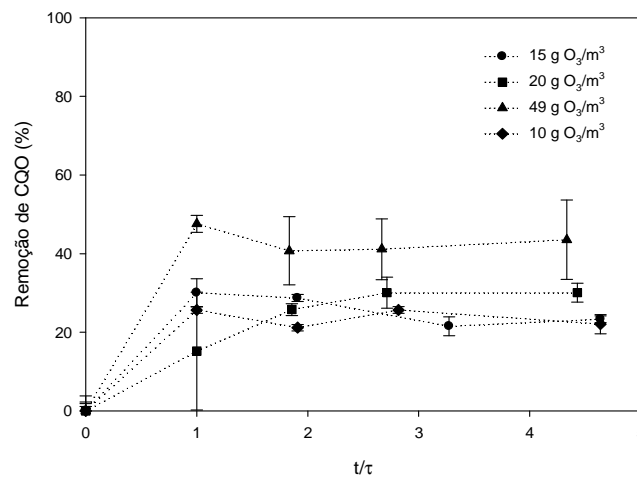


Figura 14: Influência da variação de concentração de gás na remoção de CQO.

É expectável que com o aumento da concentração de ozonose consiga uma maior eficiência no processo, pois existe a quantidade suficiente para oxidar os compostos, sendo expectável existir um limite acima do qual o ozono já não será mais consumido por haver uma saturação do mesmo. No entanto o aumento dessa mesma concentração não leva só ao aumento da eficiência, mas também ao aumento dos custos do processo, uma vez que o ozonizador vai requerer uma maior potência elétrica.

Com a maior concentração usada ($49 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) consegue-se de facto a maior eficiência, tanto na remoção de TPh como na remoção de CQO, chegando mesmo a uma remoção superior a 90 % no que toca aos ácidos fenólicos. Não há uma grande diferença nos resultados obtidos com as concentrações de 10 e 15 $\text{g O}_3/\text{m}^3$ (figuras 13 e 14).

A decisão da concentração ótima do gás tem de ser bem ponderada, pois leva ao aumento dos custos de tratamento. Tem de se arranjar um compromisso entre os custos do e a eficiência do processo.

É apresentada na Figura 15 a biodegradabilidade do efluente antes e após o tratamento.

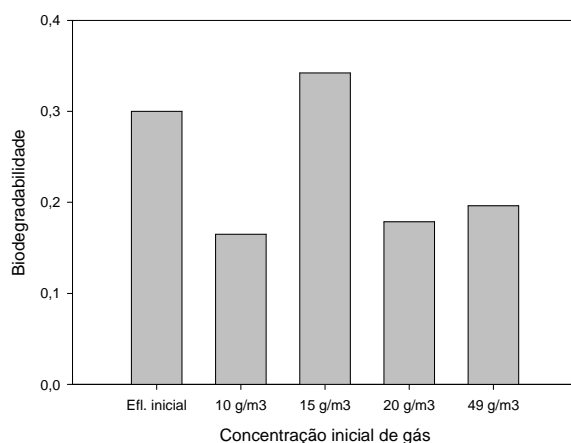


Figura 15: Biodegradabilidade consoante a concentração inicial de gás.

De todas as concentrações utilizadas, o efluente final nunca passa a ser biodegradável, conforme é observado na Figura 15.

5.3. Ultrafiltração

No processo de ultrafiltração foi estudado o comportamento do sistema à variação de pressão e pH. Inicialmente tentou-se utilizar o efluente simulado utilizado na unidade de ozonólise, mas como não houve modificações significativas no efluente antes e depois do processo, procedeu-se à aplicação de um efluente real, conseguindo-se assim melhores resultados.

5.3.1. Caracterização da membrana

Durante o processo de ultrafiltração foi usada uma membrana de celulose regenerada, cujas propriedades estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Características da membrana de ultrafiltração.

Nome	<i>Ultracel</i>
Aplicações	Purificação de proteínas
Química	Celulose regenerada
Tipo de filtração	Ultrafiltração
NMWL (kDa)	10
Diâmetro do filtro (mm)	63.5
Área de filtração, cm²	28.7

Para determinar a resistência hidrodinâmica da membrana, foram feitos vários ensaios a diferentes pressões com a utilização de água destilada. Obtiveram-se dados do volume de permeado em função do tempo, como mostra a figura 16.

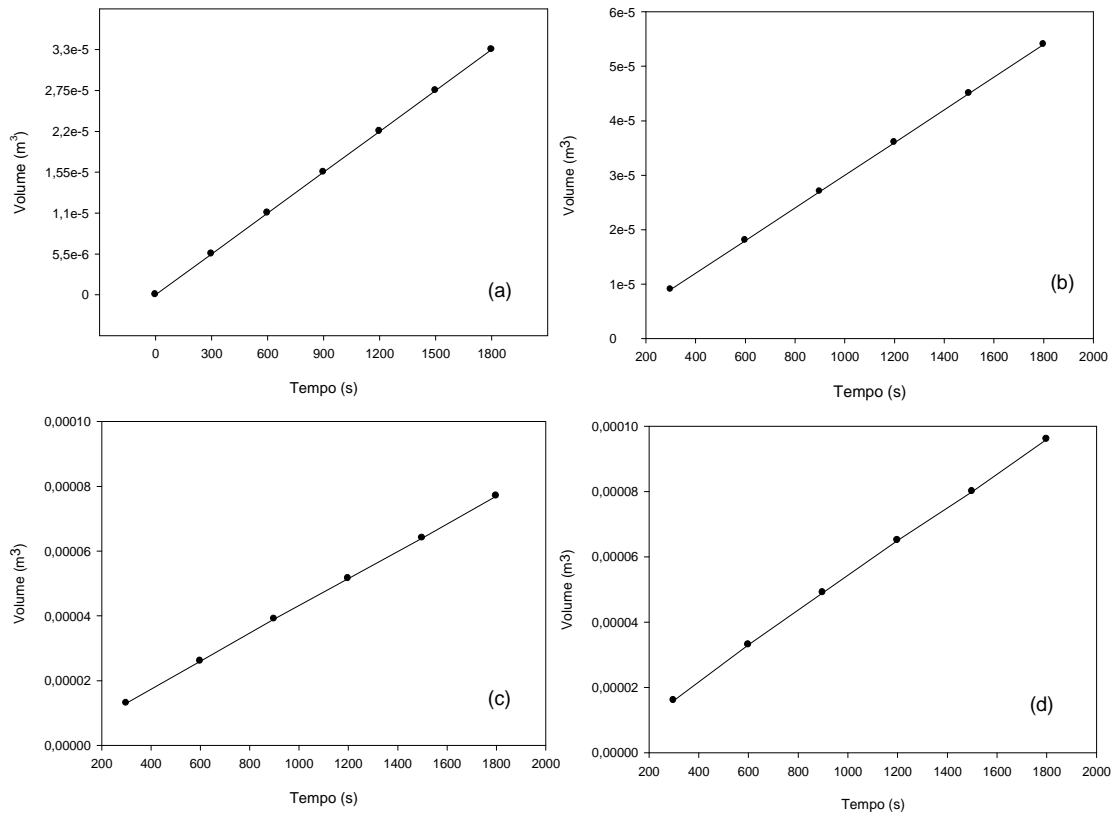


Figura 16: Volume em função do tempo para diferentes pressões: (a) 0,5 bar; (b) 1 bar; (c) 1,5 bar; (d) 2 bar.

A partir dos dados recolhidos pelos ensaios a várias pressões, determinou-se o fluxo de permeado, representado na Figura 17.

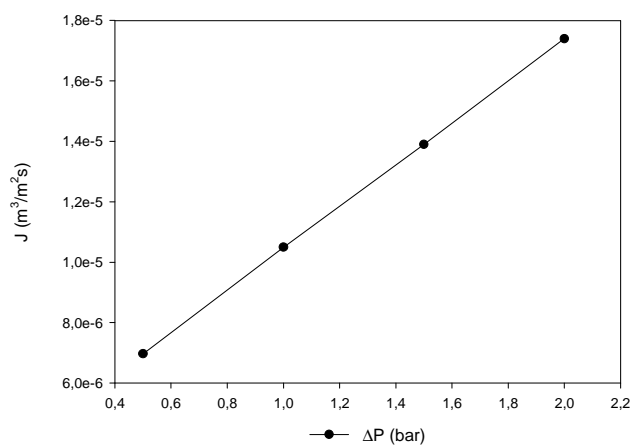


Figura 17: Fluxo em função da variação de pressão.

Na figura 17 observa-se um comportamento linear do fluxo de permeado em função da variação de pressão. Aplicando uma regressão linear a essa mesma reta, obtém-se a seguinte expressão:

$$J = 7 \times 10^{-6}x + 4 \times 10^{-6} \quad (12)$$

A partir da equação de Darcy (1), a resistência hidrodinâmica da membrana é de $1,49 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, considerando a viscosidade da água destilada $9,567 \times 10^{-9} \text{ bar.s}$. Este valor é similar ao publicado por El-Abbassi *et al* (2011), onde é utilizada uma membrana idêntica, em que a sua resistência hidrodinâmica toma o valor de $3,87 \pm 3 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

5.3.2. Efeito da pressão

Para o estudo da variação de pressão neste sistema, foram utilizadas três diferentes valores de pressão: 0,5 bar, 1 bar e 2 bar. Foi utilizado o pH natural do efluente, ou seja $\text{pH} = 5$. No entanto, num primeiro ensaio, utilizou-se um efluente simulado, pelo que o seu pH era de 3. Este primeiro ensaio não conseguiu grande eficiência, pelo que se optou por usar apenas o efluente real, contudo os resultados deste primeiro ensaio são também aqui apresentados (Figuras 18 e 19).

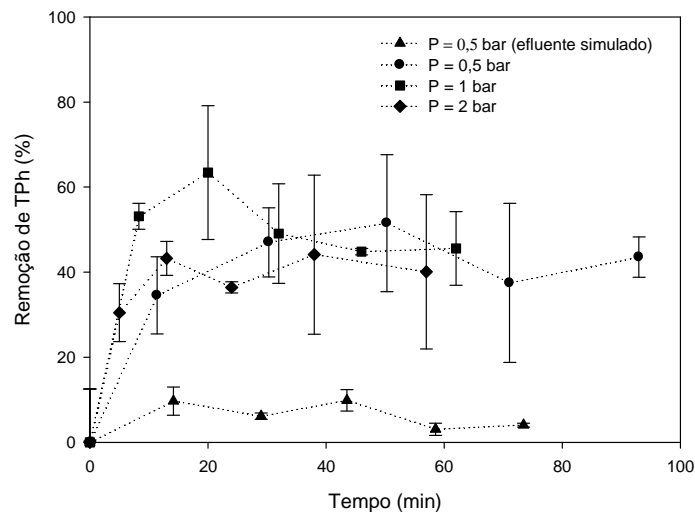


Figura 18: Remoção de TPH ao longo do tempo, com variação da pressão.

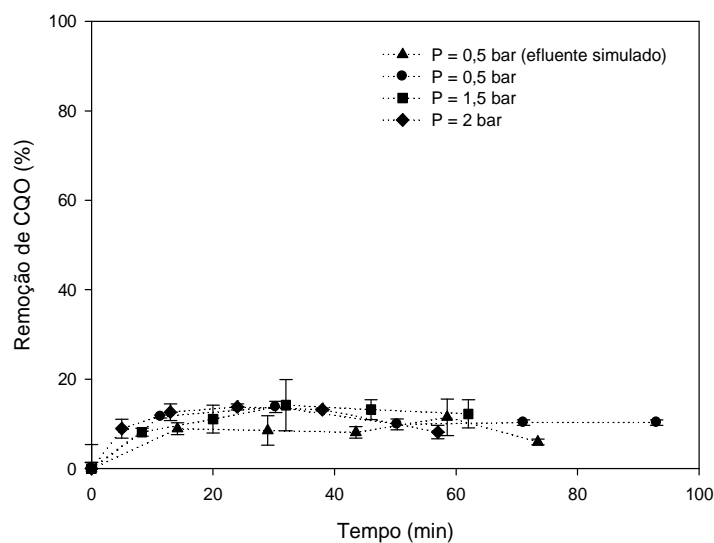


Figura 19: Remoção de CQO ao longo do tempo, com a variação da pressão.

Aquando a mudança de pressão introduzida no sistema, nota-se, pela figura 18, que apesar haver pequenas diferenças, a remoção dos compostos fenólicos ronda sempre os 40%. Quando é aplicada uma pressão de 1 bar, é visível um aumento de remoção (cerca de 64%), voltando posteriormente a baixar essa remoção.

No que toca à remoção de matéria orgânica, é muito difícil eleger o ensaio onde se obtém melhor remoção. Todos os resultados são muito semelhantes, como e mostrado na Figura 19. Como os efluentes de lagares são algo de grande arejamento durante o seu processo de criação, a remoção de CQO é sempre mais ou menos constante quando há variação da pressão no sistema (Akdemir *et al*, 2009).

Para determinar o fluxo de permeado ao longo do tempo, foi primeiro representado o volume de permeado em função do tempo para cada ensaio. Foi depois aplicada uma regressão polinomial de segunda ordem, obtendo-se uma equação do tipo $v = a + bt + ct^2$. Sabendo que definição de fluxo é a que se encontra na expressão (3), conseguiu-se representar o fluxo de permeado de cada ensaio (Figura 20).

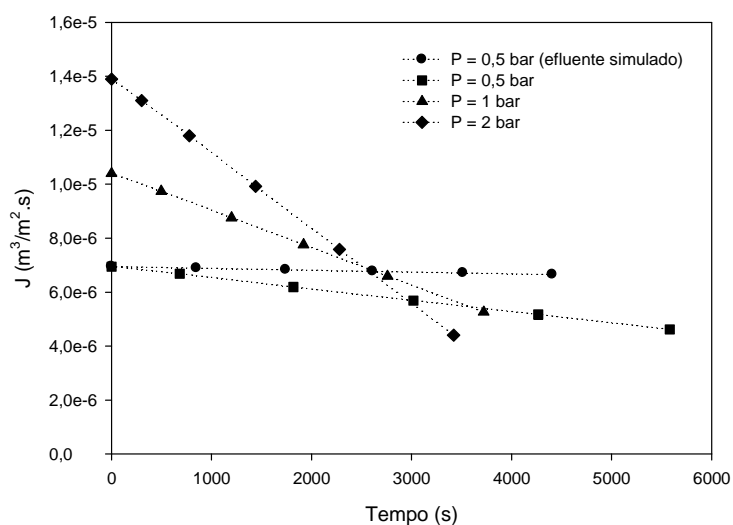


Figura 20: Variação do fluxo de permeado em função do tempo, com a variação de pressão.

Na Figura 20 é apresentado o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de operação. É notável que quando é utilizado o efluente simulado, o fluxo de permeado permanece constante ao longo do tempo. O ensaio onde existe uma maior queda do fluxo de permeado é no ensaio a uma pressão de 2 bar.

Outro parâmetro estudado foi a remoção de sólidos dissolvidos, sendo representada na Figura 21 essa mesma remoção.

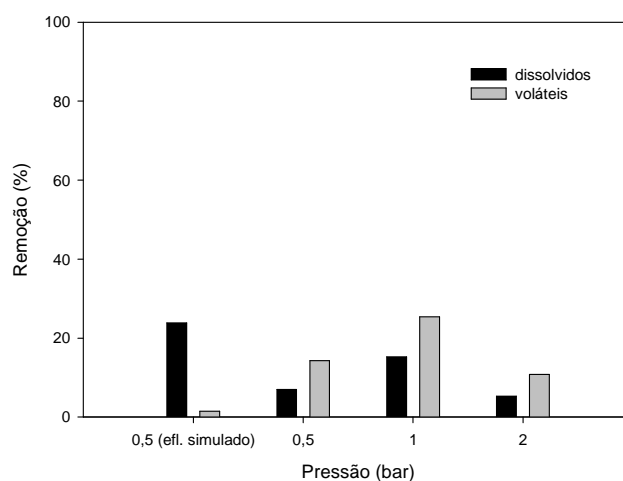


Figura 21: Remoção de sólidos com a variação de pressão.

Em relação à remoção de sólidos, nota-se que onde existe uma maior eficiência de remoção (de sólidos dissolvidos e também voláteis) quando é usada uma pressão de 1 bar (Figura 21). No efluente simulado existe também uma boa remoção de sólidos dissolvidos, no entanto não se considera que este seja o melhor efluente para ensaios de ultrafiltração devido às características apresentadas anteriormente, sendo que inicialmente é também um efluente que não contém muitos sólidos dissolvidos.

5.3.3. Efeito do pH

O estudo do efeito do pH do efluente inicial teve por base a aplicação de três valores de pH: 3, 5 e 9, enquanto a pressão foi mantida a 1 bar. As remoções de TPh e CQO são apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

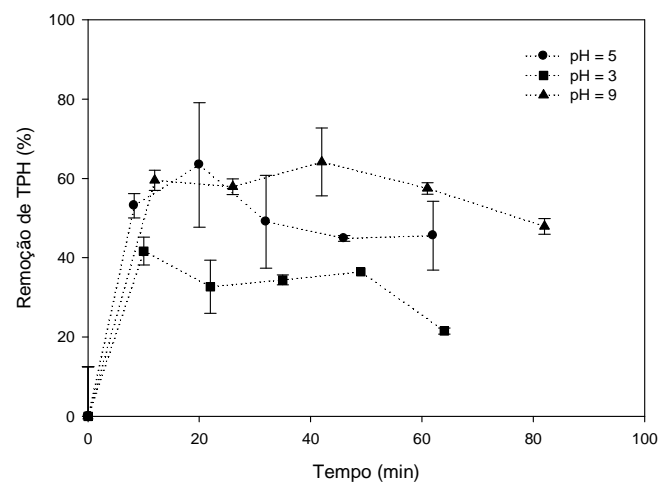


Figura 22: Remoção de TPh ao longo do tempo, com a variação de pH.

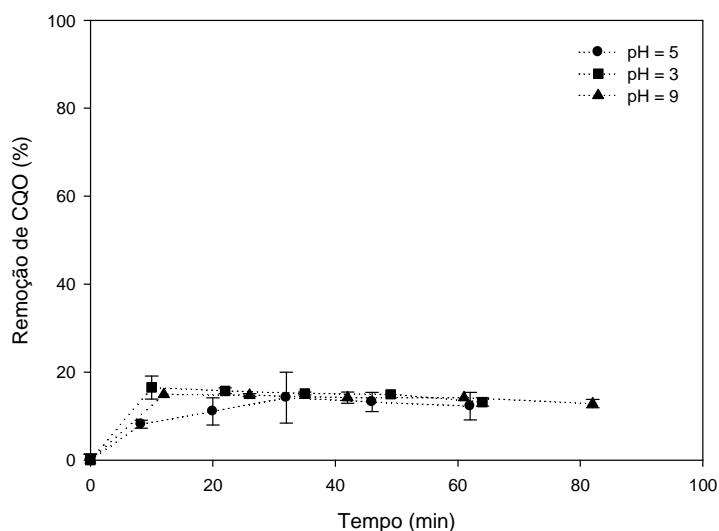


Figura 23: Remoção de CQO ao longo do tempo, com a variação de pH.

Aquando a variação do pH do efluente inicial, novamente não se observam diferenças significativas na eficiência da remoção de CQO, estando à volta dos 15% de remoção (Figura 23).

Porém, no que toca à remoção de TPh, já se consegue perceber que existem diferenças. Esta eficiência aumenta com o aumento do pH do efluente inicial. Este resultado vai de encontro ao esperado, visto os ácidos fenólicos serem ácidos fracos, que quando em contacto com um pH alcalino, dissociam-se facilmente. Daí se notar uma eficiência de cerca de 55% quando é aplicado um pH de 9, contrastando com uma remoção de 20% a um pH de 3 (Figura 22).

O fluxo de permeado em função do tempo, para cada valor de pH aplicado, está representado na Figura 24.

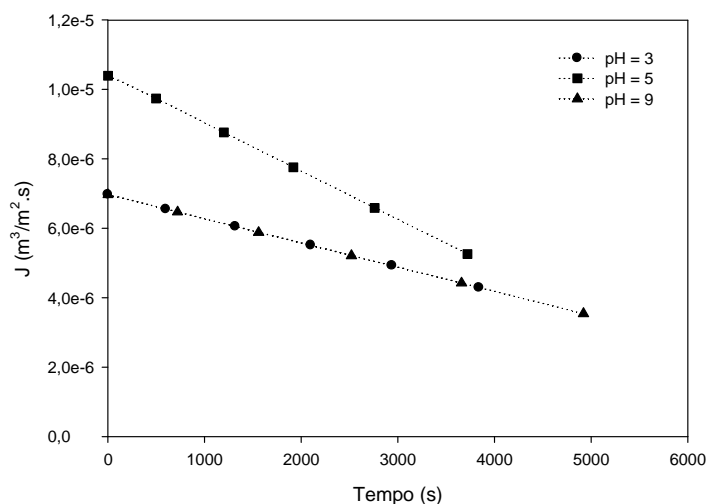


Figura 24: Influência da variação de pH no fluxo de permeado ao longo do tempo.

O fluxo de permeado dos ensaios a pH de 3 e 9 é igual ao longo do tempo (Figura 24), havendo um maior decréscimo quando a aplicação de um pH de 5, o pH natural do efluente.

Na Figura 25 pode-se analisar a remoção de sólidos dissolvidos.

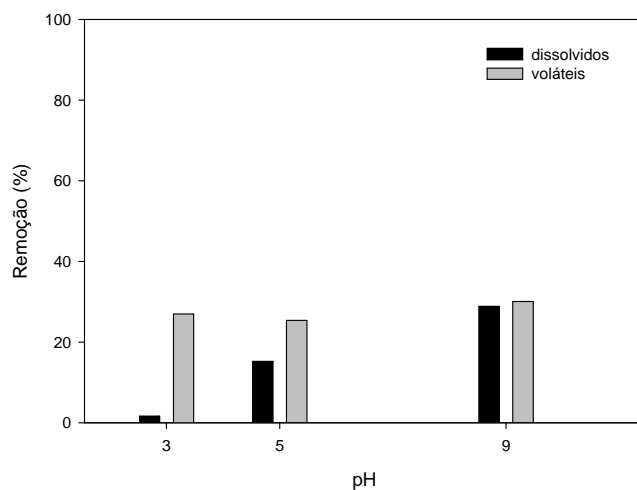


Figura 25: Remoção de sólidos com a variação de pH.

Observando a figura 25, com o aumento do pH o sistema consegue remover uma maior quantidade de sólidos dissolvidos, sendo a remoção dos voláteis praticamente

constante. Com a aplicação de um pH de 9 consegue-se uma remoção de sólidos dissolvidos a rondar os 30%.

5.3.4. *Fouling*

Segundo o que já foi referido, um dos importantes parâmetros da ultrafiltração é o fenómeno de *fouling*. Por isso, fazia todo o sentido este ser determinado.

Aqui foi utilizada a mesma abordagem que se aplicou para determinar a resistência hidrodinâmica da membrana (secção 5.3.1.). A única diferença é que quando estes ensaios de *fouling* eram realizados, já tinha decorrido anteriormente os ensaios com o efluente real, pelo que existiriam partículas acumuladas na membrana, causando o tal fenómeno de *fouling*. Foram aplicadas também as pressões de: 0,5; 1; 1,5 e 2 bar. Foi usada água destilada. Estes testes foram realizados para cada um dos ensaios.

No primeiro ensaio foi usado o efluente simulado, que tem um pH de 3, onde foi aplicada uma pressão de 0,5 bar. Na Figura 26 é apresentado o volume de permeado em função do tempo para as várias pressões aplicadas, para este ensaio.

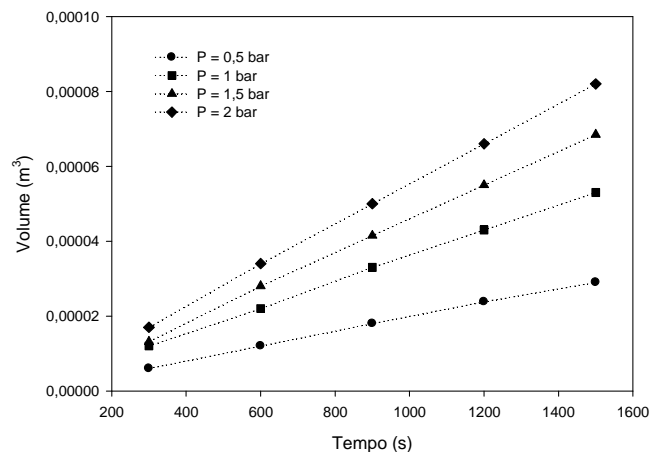


Figura 26: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente simulado a uma pressão de 0,5 bar.

Obteve-se várias retas conforme a pressão aplicada no teste. Com a aplicação de uma regressão linear a cada uma delas, determinou-se o fluxo de permeado em função da pressão aplicada, que se encontra na Figura 26.

Recorrendo mais uma vez a uma regressão linear aplicada à curva representada na Figura 27, e utilizando de seguida a Lei de Darcy (equação (1)), determinou-se a resistência atual da membrana. Com esta resistência foi possível determinar o *Fouling Index*.

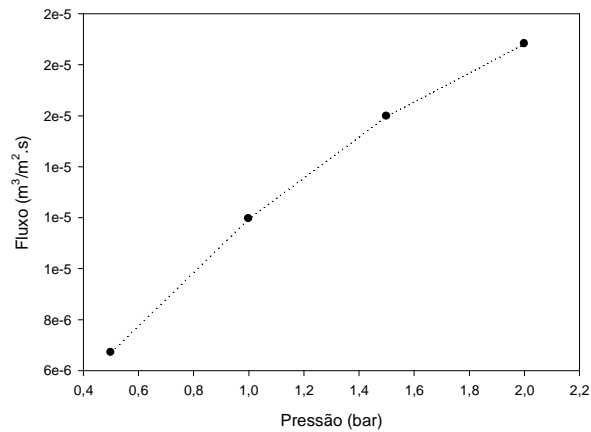


Figura 27: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente simulado a uma pressão de 0,5 bar.

No entanto, deve ter ocorrido um erro experimental, pois não se obteve uma resistência superior à resistência hidrodinâmica da membrana. Por isso não foi possível determinar este índice.

O segundo ensaio já foi utilizado o efluente real, com um pH de 5 e novamente com uma pressão aplicada de 0,5 bar. A metodologia aplicada foi a mesma do primeiro ensaio. O volume de permeado em função do tempo é apresentado na Figura 28, para diferentes valores de pressão.

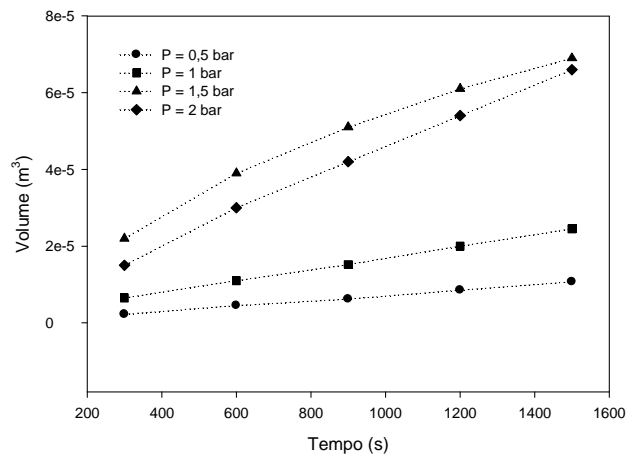


Figura 28: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 0,5 bar e pH=5.

Aplicando regressões lineares obteve-se o fluxo em função da pressão aplicada, estando este representado na Figura 29.

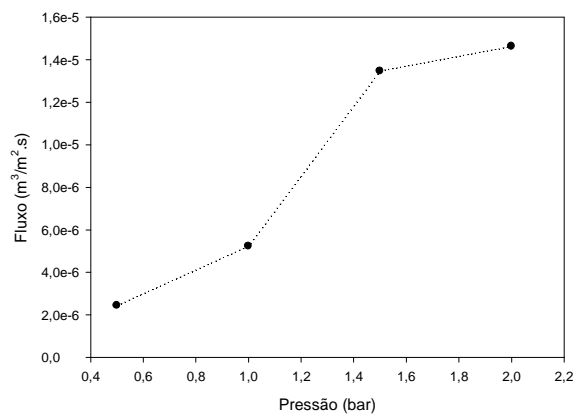


Figura 29: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 0,5 bar e pH = 5.

Após a aplicação da regressão linear na Figura 29, a resistência determinada também não correspondia com o esperado. Provavelmente devido a erros experimentais, não foi possível determinar matematicamente que o efluente real teria causado resistências adicionais ao sistema. Posto isto, não foi possível determinar o *Fouling Index*.

Seguiu-se o terceiro ensaio, onde foi utilizada uma pressão de 1 bar, com o pH natural do efluente real (pH = 5). Na Figura 30 encontra-se a representação do volume de permeado para este ensaio, conforme as várias pressões aplicadas.

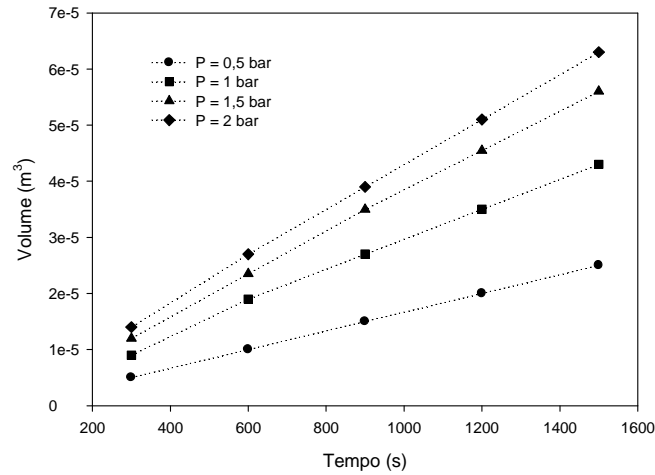


Figura 30: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=5.

Seguindo a mesma metodologia, a partir da aplicação de uma regressão linear à Figura 31, determinou-se a nova resistência do sistema.

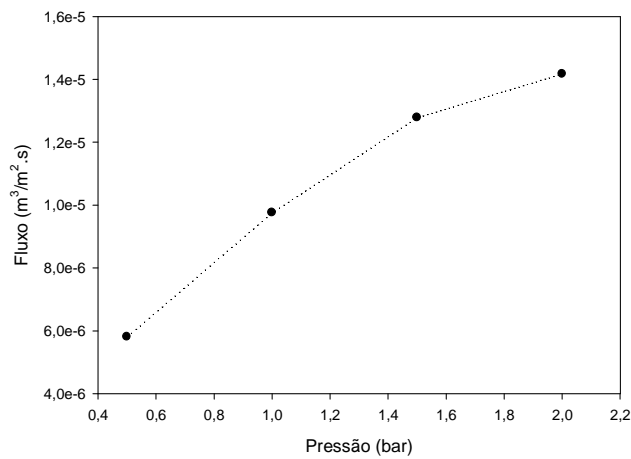


Figura 31: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 5.

Assim foi possível calcular o *Fouling Index* que neste caso teve um valor de 20%.

No quarto ensaio aplicou-se uma pressão de 2 bar, tendo sido utilizado o efluente real com o seu pH natural. A Figura 32 representa o volume de permeado para cada pressão aplicada.

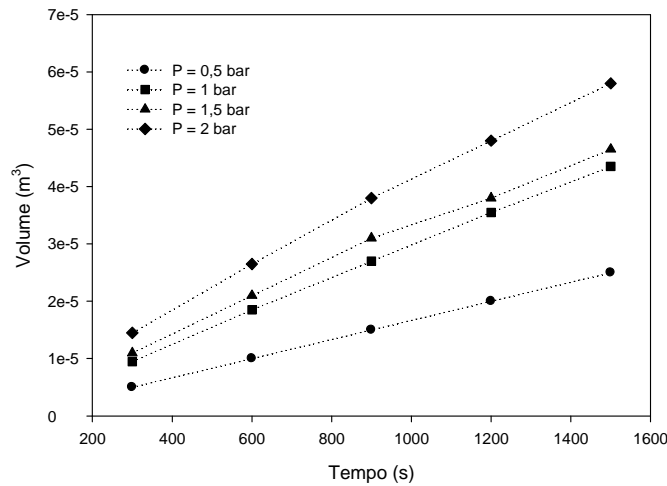


Figura 32: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 2 bar e pH=5.

A partir da curva da Figura 33, aplicou-se uma regressão linear para que se conseguisse determinar a nova resistência da membrana neste ensaio.

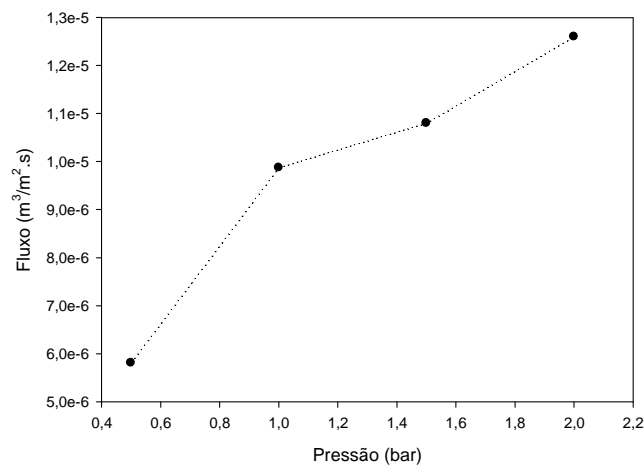


Figura 33: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 2 bar e pH = 5.

Com recurso às Figuras 32 e 33, neste ensaio foi possível obter um *Fouling Index* de 40%.

No ensaio seguinte, o quinto, utilizou-se uma pressão de 1 bar e o pH do efluente real foi alterado para 3. Procedeu-se então aos testes de *fouling* após a realização do ensaio com o efluente em estudo. Começou-se por representar o volume de permeado ao longo do tempo, consoante as pressões aplicadas ao sistema (Figura 34).

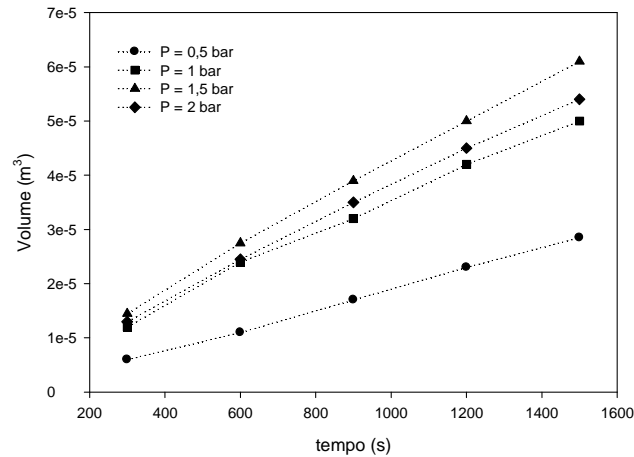


Figura 34: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=3.

A partir das regressões lineares a cada curva da Figura 34, foi possível representar o fluxo de permeado em função da pressão aplicada ao sistema (Figura 35).

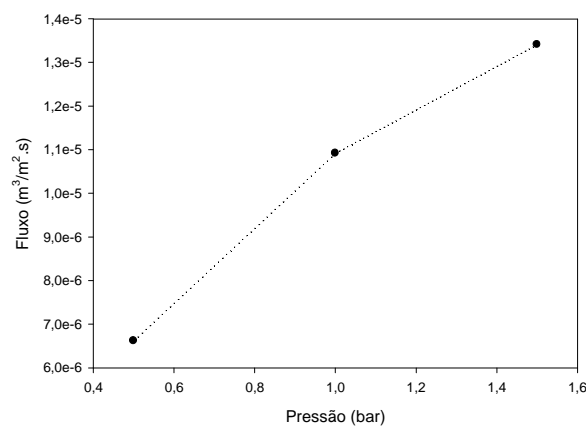


Figura 35: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 3.

Com o auxílio das Figuras 34 e 35, e de acordo com a metodologia anteriormente enumerada, chegou-se a um *Fouling Index* no valor de 4%. Neste caso, foi desprezado o último ponto, visto este estar nitidamente fora da tendência de todos os outros, provavelmente devido a erro experimental.

O último ensaio foi realizado com um pH de 9 a uma pressão de 1 bar, sendo apresentado na Figura 36 o volume de permeado em função do tempo de operação.

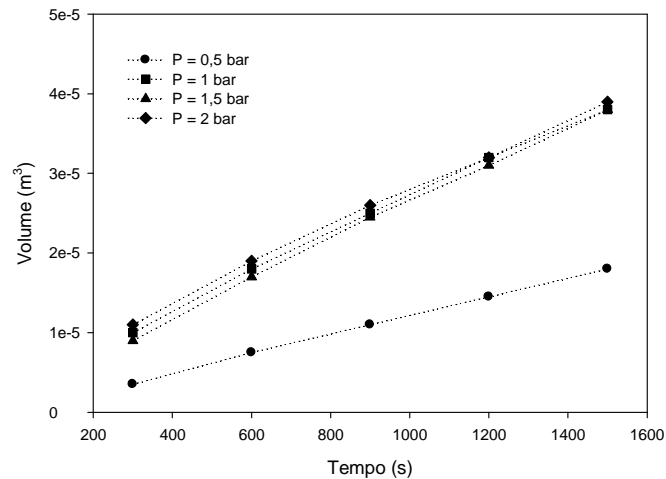


Figura 36: Volume de permeado em função do tempo para várias pressões, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH=9.

Conforme explicado anteriormente, a partir das curvas da Figura 36, conseguiu-se representar o fluxo de permeado em função das várias pressões, que se encontra na Figura 37.

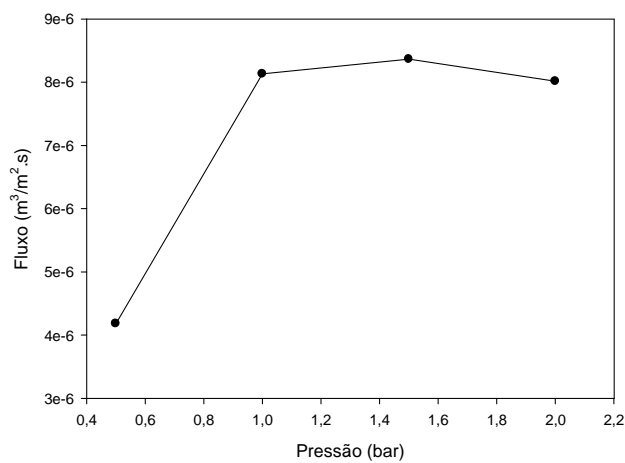


Figura 37: Fluxo de permeado e função da pressão, para o ensaio onde foi usado efluente real a uma pressão de 1 bar e pH = 9.

No presente ensaio também não foi possível determinar o *Fouling Index*. Quando representado o fluxo em função da pressão, não se obtém uma curva próxima de uma reta, como esperado (Figura 37). Nem mesmo eliminando alguns pontos era possível obter valores lógicos para este índice. Novamente, a determinação do *fouling* não foi bem sucedida. Erros experimentais devem ter ocorrido.

Em suma, a determinação da contribuição do *fouling* deste sistema não conseguiu atingir os objetivos propostos. Além disso, em artigos já publicados, quando fazem um estudo da contribuição do *fouling*, este é determinado após longas horas de experiência decorrida (Akdemir *et al*, 2008). No caso do sistema em questão, não se conseguia colocar o sistema a funcionar, por exemplo por 12 horas, devido à limitação da capacidade do recipiente de ultrafiltração. Esta pode ser uma justificação do que levou ao fracasso dos resultados nesta parte do trabalho.

5.4. Integração entre Ozonólise contínua e Ultrafiltração

O grande objetivo desta dissertação era avaliar a eficiência de dois processos integrados no tratamento de efluentes. Após se ter estudado a ozonólise e a ultrafiltração em separado, chega agora o momento em que ambas são integradas.

Foram aplicadas as condições ótimas determinadas anteriormente. Ou seja, o efluente inicial tinha um caráter alcalino (pH=9), na ultrafiltração aplicou-se uma pressão de 1 bar e na ozonólise as condições foram: concentração de ozono de 15 g/m³ e um caudal de gás e de líquido de 100 mL/min e 1 mL/min, respetivamente.

Quando se quer integrar dois processos, uma das coisas que é importante saber é a ordem pela qual os sistemas serão interligados. Para isso, foram estudadas as duas combinações possíveis (ozonólise seguida de ultrafiltração e ultrafiltração seguida de ozonólise).

Como aquando do estudo da ozonólise apenas se utilizou o efluente simulado, não se sabia o comportamento deste processo quando aplicado o efluente real. Portanto, o primeiro passo foi proceder a esse mesmo estudo. Os resultados são apresentados na Figura 38.

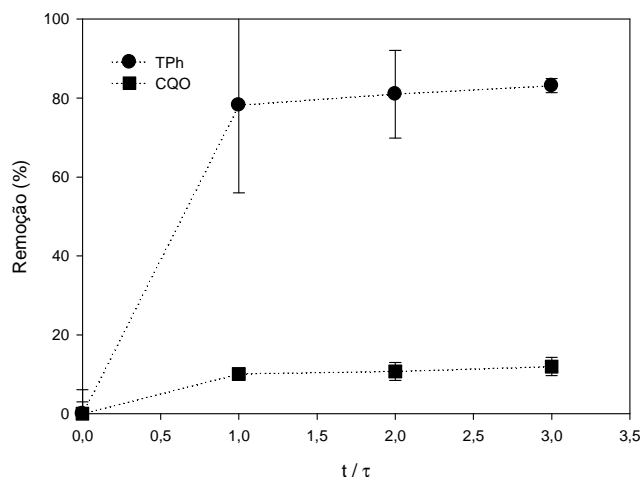


Figura 38: Remoção de TPh e CQO com ozonólise contínua, utilizando o efluente real.

Pela Figura 38, observa-se que a ozonólise consegue remover 83% de compostos fenólicos e 12% de matéria orgânica ao efluente real.

Encontra-se na Figura 39 as remoções de TPh e CQO quando da integração das tecnologias.

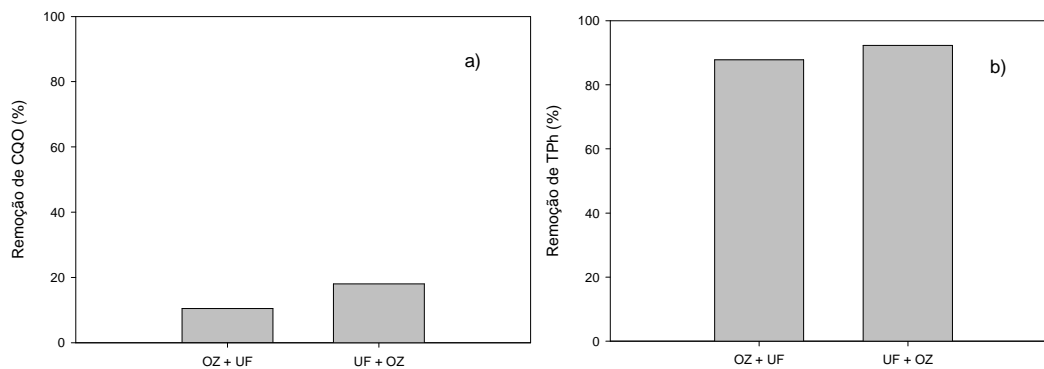


Figura 39: Integração dos processos: a) na remoção de CQO e b) na remoção de TPh.

Após a execução das duas sequências possíveis, no que diz respeito à remoção de matéria orgânica e de compostos fenólicos, os resultados seguem a mesma tendência. Apesar de a diferença não ser muito significativa, quando é utilizada a ultrafiltração seguida da ozonólise, os resultados são mais favoráveis (Figura 39).

Uma das grandes vantagens da utilização de ozonólise no tratamento de efluentes de lagares de azeite é a sua capacidade de remover a cor escura característica destes efluentes. Essa remoção é apresentada na Figura 40.

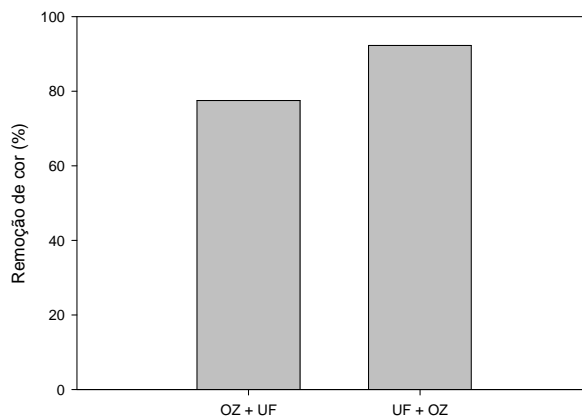


Figura 40: Remoção de cor.

A diferença era notória mesmo ao longo da coluna de reação. Conforme a Figura 40, quando se usa a sequência ultrafiltração + ozonólise, consegue-se obter uma remoção de cor de 92%. Com a outra sequência, a cor é removida em 78%.

Foi também estudada a biodegradabilidade dos efluentes após o seu tratamento, sendo esses resultados retratados na Figura 41.

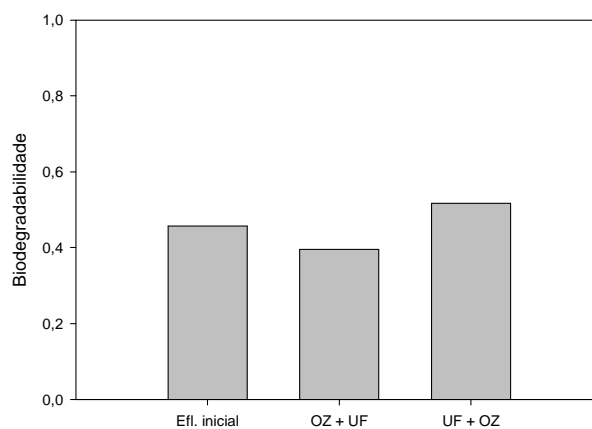


Figura 41: Biodegradabilidade após a integração de processos.

Mesmo no que diz respeito à biodegradabilidade do efluente após os tratamentos, a sequência de ultrafiltração seguida de ozonólise dá origem a um efluente biodegradável, não acontecendo o mesmo quando é utilizada a sequência inversa (Figura 41).

Também foram realizados testes à eco-toxicidade dos efluentes (Tabela 6

Tabela 6: Eco-toxicidade dos efluentes.

Efluente	EC₂₀ (%)	EC₅₀ (%)
Efluente real	-	7,29
OZ	0,14	0,41
OZ + UF	Não tóxico	Não tóxico
UF	-	0,09
UF + OZ	0,10	0,34

Os indicadores EC₂₀ e EC₅₀ representam a concentração de um poluente que quando presente, causa a inibição de microrganismos marinhos em 20% ou 50%, respetivamente. Conforme a Tabela (6), verifica-se que quando é aplicada a ozonólise seguida de ultrafiltração, o efluente resultante já não apresenta perigo para os microrganismos marinhos.

Posto isto, a sequência mais favorável ao tratamento de efluentes de lagares de azeite, é a iniciação com ozonólise seguida de um tratamento de ultrafiltração.

6. Conclusão e Trabalhos Futuros

6.1. Conclusão

Com o objetivo de investigar a eficiência de tratamento de efluentes de lagares de azeite através da integração de ozonólise e ultrafiltração, foram inicialmente estudados ambos os processos em separado.

Inicialmente, foi estudado o comportamento da ozonólise. Aqui foi utilizada ozonólise contínua, com recurso a um efluente simulado. Verificou-se que o aumento de pH leva a uma melhor eficiência do processo, bem como o aumento do caudal e concentração de gás. No que se refere ao caudal de entrada de líquido, a eficiência do processo é maior quando é utilizado um caudal menor.

De seguida foi então estudado o processo de ozonólise. Inicialmente foi utilizado também um efluente simulado, mas a sua utilização não levou a resultados satisfatórios, tendo-se, por, isso, optado por utilizar um efluente real. Aqui concluiu-se que a eficiência também aumenta quando o efluente inicial tem um carácter alcalino, e que a pressão mais adequada é 1 bar.

A próxima etapa era a integração dos dois processos. Após o estudo das duas sequências, determinou-se que a sequência ótima.

Em suma, uma alternativa para o tratamento de efluentes de lagares de azeite passa pela aplicação de um processo de ultrafiltração, seguido de ozonólise contínua.

6.1. Trabalhos Futuros

Após todas as conclusões atingidas neste trabalho, há sempre espaço para melhorar e desenvolver mais os temas aqui abordados.

Uma das maneiras de dar continuidade ao mesmo é através da utilização de ozonólise contínua com a utilização de catalisadores. Tentando otimizar o processo através da escolha do melhor catalisador existente no mercado.

Também se pode investigar mais profundamente o efeito do *fouling* no sistema de ultrafiltração, visto ser um ponto em que este trabalho não chegou a resultados satisfatórios.

Tentando integrar ambos os processos, com algumas melhorias em cada, ir-se-á sempre conseguir mais e melhor e prol do desenvolvimento científico que visa melhorar o planeta em que todos vivemos.

7. Bibliografia

- Akdemir, Ezgi Oktav; Ozer, Adem; Application of a statistical technique for olive mill wastewater treatment using ultrafiltration process; *Separation and Purification Technology*, 62, 222-227, **2008**.
- Akdemir, Ezgi Oktav; Ozer, Adem; Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive mill wastewater; *Desalination*, 249, 660-665, **2009**.
- Amjad, Zahid; The science and technology of industrial wastewater; *CRC Press*, **2010**.
- Baker, R.W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons (237-272), **2004**.
- Corbatón-Báguena, María-José; Vincent-Vela, María-Cinta; Álvarez-Branco, Silvia; Analysis of two ultrafiltration fouling parameters as a function of operational conditions; *Springer Science + Business Media Dordrecht* **2013**.
- Fiestas, J. A; Borja, R. Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas Aceites (Sevilla, Spain)*, 43, **1992**.
- Judd, Simon; Jefferson, Bruce; Membranes for industrial wastewater recovery and re-use; *Elsevier*, 2003.
- Martins, R.C.C. Advanced oxidation processes at ambient conditions for liquid effluents depuration. *Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra – Universidade de Coimbra*, Coimbra. **2010**.
- Martins, Rui C.; Quinta-Ferreira, Rosa M.; Phenolic wastewaters depuration and biodegradability enhancement by ozone over active catalysts; *Desalination*; 270, 90-97, **2011**.

- Rosal, Roberto; Gonzalo, María S.; Rodriguez, António; Perdigón-Melón, José António; García-Calvo, Eloy. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$ in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 165 (2010), 806-812.
- Shirazi, Saqib; Lin, Che-Jen; Chen, Dong; Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – A critical review; *Desalination*, 250, 236-248, 2010.
- Sioutopoulos, Dimitrios C. ; Karabelas, Anastasios J. ; Correlation of organic fouling resistences in RO and UF membrane filtration under constant flux and constant pressure; *Journal of Membrane Science*, 407-408 (2012) 34-46.
- Soares, Olívia Salomé G. P.; Órfão, José J. M.; Portela, Dionísia; Vieira, António; Pereira, Manuel Fernando R.; Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters; *Journal of Hazardous Materials*, B137, 2006, 1664-1673.
- Soares, Olívia Salomé G. P.; Faria, Patrícia; Órfão, José J. M.; Pereira, Manuel Fernando R.; Ozonation of textile effluents and dye solutions in the presence of activated carbon under continuous operation; *Separation Science and Technology*, 42: 1477-1492, 2007.
- Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson; Souza, Fernanda Batista; Souza, Antônio Augusto Ulson; Applications of individual and simultaneous ozonation and adsorption processes in batch and fixed-bed reactors for phenol removal; *Science and Engineering*, 34, 259-268, 2012.
- Turano, Edoardo; Curcio, Stefano; De Paola, Maria G.; Na integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mil wastewater; *Journal of Membrane Science*, 209, 519-531, 2002.
- Weis, Andreas; Bird, Michael R.; Niström, Marianne; The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles; *Journal of Membrane Science*, 216, 67-79, 2003.
- Yahiaoui, O.; Lounici, H.; Abdi, N.; Drouiche, N.; Ghaffour, N.; Paus, A.; Mamer, N.; Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and

bipolar electrochemical reactor processes; *Chemical Engineering and Processing*, 50, 37 – 41, **2011**.

Zaidi, S. K.; Kumar, A; Experimental studies in the dead-end ultrafiltration of dextran: analysis of concentration polarization; *Separation and Purification Technology*, 36, 115-130, **2004**.