



Michael Sequeira De Almeida

Tratamento e Valorização de efluentes de lagares de azeite integrando processos de membranas, adsorção/permuta iónica e oxidação avançada

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Prof. Dr. Licínio M. Gando Ferreira e Dr. Rui C. C. Martins e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Michael Sequeira De Almeida

Tratamento e Valorização de efluentes de lagares de azeite integrando processos de membranas, absorção/permuta iónica e oxidação avançada

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Dr. Licínio Ferreira e Dr. Rui Martins e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Licínio M. G. Ferreira

Dr. Rui C.C Martins

Instituições:

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Group on Environment, Reaction, Separation and Thermodynamics (GERST)

Rua Sílvio Lima, Polo II

3030-790 Coimbra, Portugal

Coimbra

Setembro, 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Vincent Van Gogh, 1889 (Oliveiras)

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”

Henry Ford

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado uma realidade e aos quais estarei eternamente grato.

Ao Professor Doutor Licínio Ferreira, meu orientador, pela disponibilidade que sempre demonstrou no esclarecimento de todas as minhas dúvidas, pelo conhecimento transmitido e por todo o apoio dado durante a realização deste projeto. Obrigado.

Ao Doutor Rui Martins, meu orientador, pela a sua orientação, total apoio, disponibilidade, paciência, pelo saber que transmitiu, pelas suas opiniões e críticas, total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste projeto e por todas as palavras de incentivo. Obrigado.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado durante esta fase, pelo companheirismo, força e apoio em certos momentos difíceis. Obrigado.

Por ultimo, tendo consciência que sozinho nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial aos meus pais, por serem modelos de coragem, pela confiança que depositaram em mim, pelo apoio incondicional, incentivo, amizade, paciência demonstrados e total ajuda na superação dos obstáculos que ao longo desta caminhada foram surgindo. A eles dedico este trabalho!

Resumo

O aumento das preocupações relativas à quantidade e qualidade de água de consumo, levou à necessidade de regulamentar a descarga de efluentes para o meio ambiente. De salientar as águas-ruças que dada a sua elevada carga orgânica, a sua baixa biodegradabilidade e o seu carácter fitotóxico, necessitam de um processo de tratamento eficiente. Contudo esses efluentes possuem na sua constituição elevadas quantidades de compostos fenólicos que devidamente isolados e nas concentrações adequadas, apresentam propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, benéficas na saúde humana. Este trabalho teve como principal objetivo integrar um processo de valorização e tratamento destes efluentes recorrendo a processos de separação por membranas, processo de adsorção/permuta iónica e processos de oxidação avançados.

Dois lotes do mesmo efluente obtidos pelo método de extração tradicional, foram submetidos a um pré-tratamento que visou a redução do diâmetro de partículas para a etapa de ultrafiltração (UF). Nesta etapa do estudo considerou-se o efluente tratado pelo crivo de 75 µm com valores de rejeição de TPh de ~1%, 6 – 8% de CQO e 31 – 35% de SST para os diferentes lotes. O pré-tratado foi sujeito a um processo de UF, tendo como objetivo a separação de compostos de elevado peso molecular. O efeito das variáveis pressão transmembranar (PTM) e temperatura na remoção de CQO e TPh foi estudado usando duas membranas de UF. Obtiveram-se como condições ótimas de operação, 1.5 bar, 25 °C e a escolha da membrana de maior MWCO. De seguida, procedeu-se ao ensaio de concentração para as condições selecionadas, obtendo-se uma remoção de CQO e TPh de 20,6% e 26,8%, respetivamente.

Partindo do permeado obtido no processo de UF e tendo como objetivo a obtenção de um permeado depurado e um concentrado rico em compostos fenólicos, realizou-se o estudo da filtração com uma membrana de nanofiltração (NF). No âmbito deste estudo, avaliou-se a influência das variáveis queda de pressão (ΔP), temperatura e pH, na remoção da CQO, TPh e no fluxo de permeado tendo por base um planeamento fatorial a dois níveis e do qual se obteve as seguintes condições ótimas: 18 bar, 25 °C e pH de 2.7, correspondentes a uma remoção de CQO e TPh de 82,9% e 93,8%, respetivamente.

O concentrado da NF, foi depois submetido a um processo de adsorção com objetivo de isolar a fração fenólica. Para isto, recorreu-se a dois tipos de adsorvente, um não iónico e outro aniónico de base forte. O efeito do pH foi estudado, tendo-se obtido para ambas as resinas um pH ótimo de 7. A resina não iónica e aniónica, apresentaram respetivamente, uma eficiência de adsorção máxima de TPh de 57,2% e 73,2% para uma concentração de 120 g resina / L. Os ajustes das isotérmicas obtidas foram conseguidos com o modelo de Freundlich.

Por forma a cumprir a legislação relativos aos limites de descarga, submeteu-se o permeado da NF a um tratamento final pelo processo de Fenton. O efeito das razões $[H_2O_2] / CQO$ (w/w) e $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ (M/M) na remoção de CQO e TPh foram estudados, através de um planeamento fatorial a dois níveis, tendo-se obtido um ótimo de 2.1 para a razão $[H_2O_2] / CQO$ e 12.0 para a razão $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$, sendo estes correspondentes a uma remoção de 53,1% de CQO e 100% de TPh.

Os resultados obtidos demonstram que existe potencial para a obtenção de compostos fenólicos a partir dos resíduos de azeite, sendo para isso necessário a integração de um conjunto de processos de separação.

Palavras – chave: tratamento e valorização; águas-ruças; compostos fenólicos; ultrafiltração/nanofiltração; adsorção/permuta iónica; Fenton

Abstract

The increasing awareness regarding quality of drinking water is leading to the need of regulating effluents discharge. Of especial concern are olive-mill wastewater due to their high organic load content, low biodegradability and phytotoxic content. Thus, efficient treatment is required. However, those effluents have high content of phenolic compounds which, when isolated and in suitable concentrations, show antioxidant and anti-inflammatory proprieties important to human health. The aim of the research carried out consisted in the valorization of olive-mill wastewater by membrane separation processes, adsorption/ionic exchange processes and advanced oxidation processes (Fenton).

Two lots from the same effluent were obtained by the traditional extraction underwent a pre-treatment aiming to reduce the diameter of particles before UF. The optimal sieve was 75 μm with TPh rejection values of $\sim 1\%$, 6 – 8% of COD and 31-35% of TSS for the two different lots.

The sieved effluent was used for UF in order to separate compounds with high molecular weight. The effect of transmembrane pressure (TMP) and temperature on the removal of COD and TPh in two UF membranes was studied. The optimal operating conditions were 1.5 bar and 25 °C. Moreover, the larger MWCO membrane. Should be used, it with these conditions concentration was performed, obtaining a COD and TPh removal of 20,6% and 26,8%, respectively.

In order to obtain a purified permeate and a phenolic-rich concentrate, the permeate obtained from the UF process was treated by nanofiltration (NF). The influence of ΔP , temperature and pH in the removal of COD, TPh and permeate flow were studied using a 2-level full factorial *experimental design*. The following optimal conditions were obtained: 18 bar, 25 °C and a pH 2.7, which corresponded to 82,9% and 93,8% of COD and TPh removal, respectively for the concentration process.

With the objective of isolating the phenolic fraction present in the NF concentrate was subjected to an adsorption process. For that purpose, two types of adsorbents were used, a non-ionic and an anionic of strong base. The effect of pH was studied and for both resins an optimal pH of 7 was achieved. A maximum TPh adsorption of 57,2% and 73,2% for the non-ionic and anionic resins, respectively, were achieved for a S/L ratio of 120. Experimental equilibrium data were well fitted with the Freundlich model.

To fulfill the discharge limits in order to comply with the legislation, the permeate obtained by NF was treated by Fenton's process. The effect of $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{COD}$ (w/w) and $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (M/M) in COD and TPh removal were studied using 2-level full factorial *experimental design*, where 2.1 was the optimum for $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{CQO}$ ratio and 12.0 for $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio, corresponding to 53,1% of COD and 100% of TPh removal.

OMW showed to be an interesting source of phenolic compounds, thus being necessary to integrate a set of separation processes.

Key – words: treatment and valorization; olive-mill wastewater; phenolic compounds; ultrafiltration/nanofiltration; adsorption/ionic exchange; Fenton process

Résumé

Les préoccupations croissantes au sujet de la quantité et la qualité de la consommation d'eau, a conduit à la nécessité de réglementer les rejets d'effluents dans l'environnement, en particulier les effluents d'huileries d'olive, compte tenu de sa charge organique élevée, sa faible biodégradabilité et son caractère phytotoxique, étant nécessaire d'assurer un procédé de traitement efficace. Toutefois, ces effluents ont dans leur constitution une quantités élevées de composés phénoliques qui adéquatement isolés et dans les concentrations appropriées, montre des propriétés antioxydants et anti-inflammatoires, bénéfiques pour la santé humaine. L'objectif de cette étude vise à intégrer un procédé de valorisation et traitement de ces effluents en utilisant des procédés de séparation par membrane, adsorption / échange d'ions et des procédés d'oxydation avancée (Fenton).

Deux lots d'un même effluent obtenu par le procédé d'extraction classique, ont subi un prétraitement visant à réduire le diamètre des particules pour l'étape d'ultrafiltration (UF). Ici, le tamis choisi a été celui de 75 μm présentant des valeurs d'abattement de contenu phénolique (TPh) de $\sim 1\%$, 6 – 8% de CQO et 31 – 35% de SST pour les différents lots.

Le tamisé a été soumis à un procédé de UF, en vue de la séparation des composés à haut poids moléculaire. L'effet des variables PTM et température sur l'abattement de CQO et TPh a été étudiée utilisant deux membranes d'UF. Le résultat des conditions optimales obtenu a été, 1,5 bar, 25 °C et la membrane choisie celle de MWCO inférieur. Compte tenu de cela, l'essai de concentration a été réalisé, tenant compte des conditions optimales. Les résultats des abattements de CQO et TPh obtenu ont été, 20,6 % et 26,8%, respectivement.

A partir du perméat obtenu dans le procédé de UF et ayant l'objectif d'obtention d'un perméat purifié et un concentré riche en composés phénoliques, celui-ci a été soumis à un procédé de NF. L'influence des variables ΔP , température et pH sur l'abattement de CQO, TPh et sur le flux de perméat ont été étudiée à l'aide d'un plan factoriels fractionnaires à deux niveaux. Les conditions optimales obtenu ont été 18 bar, 25 °C et un pH de 2.7, correspondante a un abattement de CQO et TPh de 82,9% et 93,8%, pour l'opération de concentration.

Le concentré obtenu de la nanofiltration (NF) a été ensuite soumis à un procédé d'adsorption afin d'isoler la fraction de composées phénoliques. Pour cela, nous avons a utilisé deux types d'adsorbant (résine), un non ionique et un anionique de base forte. L'effet du pH a été étudié, obtenant un pH optimal de 7 pour les deux d'adsorbant. La résine non ionique et anionique, ont présenté, respectivement, une efficacité adsorption maximale TPh de 57,2% et de 73,2% pour une concentration de résine de 120 g / L.

Afin de respecter la législation relative aux limites de décharge, le perméat de la NF a été soumis à un traitement final par le procédé Fenton. L'effet des raisons $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{COD}$ (w/w) et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (M/M) sur l'abattement de CQO et TPh a été étudié à l'aide d'un plan factoriels fractionnaires à deux niveaux. Les conditions optimales obtenu ont été 2.1 pour la raison $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{COD}$ et 12 pour la raison $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, correspondant à un abattement de 53,1% de CQO et de 100% de TPh.

Les résultats obtenus montrent qu'il existe un potentiel pour l'obtention de composés phénoliques à partir de résidus d'huileries d'olive, étant ainsi nécessaire d'intégrer un ensemble de procédé de séparation.

Mots – clés: traitement et valorisation; effluents d'huileries d'olive; composés phénoliques; ultrafiltration/nanofiltration; adsorption / échange ionique; procédé de Fenton

Índice

| | |
|--|-----------|
| Índice de Figuras | xv |
| Índice de Tabelas | xvii |
| Lista de Abreviaturas..... | xix |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Motivação e objetivos..... | 1 |
| 1.2. Estrutura da tese..... | 2 |
| 2. Contextualização da atividade oleícola e do seu impacto ambiental..... | 3 |
| 2.1. Produção de azeite a nível mundial | 3 |
| 2.2. Sistemas de extração de azeite..... | 4 |
| 2.2.1. Evolução dos sistemas de extração | 4 |
| 2.2.2. Sistemas de extração usados atualmente..... | 5 |
| 2.3. Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite..... | 8 |
| 2.4. Métodos de tratamento do efluente..... | 9 |
| 2.5. Valorização do efluente | 10 |
| 2.6. Legislação aplicada aos efluentes | 12 |
| 3. Fundamentos teóricos..... | 13 |
| 3.1. Processos de separação por membranas (PSM)..... | 13 |
| 3.2. Processos de adsorção/permuta iónica..... | 17 |
| 3.3. Processos de oxidação avançados (POA) | 21 |
| 4. Estado da arte..... | 25 |
| 4.1. Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite..... | 25 |
| 4.2. Processos de separação por membranas | 26 |
| 4.3. Adsorção/Permuta iónica..... | 29 |
| 4.4. Processo de Fenton | 31 |
| 5. Materiais e métodos | 33 |
| 5.1. Reagentes e materiais | 33 |
| 5.1.1. Reagentes químicos e efluentes reais..... | 33 |
| 5.1.2. Membranas..... | 33 |
| 5.1.3. Resinas | 35 |
| 5.2. Procedimentos experimentais | 36 |
| 5.2.1. Pré-tratamento | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.2. Ultrafiltração..... | 37 |
| 5.2.3. Nanofiltração | 38 |
| 5.2.4. Permuta iónica/adsorção..... | 40 |
| 5.2.5. Tratamento pelo processo de Fenton..... | 42 |
| 5.3. Técnicas Analíticas | 43 |
| 5.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)..... | 43 |
| 6. Apresentação e discussão dos resultados | 45 |
| 6.1. Caracterização dos efluentes usados | 45 |
| 6.2. Pré-tratamento | 46 |
| 6.3. Ultrafiltração | 47 |
| 6.3.1. Caracterização das membranas de UF | 47 |
| 6.3.2. Efeito das variáveis PTM e temperatura na UF..... | 48 |
| 6.3.3. Ensaio final para as condições ótimas (UF) | 51 |
| 6.3.4. Análise do Fouling no processo de UF..... | 52 |
| 6.4. Nanofiltração..... | 53 |
| 6.4.1. Caracterização da membrana de NF | 54 |
| 6.4.2. Análise do impacto das variáveis operacionais no processo de nanofiltração | 54 |
| 6.4.3. Ensaio final para as condições ótimas (NF) | 63 |
| 6.4.4. Análise do Fouling no processo de NF..... | 65 |
| 6.4.5. Análise cromatográfica dos compostos fenólicos do concentrado obtido..... | 66 |
| 6.5. Adsorção/Permuta iónica | 67 |
| 6.5.1. Efeito do pH | 68 |
| 6.5.2. Isotérmicas de equilíbrio | 70 |
| 6.6. Processo de Fenton..... | 72 |
| 6.6.1. Otimização do tratamento pelo processo de Fenton..... | 73 |
| 7. Conclusões e propostas de trabalho futuro..... | 77 |
| 7.1. Conclusões | 77 |
| 7.2. Perspetivas para trabalhos futuros..... | 79 |
| 8. Referências..... | 81 |
| Apêndice..... | 89 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Estrutura da dissertação. | 2 |
| Figura 2.1 – Regiões do mundo com clima Mediterrânico do tipo Csa, segundo Köppen-Geiger (Adaptado do wikiwand). | 3 |
| Figura 2.2 – Produção de azeite a nível mundial com as respetivas quantidades produzidas ao longo dos últimos anos (Adaptado da Comissão Europeia (2016)). | 3 |
| Figura 2.3 – Produção de azeite a nível Europeu com as respetivas quantidades produzidas ao longo dos últimos anos (Adaptado da Comissão Europeia (2016)). | 4 |
| Figura 2.4 – Evolução da quantidade de azeite produzida em Portugal ao longo dos anos (1995-2015) por sistema de extração (Adaptado de INE, 2016). | 5 |
| Figura 2.5 – Esquema do sistema de extração de prensas (Adaptado de Aires, 2007). | 6 |
| Figura 2.6 – Esquema do sistema de extração de três fases (Adaptado de Aires, 2007). | 7 |
| Figura 2.7 – Esquema do sistema de extração de duas fases (Adaptado de Aires, 2007). | 8 |
| Figura 2.8 – Esquemas referente aos diferentes processos de tratamentos existentes para águas ruças (Adaptado de Jerónimo 2012). | 10 |
| Figura 2.9 – Quadro legislativo aplicado ao efluente em estudo. | 12 |
| Figura 3.1 - Isotérmicas de adsorção mais comum (adaptado de McCabe, 2001). | 20 |
| Figura 5.1 – Representação do potencial Zeta da membrana MPF-34 em função do pH da solução (adaptado de Warczok, 2005). | 35 |
| Figura 5.2 – Instalação piloto do processo de UF (B1-alimentação, B2-recirculação, M2-membrana MWCO: 150 kDa e M1- membrana MWCO: 50 kDa). | 37 |
| Figura 5.3 – Representação esquemática da unidade de Nanofiltração: 1 – Reservatório de alimentação; 2- válvula de controlo bypass; 3 – bomba de alimentação; 4 – manómetro; 5- célula com a membrana; 6 – Rotâmetro (adaptado de Gomes et al., 2010). | 39 |
| Figura 6.1 – Efeito da crivagem na remoção de TPh para A) Lote – 1 e B) Lote – 2. | 46 |
| Figura 6.2 – Relação entre o fluxo de permeado e a PTM com água para as membranas de UF (velocidade de escoamento tangencial de cada membrana = 4,87 m/s). | 48 |
| Figura 6.3 – Efeito da temperatura e da PTM no fluxo de permeado A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lote 1. | 49 |
| Figura 6.4 – Efeito da temperatura e da PTM na remoção de TPh A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lote1. | 49 |
| Figura 6.5 – Efeito da temperatura e da PTM na remoção de CQO A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lote1. | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 6.6 – Fluxo de permeado em função da PTM para os vários conjuntos de ensaios realizado A) antes e após estudo do efeito das variáveis B) antes e após ensaio final para as condições ótimas. M1 – 150 kDa M2 – 50 kDa..... | 52 |
| Figura 6.7 – Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para água pura..... | 54 |
| Figura 6.8 – Gráficos de Pareto para o processo de nanofiltração. A) remoção de CQO B) remoção de TPh C) Fluxo de permeado..... | 55 |
| Figura 6.9 – Valores previstos pelos modelos vs. os observados A) CQO B) TPh C) Fluxo de permeado..... | 58 |
| Figura 6.10 – Efeito das variáveis independentes na remoção de TPh A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP | 60 |
| Figura 6.11 – Efeito das variáveis independentes na remoção de CQO A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP | 61 |
| Figura 6.12 – Efeito das variáveis independentes no fluxo de permeado A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP | 62 |
| Figura 6.13 – Fluxo vs. tempo para as condições ótimas em ciclo fechado. | 63 |
| Figura 6.14 – Fluxo de permeado vs. tempo e VRF vs. tempo obtidos para as condições ótimas no processo de concentração..... | 64 |
| Figura 6.15 – Cromatogramas obtidos para o concentrado da NF A) 254 nm B) 215 nm 1: Ácido gálico; 2: Hidroxitirosol; 3: Ácido mandélico; 4: Tirosol; 5: Ácido siríngico; 6: Oleuropeína; 7: Ácido trans-cinâmico; 8: Ácido p-cumárico..... | 67 |
| Figura 6.16 – Influência do pH na eficiência de adsorção A) Amberlyst A26 B) Amberlite XAD-4..... | 68 |
| Figura 6.17 – Relação da eficiência com o aumento da quantidade de adsorvente A) Adsorção de CQO B) Adsorção de TPh..... | 70 |
| Figura 6.18 – Isotérmicas de equilíbrio A) TPh B) CQO..... | 71 |
| Figura 6.19 – Gráfico de Pareto da variável dependente CQO, para o processo de Fenton... 74 | 74 |
| Figura 6.20 – Gráfico de Pareto da variável dependente CQO, para o processo de Fenton... 75 | 75 |
| Figura 6.21 – Efeito das variáveis independentes na remoção de CQO..... | 75 |
| Figura 7.1 – Esquema da integração dos processos usados no tratamento e valorização de águas-ruças..... | 77 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Bioatividades dos principais compostos fenólicos. | 11 |
| Tabela 2.2 – VLE e VLD relativo aos efluentes. | 12 |
| Tabela 3.1 – Características de diversos processos de separação por membranas. | 13 |
| Tabela 3.2 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos (adaptado de Legrini et al. 1993). | 22 |
| Tabela 4.1 – Trabalhos publicados com caracterizações de diferentes efluentes de lagares de azeite provenientes de diferentes tipos de extração. | 25 |
| Tabela 4.2 – Compilação dos trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por membranas nos efluentes de lagares de azeite. | 27 |
| Tabela 4.3 – Compilação de trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de adsorção/Permuta iônica para remoção/recuperação de compostos fenólicos. | 29 |
| Tabela 4.4 – Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de Fenton em efluentes de lagar de azeite. | 32 |
| Tabela 5.1 – Lista dos principais reagentes químicos utilizados. | 33 |
| Tabela 5.2 – Principais características das membranas de UF. | 34 |
| Tabela 5.3 – Principais características da membrana de NF. | 34 |
| Tabela 5.4 – Características da resina Amberlite XAD-4. | 35 |
| Tabela 5.5 – Características da resina Amberlyst A26. | 36 |
| Tabela 5.6 – Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências da nanofiltração. | 40 |
| Tabela 5.7 – Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências da nanofiltração. | 42 |
| Tabela 6.1 – Caracterização dos efluentes (OMW). | 45 |
| Tabela 6.2 – Efeito da crivagem na remoção de CQO e SST. | 47 |
| Tabela 6.3 – Resultados do ensaio final de UF para as condições ótimas. | 51 |
| Tabela 6.4 – Resultados do DOE para o processo de nanofiltração. | 55 |
| Tabela 6.5 – Resultados do ensaio final de NF para as condições ótimas. | 64 |
| Tabela 6.6 – Avaliação do fouling da membrana de NF ao longo dos vários ensaios. | 65 |
| Tabela 6.7 – Tempo de retenção associado a cada padrão injetado para dois comprimentos de onda. | 66 |
| Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros das isotérmicas de Freundlich obtidas para o TPh e CQO. | 72 |
| Tabela 6.9 – Resultados do DOE para o processo de Fenton. | 73 |

Tabela 6.10 – Resultados do ensaio final de NF para as condições ótimas. 76

Lista de Abreviaturas e símbolos

Abreviaturas

| | |
|---|--|
| CBO5 – Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 5 dias | PSM – Processos de separação por membrana |
| CQO – Carência Química de Oxigênio | PTM – Pressão transmembranar |
| FI – Fouling Index (Índice de Fouling) | PVDF – <i>poly(vinylidene fluoride)</i> |
| FRR – <i>Flux recovery ratio</i> | RO – <i>Reverse osmosis</i> |
| GI – Germination Index (Índice de Germinação) | SD – Sólidos dissolvidos |
| HPLC – <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia líquida de Alta Resolução) | SDF – Sólidos Dissolvidos Fixos |
| MF – Microfiltração | SDT – Sólidos Dissolvidos Totais |
| MWCO – <i>Molecular weight cut-off</i> | SDV – Sólidos Dissolvidos Voláteis |
| MW – <i>Molecular weight</i> | SFT – Sólidos Fixos Totais |
| NF – Nanofiltração | SS – Sólidos suspensos |
| OD – <i>Osmotic distillation</i> | SST – Sólidos suspensos totais |
| OMW – <i>Olive oil mill wastewater</i> | SSV – Sólidos Suspensos Voláteis |
| PEG – Polietilenoglicol | ST – Sólidos Totais |
| PEO – Potencial Eletroquímico de Oxidação | SVT – Sólidos Voláteis Totais |
| PES – Polietersulfônica | TAA – <i>Total antioxidant activity</i> |
| POA – Processos de oxidação avançados | TPh – <i>Total phenolic content</i> |
| PP – Polipropileno | UF – Ultrafiltração |
| | VLE – Valores Limite de Emissão |
| | VLD – Valores Limite de descarga |
| | VMD – <i>Vacuum membrane distillation</i> |

Nomenclatura

| | |
|--|--|
| $[\]$ – concentração (M e mg / L) | R_f – resistência da camada de <i>fouling</i> (m^{-1}) |
| E_0 – potencial eletroquímico de oxidação (eV) | R_m – resistência intrínseca da membrana (m^{-1}) |
| m – massa (mg ou g) | R – constante universal dos gases ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| M – massa molar do soluto (g / mol) | J_v – fluxo volumétrico de permeado ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) |
| pK_a – constante de dissociação ácida (-) | C_e – Concentração de equilíbrio (mg / L) |

q_e – quantidade adsorvido por unidade de resina (mg / g)

L_p – permeabilidade da membrana ($m \cdot s^{-1} \cdot bar^{-1}$)

L_R – comprimento médio das raízes (cm)

R_o – rejeição observada (-)

R_t – resistência total (m^{-1})

T – temperatura ($^{\circ}C$ ou K)

V – volume (L)

Símbolos gregos

ΔP – diferença de pressão na membrana (bar ou Pa)

$\Delta \pi$ - variação de pressão osmótica (bar ou Pa)

μ - viscosidade da solução (bar.s ou Pa.s)

1. Introdução

1.1. Motivação e objetivos

Dado o aumento da população mundial, a quantidade e qualidade de água disponível para consumo é cada vez menor podendo colocar em causa a sobrevivência do ser humano em certas regiões do planeta. A descarga inadequada nos recursos hídricos das águas residuais e sem qualquer tipo de tratamento, nomeadamente as provenientes dos lagares de azeite, podem contribuir para limitar a disponibilidade dos recursos hídricos. Sendo, por isso, imperativo nos dias de hoje falar em sustentabilidade, isto é, assegurar um processo de desenvolvimento que visa satisfazer as necessidades presentes, contudo sem comprometer as necessidades de gerações futuras. Para isso, têm sido impostos um conjunto de leis que regulamentam a atividade industrial e a respetiva descarga de efluentes.

Durante os processos de produção do azeite, nomeadamente durante a etapa de extração, são geradas grandes quantidades de águas residuais (OMW – *Olive Mill Wastewaters*). Essas águas residuais são caracterizadas por uma elevada carga orgânica, sazonalidade, baixa biodegradabilidade e pela sua natureza bactericida, refratária e fitotóxica, sendo estes últimos proporcionados sobretudo pelo elevado teor de compostos fenólicos presente nestas águas. Isto diminui a eficiência dos possíveis tratamentos, nomeadamente os biológicos. Posto isto, nos últimos anos grandes esforços foram realizados com objetivo de encontrar métodos de tratamento eficientes e alternativos ao atuais (Lucas et al. 2013).

Os compostos fenólicos presentes nos efluentes não apresentam só desvantagens, dado que, muitos deles, principalmente os de baixo peso molecular, devidamente isolados e nas concentrações adequadas apresentam efeitos benéficos na saúde humana, tais como: propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, cardioprotetoras, entre outros, podendo ser aplicados em diversos sectores industriais, tais como: alimentar, cosmética e farmacêutica (Víctor-Ortega et al. 2016). Estes compostos também apresentam elevados valores de mercado sendo considerados compostos de alto valor acrescentado (*high added value*), nomeadamente o hidroxitirosol. Assim sendo, abre-se a possibilidade de extrai-los a partir de resíduos. Sendo que a matéria prima neste caso teria um custo zero e dados os benefícios ambientais inerentes à implementação deste tipo de procedimentos, aumenta cada vez mais o interesse em investigar técnicas que visam a recuperação destes compostos, nomeadamente partindo de subprodutos da indústria do azeite.

Os objetivos principais definidos para este trabalho passam pelo tratamento e valorização de efluentes de lagares de azeite integrando processos de separação por membranas (PSM), processos de adsorção/permuta iónica e processos de oxidação avançados, nomeadamente o processo Fenton homogéneo.

1.2. Estrutura da tese

Esta dissertação encontra-se organizada em sete capítulos principais que se resumem na figura seguinte (Figura 1.1).



Figura 1.1 – Estrutura da dissertação.

2. Contextualização da atividade oleícola e do seu impacto ambiental

2.1. Produção de azeite a nível mundial

A produção de azeite a nível mundial encontra-se limitada, por questões climáticas, a duas zonas do globo que se situam entre os paralelos 30 e 45 dos hemisférios norte e sul, respetivamente. Segundo a Classificação de Köppen-Geiger, o clima propício ao cultivo da azeitona é o clima Mediterrâneo cujo o código é Csa, estando as zonas com esse código representadas na Figura 2.1, a amarelo. De acordo com a mesma figura, a principal superfície oleícola está localizada na região da Bacia do Mediterrânica, sendo esta responsável por 90 a 95% da produção total mundial de azeite.



Figura 2.1 – Regiões do mundo com clima Mediterrâneo do tipo Csa, segundo Köppen-Geiger (Adaptado do wikiwand).

Atualmente, a União Europeia é detentora da maior porção de produção de azeite a nível mundial (Figura 2.2), apresentando na última campanha (2014/2015) uma produção de 60% das 2.43 mil de toneladas de azeite produzido a nível mundial. Para a nova campanha (2015/2016) são previstos aumentos na produção a nível Europeu e consequentemente a nível

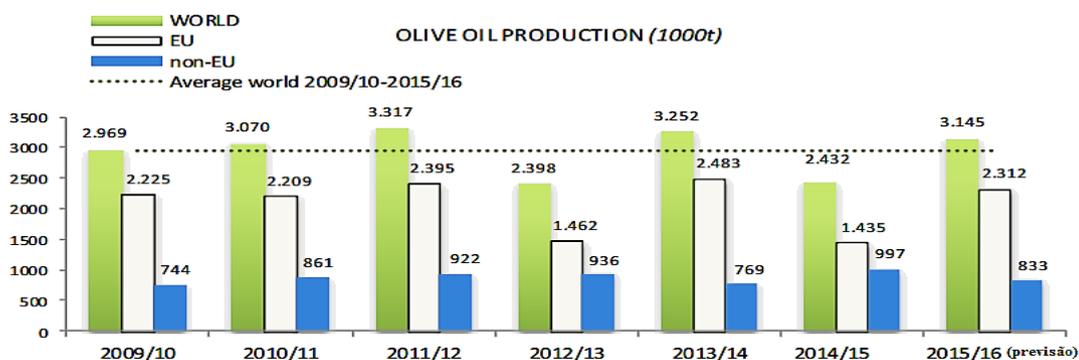


Figura 2.2 – Produção de azeite a nível mundial com as respetivas quantidades produzidas ao longo dos últimos anos (Adaptado da Comissão Europeia (2016)).

mundial, estando previsto valores de produção mundial na ordem dos 3.15 mil de toneladas, sendo 74% correspondentes à produção Europeia.

Já nos estados membros da EU, o país detentor da maior produção ao longo dos últimos anos é a Espanha, possuindo nesta última campanha (2015/2016) uma produção correspondente a cerca de 60% da Europeia (Figura 2.3). Embora em Portugal a produção de azeite seja mais baixa quando comparado com outros países da União Europeia, aparecendo em quarto lugar, a poluição ambiental devida à produção de águas-ruças e bagaços assume uma certa relevância no nosso país.

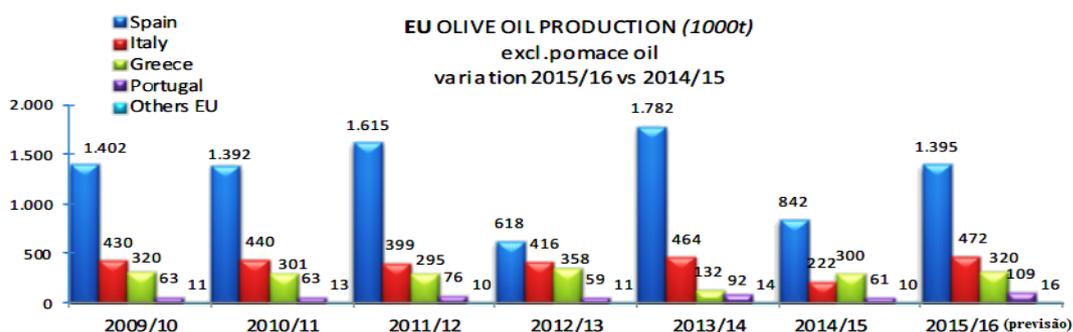


Figura 2.3 – Produção de azeite a nível Europeu com as respetivas quantidades produzidas ao longo dos últimos anos (Adaptado da Comissão Europeia (2016)).

2.2. Sistemas de extração de azeite

2.2.1. Evolução dos sistemas de extração

A extração de azeite evoluiu ao longo do tempo com o desenvolvimento de novas tecnologias. No séc. II a.C., surgiu o moinho com mós ou galgas rotativas, sendo que este processo possuía como vantagem a de assegurar a continuidade do processo de moagem, dado o seu movimento rotativo e não um de vaivém, apresentando bons resultados na preparação da pasta. Tornou-se assim possível a utilização da tração animal e, mais tarde, o recurso a força da água, do vento e por fim da maquinaria. Após o processo de moagem a pasta seguia então para uma prensagem, tendo este último também sofrido uma evolução ao longo dos tempos: nas mais antigas (prensas de torre, de cunha e de parafuso), a pressão era exercida diretamente sobre a pasta da azeitona, tendo surgido mais tarde outras prensas que funcionavam pelo sistema de alavanca (prensas de vara), apresentando melhores rendimentos (Aires 2007).

Com o surgimento da revolução industrial e a aplicação de vapor ao lagar, nasceram então novas maquinarias, levando a uma substituição das prensas de varas por prensas hidráulicas. Mais tarde, tornou-se possível o funcionamento de lagares em modo contínuo, devido à chegada das centrifugadoras horizontais (ou decantadores), melhorando assim os rendimentos e as condições higieno-sanitárias e reduzindo a mão-de-obra necessária.

Nos anos 70 do século XX, surgiram os processos de extração contínuos de três fases, com o objetivo de reduzir o custo de laboração, aumentar a capacidade de processamento e a produção dos lagares. Assim sendo os lagares de três fases passariam a processar 30-32 toneladas por dia, enquanto que os tradicionais apenas tinham capacidade de processamento de 8-10 toneladas. Porém, este apresentava como desvantagem um maior consumo de água (mais 50% do que os lagares de prensas) e conseqüentemente um maior volume de efluentes líquidos gerado por unidade de massa de fruto processado. Dado o aumento das preocupações ambientais e o surgimento dos processos de extração contínuo de duas fases nos anos 90, também designado de sistema ecológico, os processos de três fases têm sido abandonados gradualmente como se pode observar na Figura 2.4, o qual possibilita uma redução substancial no volume de efluente gerado (Martinez Garcia, 2004).

Atualmente, o processo de duas fases engloba 84% da produção a nível nacional. Tendo sido nos últimos anos o processo adotado pelos lagares ao contrário dos processos tradicionais que têm decaído desde 1995. Em 2015, o número registado de sistemas de duas fases instalado foi de 215 lagares, enquanto que para o sistema tradicional e três fases foi 184 e 90, respetivamente (Apêndice. A – Figura A.1).



Figura 2.4 – Evolução da quantidade de azeite produzida em Portugal ao longo dos anos (1995-2015) por sistema de extração (Adaptado de INE, 2016).

2.2.2. Sistemas de extração usados atualmente

A produção de azeite inicia-se com a receção dos frutos, numa fase inicial, sendo esse passo de extração comum a todos os processos, o fruto é descarregado sobre grelhas, com o objetivo de impedir a entrada de elementos grosseiros (ramos, pedras) que possam danificar os equipamentos e seguidamente dá-se o processo de limpeza e lavagem do fruto, sendo esse efetuado através da passagem de correntes de ar, com a principal finalidade de separar as folhas presentes (desfolhagem). A lavagem, é realizada com recurso a grandes quantidades de água, tendo como objetivo eliminar a presença de terra no fruto e possíveis pequenas pedras.

Os processos mecânicos utilizados para extrair o azeite do fruto da oliveira incluem o esmagamento (moenda) das azeitonas, malaxação (batedura) da pasta e por fim a separação das fases, por pressão ou centrifugação. A moenda tem como principal objetivo a rutura do fruto, permitindo assim a libertação das gotas de azeite que se encontram na polpa da azeitona. O segundo processo (batedura) é efetuado com recurso a termobatedeiras e tem como finalidade uniformizar a pasta, aumentar a percentagem de azeite livre e romper a emulsão azeite/água provocando a coalescência de pequenas gotas de azeite em gotas maiores, facilitando assim a separação de fases nos posterior processo (Maria et al. 2007; Máximo, 2013).

De seguida surgem os processos de extração propriamente ditos, existem atualmente, como referido anteriormente, três tipos de processos em que a separação da fase sólida da líquida pode ser efetuado por sistemas tradicionais de prensas ou por sistemas de centrifugação contínuos, podendo estes últimos ser de duas ou três fases. Apresenta-se seguidamente e de forma sumariada cada um dos processos.

Sistemas tradicionais de prensas

O sistema de prensas (sistema descontínuo), representado na Figura 2.5, é dos processos mais antigos de extração de azeite. Este processo baseia-se no facto da pasta de azeitona, sob a ação da pressão, libertar o mosto oleoso (água e azeite) que se separa da fase sólida (bagaço). De seguida processa-se a separação líquido-líquido. Esta pode ser realizada por decantação, dado as diferenças entre as densidades da água e do azeite ou por centrifugação vertical que opera mais rapidamente e em contínuo. Quanto à quantidade de água-ruça produzida é da ordem dos 0,6 m³ por 1000 kg de azeitona processada (Azbar et al. 2004; Ferraz 2012).

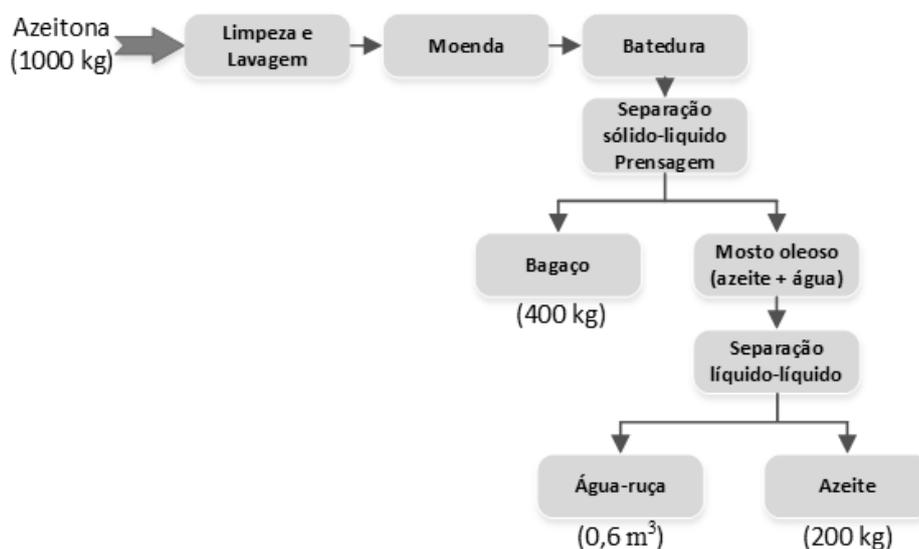


Figura 2.5 – Esquema do sistema de extração de prensas (Adaptado de Aires, 2007).

Sistemas contínuos de três fases

No sistema apresentado na Figura 2.6 recorre-se a centrifugas horizontais designadas por *decanter*s para separar a fase sólida da líquida. A designação de três fases deve-se ao número de frações resultantes – o azeite, o bagaço e água-ruça – a pasta de azeitona, após moenda e batadura é então submetida a centrifugação, onde a separação é facilitada pela adição de água mais ou menos quente (20 – 25 °C) com o intuito de tornar a massa mais fluida. O mosto oleoso segue para uma centrifuga vertical onde se faz a separação do azeite da água. Como desvantagem, este processo apresenta uma produção de um maior volume de água-ruça, na ordem dos 1,0 a 1,2 m³ por 1000 kg de azeitonas processadas e uma menor qualidade do azeite diminuindo o teor de antioxidantes naturais no azeite (compostos fenólicos) (Aires 2007).

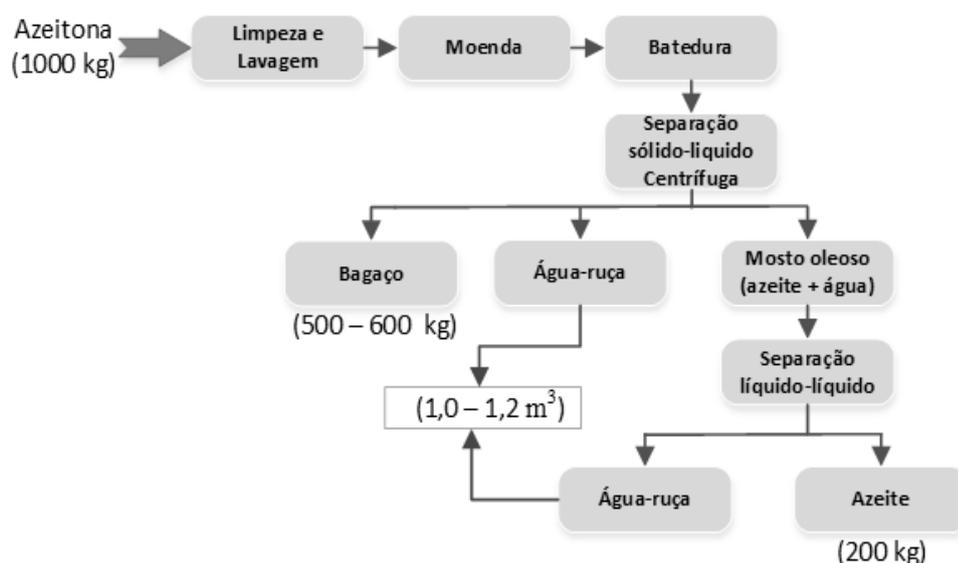


Figura 2.6 – Esquema do sistema de extração de três fases (Adaptado de Aires, 2007).

Sistemas contínuos de duas fases

Este sistema (Figura 2.7) tem atraído um interesse especial devido às suas vantagens, apresentando assim um crescimento contínuo nos últimos anos, tal como referido anteriormente. As vantagens do processo são a reduzida produção de água-ruça (0,12 m³ por 1000 kg de azeitona processada) e uma produção de azeite com maior estabilidade e melhores características organoléticas. Nos lagares que possuem este tipo de extração, a pasta de azeitona segue para o *decanter* que permite a separação da fase líquida da sólida, mas neste, ao contrário do de três fases, não existe a necessidade da adição de água. Contudo, este processo apresenta um inconveniente, a produção de grandes quantidades de bagaço húmido (800 – 950 kg por 1000 kg de azeitona processada).

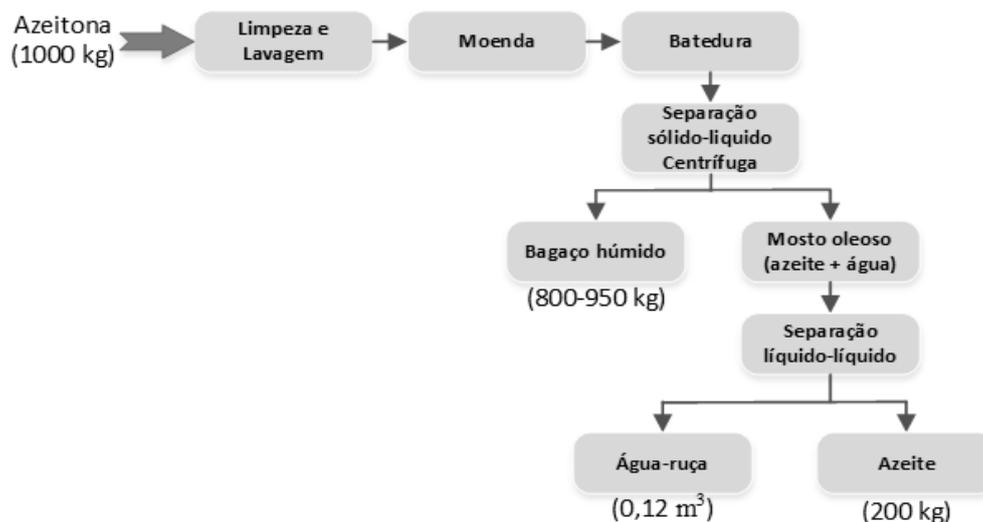


Figura 2.7 – Esquema do sistema de extração de duas fases (Adaptado de Aires, 2007).

2.3. Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite

Segundo o Concelho Oleícola Internacional COI (1984), água-ruça é o líquido residual que se obtém do processo de produção do azeite, que engloba a água de constituição da azeitona, a água de adição, a de lavagem e uma percentagem variável de elementos sólidos. A composição química das águas-ruças não é de todo constante, dependendo sobretudo das condições edafoclimáticas do cultivo das oliveiras, da duração e características do armazenamento da azeitona, da composição da água de vegetação e sobretudo da tecnologia usada no processo de extração ((Zbakh & El Abbassi 2012; (Jerónimo 2012); Cabrera et al. 1996).

A quantidade de águas-ruças produzidas por ano em Portugal é cerca de 100.000 a 350.000 m³, estando diretamente dependente da quantidade de azeite produzida no respetivo ano. A nível mundial existe uma estimativa de 30 milhões de m³/ano desse mesmo (Peres, 2007). Os principais impactes relativos a descarga de águas ruças nas águas superficiais, relaciona-se com a concentração, composição e sazonalidade característica (novembro a fevereiro).

Em regra geral, a água-ruça é de caracter ácido, com alta condutividade, de cor acastanhada e com diversas substâncias dissolvidas e em suspensão. A composição típica por peso é de 83 a 94% da água, 4 a 16% de compostos orgânicos (gorduras, açúcares, substâncias azotadas, ácidos orgânicos, poliálcoois, pectinas, taninos e compostos fenólicos) e 0,4 a 2,5% de sais minerais (essencialmente constituídos por potássio, sódio, carbonatos e fosfatos). São

caracterizadas por um alto poder contaminante apresentando valores de CQO e CBO elevados (Vlyssides et al. 1998; Marco et al. 2007; Davies et al. 2004;)

A presença de compostos fenólicos, dos quais já foram identificados mais de 50, confere às águas ruças a cor acastanhada e duas importantes propriedades, o seu carácter bactericida e fitotóxico, dificultando os processos de tratamento biológicos (Cabrera et al. 1996; Zbakh & El Abbassi 2012).

2.4. Métodos de tratamento do efluente

Os resíduos dos lagares de azeite constituem, atualmente, um grave problema ambiental, principalmente nos países da bacia mediterrânica, onde esta indústria apresenta um elevado peso económico. Neste sentido urge a necessidade de implementar sistemas de depuração eficientes. A escolha do método de tratamento é definida por diversos fatores, sendo entre outros, as características físico-químicas apresentadas pelo efluente e os objetivos pretendidos quanto ao seu destino final.

Um dos métodos mais tradicionalmente usados para este efluente, dada a sua facilidade de utilização e o seu baixo custo é a lagunagem, sendo aplicada em muitas regiões. Neste processo, as águas ruças são armazenadas em lagoas ou tanques de evaporação a céu aberto, sem qualquer tratamento prévio. Contudo, esta metodologia origina compostos voláteis de mau odor, ameaça as águas subterrâneas e diminuem a superfície arável (Peres & Santos 1998; Fiestas & Borja 1992). Outro método recorrente é o da aplicação ao solo. Este tem por base a elevada biodegradação que ocorre nos solos. Esta metodologia tem como objetivos, permitir a degradação química e biológica, e o enriquecimento dos solos em matéria orgânica e em elementos minerais. Contudo, as deposições devem ser bem geridas, uma vez que este tipo de efluente pode apresentar uma ação herbicida, dada a sua fitotoxicidade, podendo impedir a germinação e o crescimento de diversas plantas herbáceas (Cabrera et al. 1996; Maria et al. 2007; Toscano & Montemurro 2012).

Além destas metodologias mais usuais existem diversos outros processos de tratamento que podem ser aplicados a este tipo de efluente, agrupados em diferentes grupos, sendo esses: processos físico-químicos, processos Biológicos, Processos Físicos e Processos Térmicos, representados na Figura 2.8.

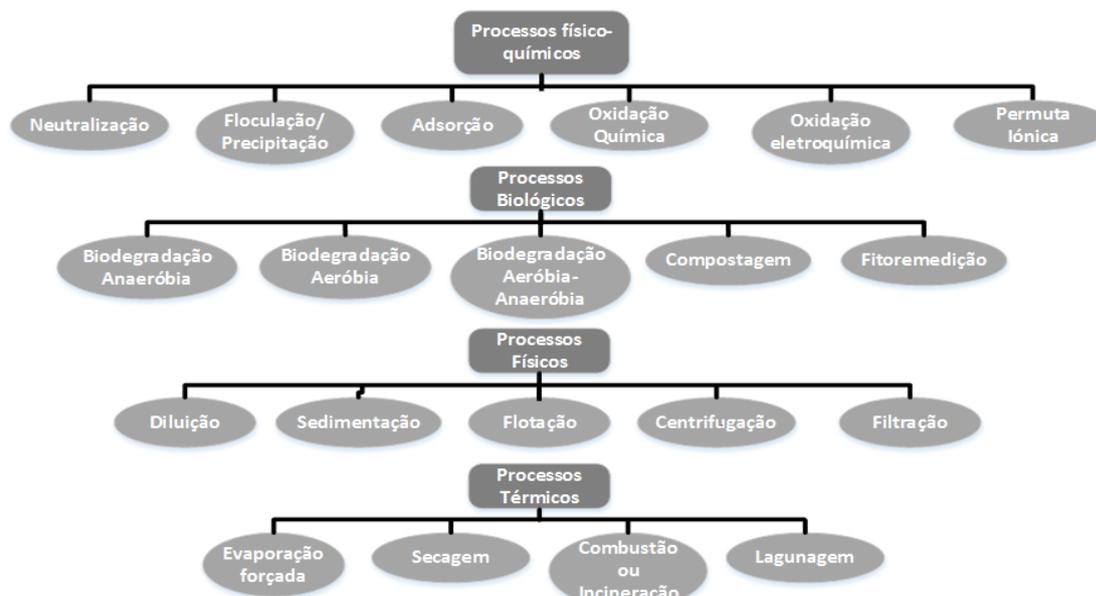


Figura 2.8 – Esquemas referente aos diferentes processos de tratamentos existentes para águas ruças (Adaptado de Jerónimo 2012).

A eliminação eficiente de materiais poluentes das águas ruças muito dificilmente é conseguida com recurso a apenas um único processo de tratamento. Assim, muitas vezes recorre-se a combinações de vários processos de modo a conseguir atingir resultados satisfatórios (Jerónimo 2012). Dado o objetivo do presente trabalho e dado que muitos dos métodos de tratamento, tais como compostagem, digestão anaeróbia/aeróbia, oxidação química, entre outros, apenas visam a decomposição e destruição dos compostos fenólicos, serão empregues um conjunto de técnicas que visam a recuperação de compostos de valor acrescentado e o tratamento da água em conjunto.

Neste trabalho serão apresentados e descritos os processos usados para o tratamento e valorização dos efluentes (**3. Fundamentos teóricos**), sendo esses: a filtração com membranas, mais concretamente processos de Ultrafiltração e de Nanofiltração, a adsorção/permuta iónica e por fim a oxidação química, tendo para este último sido utilizado o processo de Fenton.

2.5. Valorização do efluente

Têm sido efetuados vários estudos com o objetivo de se encontrar uma solução que permita resolver o problema gerado pelas águas ruças, aumentando o seu potencial valor comercial.

Segundo, Ramos-Cormenzana (1995), são numerosas as potencialidades apresentadas por estes efluentes com vista a sua valorização. Este autor defende que o futuro na gestão destes resíduos passa pela reciclagem e utilização como fertilizante, também apresenta uma variedade de percursos de valorização que podem ser tomados:

- I. Produção de biogás;
- II. Valorização das substâncias antioxidantes naturais (fenóis), destinadas a indústria alimentar, farmacêutica e da cosmética;
- III. Produção de proteína de organismos unicelulares para utilização na alimentação animal;
- IV. Uso como meio de crescimento de algas, para a produção de biomassa ou de β -caroteno;
- V. Utilização como substrato para produção microbiana de polissacarídeos de interesse industrial ou farmacológico;
- VI. Utilização como substrato para a produção de etanol por leveduras isoladas de próprio efluente.

No presente trabalho pretende-se abordar a valorização das substâncias antioxidante naturais, nomeadamente os compostos fenólicos.

A azeitona é conhecida por conter uma quantidade apreciável de compostos fenólicos, contudo a maioria destes compostos são perdidos no processo de extração do azeite ficando apenas 2% destas substâncias no azeite extraído e conseqüentemente 98% ficam no efluente líquido gerado durante o processo (Galanakis et al. 2010). Assim sendo, estas águas residuais apresentam ser uma potencial fonte, rica numa grande diversidade de compostos fenólicos, tendo sido identificados até aos dias de hoje mais de 50 compostos fenólicos, sendo os mais comumente encontrados nestes efluentes: hidroxitirosol, oleuropeína, tirosol, ácido cafeico, ácido vanílico, ácido p-cumárico, entres outros, apresentando todos eles baixos pesos moleculares (154 – 540 g/mol). Os compostos fenólicos apresentam uma vasta variedade de atividades biológicas e uma boa capacidade antioxidante, assim como um elevado valor acrescentado, nomeadamente o hidroxitirosol, sendo este o composto habitualmente mais abundante nestes efluentes (Obied et al. 2005). Na Tabela 2.1 apresenta-se alguns compostos fenólicos com as suas respetivas bioatividades.

Tabela 2.1 – Bioatividades dos principais compostos fenólicos.

| <i>Composto fenólico</i> | <i>Bioatividade</i> |
|--------------------------|--|
| <i>hidroxitirosol</i> | Antioxidante, cardioprotetor e antiaterogênico, quimiopreventivo, antimicrobiano e antiviral, anti-inflamatório, fungicida. |
| <i>oleuropeína</i> | Antioxidante, cardioprotetor e antiaterogênico, neuroprotetor, antiproliferativo, hipoglicémico, anti-hipertensivo, antimicrobiano e antiviral, anti-inflamatório. |
| <i>tirosol</i> | Antioxidante, anti-inflamatório, cardioprotetor e antiaterogênico, neuroprotetor. |
| <i>ácido cafeico</i> | Antioxidante, quimioprotetor, antiaterogênico, antimicrobiano, anti-inflamatório. |
| <i>ácido p-cumárico</i> | Antioxidante, antimicrobiano, quimiopreventivo. |

2.6. Legislação aplicada aos efluentes

Em Portugal, apesar das reestruturações efetuadas recentemente nos sectores de produção de azeite, ainda existem lagares a laborar com sistemas de prensas e contínuo de três fases, como já referido anteriormente. Tal como em muitos outros países, em Portugal, também houve a necessidade de regulamentar a atividade industrial com recurso a uma série de leis que assumem um papel preponderante quanto à proteção dos recursos disponíveis, sendo aplicadas tanto à utilização como à descarga dos efluentes em questão, estando na Figura 2.9, presentes alguns dos Decretos-Leis/despachos mais relevantes e os pontos por eles focados.

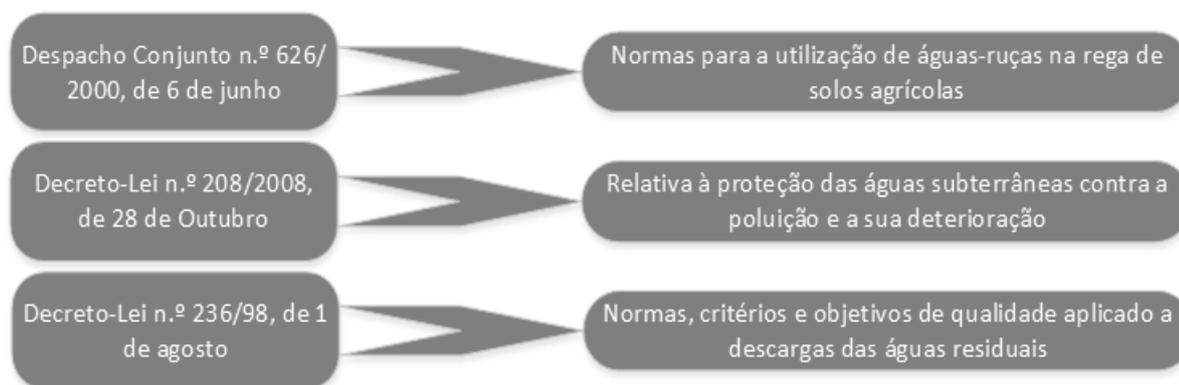


Figura 2.9 – Quadro legislativo aplicado ao efluente em estudo.

Existem outras regulamentações da responsabilidade de cada município, sendo esses documentos que regulam a descarga de efluentes nos coletores municipais, tendo por base valores de parâmetros máximos (CQO, pH, entre outros) característicos, estabelecidos pelos municípios (VLD – Valores Limite de Descarga). Estes, contudo, são comumente diferentes dos parâmetros máximos estabelecidos no Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto (VLE – Valores limite de emissão), referentes às descargas de águas residuais nos recursos hídricos e no solo.

Na Tabela 2.2 estão apresentados alguns dos parâmetros relativos a ambos os regulamentos, sendo os valores do município referentes a Coimbra.

Tabela 2.2 – VLE e VLD relativo aos efluentes.

| Parâmetro | VLD | VLE |
|---|-----------|------------------------------|
| pH | 5,5 – 9,5 | 6 – 9 |
| SST (mg/l) | 1000 | 60 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 800 | 40 |
| CQO (mg O ₂ /l) | 1000 | 150 |
| Fenóis (mg ácido gálico/l) | 0,5 | 0,5 |
| Coloração | – | Não visível na diluição 1:20 |

3. Fundamentos teóricos

Neste capítulo será efetuada uma abordagem dos princípios fundamentais dos processos usados neste trabalho, partindo dos processos de separação por membranas (ultrafiltração e nanofiltração), seguido do processo de adsorção/permuta iônica e por fim o processo de oxidação avançada (Fenton).

3.1. Processos de separação por membranas (PSM)

Existem vários tipos de processos de filtração por membranas conduzidos sob pressão: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO). Utilizam principalmente como força motriz o diferencial de pressão, contudo existem outras forças de diferentes naturezas, tais como o gradiente de concentrações e o gradiente de potencial elétrico. As diferentes características destas tecnologias encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características de diversos processos de separação por membranas.

| Tipo de filtração | Tamanho dos poros (nm) | Pressão de operação (bar) | Aplicações |
|-------------------|------------------------|---------------------------|--|
| Microfiltração | 50 – 2000 | 0.1 – 1 | Remoção SS, Clarificação. |
| Ultrafiltração | 2 – 50 | 0.5 – 5 | Separação de macromoléculas em solução |
| Nanofiltração | <2, ou não porosas | 1.5 – 40 | Remoção de micro-solutos orgânicos, sais monovalentes. |
| Osmose Inversa | Não porosas | 20 – 100 | Remoção de sais e micro-solutos |

Os processos de separação recorrem a membranas como barreira seletiva que separa duas fases (alimentação e permeado) e restringe, de modo total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies presentes nas fases. Estes sistemas são empregues com os objetivos de separar, purificar, fracionar ou concentrar soluções/solutos (Habert et al. 2006).

Um dos conceitos que é de certo muito utilizado na caracterização das membranas associados aos processos de filtração é o MWCO (*Molecular weight cut-off*). Este conceito relaciona-se com o valor do peso molecular do soluto para o qual a membrana o retém com uma eficiência de 90% (Baker, 2004)

As membranas usadas nesses processos podem ser classificadas segundo a sua natureza, podendo estas ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As sintéticas são subdivididas em orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas). Quanto à sua morfologia

e estrutura são classificadas como densas (não porosa) ou porosas, simétricas ou assimétricas, sendo as membranas porosas associados aos processos de microfiltração e ultrafiltração, enquanto que a nanofiltração e osmose inversa utilizam membranas não porosas (Habert et al. 2006).

Um das principais características dos processos de separação por membranas é que possuem a possibilidade de operar em escoamento tangencial, além da operação convencional, que promove um escoamento perpendicular a membrana. Na filtração convencional (*dead end filtration*), uma suspensão é pressionada contra a membrana, levando a deposição dos solutos sobre a superfície da membrana, provocando um aumento contínuo de polarização de concentração e conseqüentemente uma diminuição dos fluxos de permeado. Na filtração tangencial (*cross flow filtration*), a solução escoar em paralelo à superfície da membrana, apesar do efeito de polarização de concentração continuar presente é possível minimizá-lo (figura ilustrativa dos processos: Apêndice B – Figura B.1). A minimização da mesma passa pelo aumento da velocidade de escoamento, aumentando assim a velocidade de arraste das moléculas que leva a uma maior taxa de permeação, pois provoca maior turbulência do fluido próximo à superfície da membrana, arrastando os sólidos acumulados e, diminuindo assim os efeitos da polarização. Outras condições que levam a uma diminuição desse efeito são: operar a baixos valores de TMP e baixas concentrações de solutos (Pereira, 2009; Grandison & Lewis, 1997).

Segundo Cheryan (1998), o aumento da concentração de sólidos na alimentação causa o aumento na viscosidade e densidade, levando a uma diminuição da difusividade dos solutos. Contudo, este problema pode ser contornado operando com temperaturas mais altas, dado que estas levam a um aumento do fluxo de permeado, devido redução da viscosidade do fluido e possibilitam uma maior velocidade de difusão dos solutos (Lu et al. 2007). Assim sendo, os principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado são: a pressão (TMP), a temperatura, concentração de alimentação e a velocidade de escoamento tangencial.

Caracterização do desempenho das membranas

Para determinar o desempenho das membranas é necessário recorrer a determinação de dois parâmetros: o fluxo e a seletividade. A seletividade é comumente expressa com base no coeficiente de rejeição (R%), sendo determinada com base na equação 3.1.

$$R(\%) = 1 - \frac{C_P}{C_F} \times 100 \quad (3.1)$$

onde C_F representa a concentração de um soluto ou parâmetro agrupado (CQO, TPh, entre outros) na alimentação e C_P a concentração desses mesmos no permeado.

Dado os processos de filtração serem conduzidos sob um gradiente de pressão, o fluxo de água pura através da membrana é calculado com base na equação de Darcy (eq. 3.2)

$$J_v = L_p \times \Delta P = \frac{1}{\mu \times R_m} \times \Delta P \quad (3.2)$$

onde J_v é o fluxo de permeado, L_p a permeabilidade da membrana, μ é a viscosidade da solução, R_m é a resistência intrínseca da membrana. Tendo a equação (3.2), também é possível calcular a permeabilidade da membrana, sendo esta determinada experimentalmente pelo declive da reta que relaciona o fluxo de permeado da água com a diferença de pressão aplicada. Do mesmo modo obtém-se a resistência da membrana, sendo o valor da mesma obtido através do inverso da permeabilidade.

Contudo, não se tratando a alimentação de água pura é necessário introduzir na equação 3.2 um termo correspondente à pressão osmótica da solução. Esse termo assume uma necessidade relevante para processos de osmose inversa, contudo também pode assumir um papel importante nos processos de nanofiltração e ultrafiltração, tendo para este último um menor impacto. Neste caso obtemos então um novo modelo para descrever o fluxo, sendo esse o modelo de Wijmans (Equação 3.3) (Zaidi & Kumar, 2004):

$$J_v = \frac{1}{\mu \times R_m} \times (\Delta P - \Delta \pi); \Delta \pi = \frac{RT\Delta Cn}{M} \quad (3.3)$$

onde $\Delta \pi$ é a variação de pressão osmótica, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura, ΔC é a variação de concentração do soluto, n é a quantidade química dissociada e M é a massa molar do soluto. Este considera a concentração da alimentação igual à concentração junto a membrana, não sendo sempre verdade dado a existência do efeito de polarização de concentração. Este fenómeno advém da acumulação dos solutos rejeitados junto à interface da membrana, formando assim uma camada (camada gel) que cria uma resistência adicional ao transporte do soluto (Shirazi et al. 2010). Contudo, quando as concentrações de solutos são baixas, essa pressão (osmótica) é próxima de zero, sendo tipicamente zero para fluxos proporcionais à diferença de pressão.

Mecanismos de separação existentes nas membranas

Os mecanismos associados aos processos de separação variam de acordo com o tipo de membranas e com a morfologia da própria, como já referido anteriormente. Para o processo de

ultrafiltração, tendo uma membrana porosa, o mecanismo que predomina na rejeição de componentes é o de exclusão por tamanhos. Na nanofiltração, dado que recorre a membranas densas, existem três tipos de mecanismos de rejeição mais comuns (Quintanilla 2010):

- **Exclusão por tamanhos:** neste a rejeição de compostos está diretamente relacionada com o MWCO da membrana, tal como no processo de ultrafiltração.
- **Repulsão electrostática (Efeito de Donnan):** este assume um papel importante quanto a rejeição de compostos que possuem carga, dado que se refere às interações eletrostáticas entre os iões e a membrana. Os iões que possuem o mesmo sinal de carga da membrana são excluídos e os iões que apresentam carga de sinal oposto à membrana podem ser atraídos. Quanto à variação das cargas, esta está diretamente relacionada com o pH da solução.
- **Interações adsortivas:** deve-se à adsorção de compostos hidrofóbicos na membrana, sendo este mais significativo para espécies neutras e para fluxos de permeados elevados, que se obtém com o aumento de pressão do sistema, estando então esta última diretamente ligada ao processo adsortivo.

Fouling

O fouling é um fenómeno que ocorre frequentemente em processo de separação por membranas. Consiste na deposição e acumulação de espécies presentes na alimentação sobre a superfície da membrana ou no interior dos seus poros durante a fase de polarização da concentração, causando uma diminuição do fluxo de permeado devido a existência de uma resistência adicional. De modo a se tentar minimizar este fenómeno a membrana deve ser limpa regularmente, tentando-se assim manter a permeabilidade inicial da mesma (Corbatón-Báguena et al. 2013; Pereira 2009)

Existem algumas propriedades relativas aos efluentes e aos compostos neles presentes que contribuem para a formação de fouling: o tamanho de partículas, o diferencial de pressão, o fluxo de permeado, a carga dos compostos, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade.

O valor do fouling (FI) e a resistência específica podem ser determinados, tanto para uma operação com fluxo de permeado constante como de pressão constante. O primeiro (*Fouling Index*) é obtido com base na equação 3.4,

$$FI = 1 - \frac{L_{p,j}}{L_{p,0}} \quad (3.4)$$

onde $L_{p,0}$ é a permeabilidade da membrana virgem e $L_{p,j}$ é a permeabilidade da membrana após cada lavagem, sendo esta última obtida com base na equação 3.5

$$L_{p,j} = \frac{1}{\mu R_{m,j}} \quad (3.5)$$

Uma vez que este fenômeno causa uma resistência adicional no sistema, também deveria estar contabilizado na lei de Darcy (equação 3.2), sendo deste modo adicionado um parâmetro correspondente a essa mesma resistência, passando assim a equação de Darcy a ser descrita pela equação 3.6.

$$J_v = L_p \times \Delta P = \frac{1}{\mu(R_m + R_f)} \times \Delta P \quad (3.6)$$

Onde R_f corresponde à resistência da camada formada pelo fouling.

3.2. Processos de adsorção/permuta iônica

Os processos de adsorção e permuta iônica são baseados na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, envolvendo um contacto íntimo entre duas fases, podendo estas serem do tipo sólido-líquido ou sólido-gás. Estes processos têm como principal objetivo a purificação de correntes (efluentes líquidos ou gasosos) ou a de separação de componentes de uma mistura.

Na adsorção existem dois tipos de mecanismos: a adsorção química e física. Na adsorção química (quimissorção), o soluto adere à superfície do adsorvente (resina) através da formação de ligações químicas sendo estas geralmente fortes. Estes processos são muito específicos e usados sobretudo em reações catalíticas e em processos de permuta iônica. Na adsorção física (fisissorção), o soluto adere à superfície do adsorvente através de forças intermoleculares (do tipo *Van der Waals*), podendo formar uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas. Ao contrário da adsorção química este processo é pouco específico. Além disso, os processos de adsorção física são comumente reversíveis, podendo as resinas serem regeneradas por processos de dessorção adequados ou recorrendo a uma solução de regeneração (Fu & Wang, 2011).

Dado que os processos de adsorção são baseados em fenômenos de superfície é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa, estando a capacidade de adsorção dependente do tipo e tamanho dos poros, bem como da distribuição dos mesmos e da natureza da superfície do

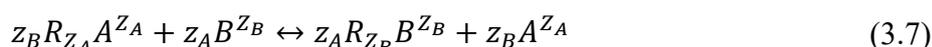
adsorvente. Outros parâmetros importantes que influenciam os processos de adsorção são: pH, temperatura, concentração inicial de soluto e tempo de contacto.

Quanto às resinas mais comumente comercializadas são geralmente orgânicas sintéticas, apresentadas sob a forma de sólidos esféricos ou granulados, com uma estrutura tridimensional macroporosa reticulada, sendo estas formadas por uma cadeia de hidrocarbonetos (usualmente poliestireno) linear, reticulada com divinilbenzeno (DVB). O DVB torna o material insolúvel e de acordo com a quantidade presente na estrutura estabelece a porosidade da matriz e o seu grau de inchamento (*swelling*). As propriedades mecânicas e dureza da resina deve-se às ligações cruzadas que esta possui.

Permuta iónica

A permuta iónica consiste na troca estequiométrica e reversível de catiões ou aniões numa fase líquida por catiões ou aniões de uma resina permutadora de iões, sendo esta insolúvel em água. A permuta dos iões fixados nos grupos funcionais das resinas por iões com a mesma carga presentes na solução é promovida de forma a que a neutralidade em ambas as fases se mantenha. Contudo, apenas ocorre se os grupos funcionais da resina tiverem maior seletividade para os iões na solução do que para os iões presentes no grupo funcional (Kirk-Othmer 1992). Existem uma grande variedade de materiais com capacidade de permuta, sendo possível enumerar alguns, os permutadores iónicos minerais, sintéticos inorgânicos e certos carvões e resinas, sendo as resinas orgânicas os permutadores mais utilizados na indústria (Faria, 2011)

A troca de iões implica a ionização do permutador (resina) e o equilíbrio de permuta iónica pode ser traduzida pela equação seguinte (3.7):



onde A^{z_A} e B^{z_B} são os iões da resina e os presentes em solução, respetivamente. R_z , representa o adsorvente (resina) e z_A e z_B são as valências iónicas das espécies A e B, respetivamente.

A constante de equilíbrio, ou coeficiente de seletividade, pode ser definida pela seguinte equação (3.8).

$$K_{A,B} = \frac{\bar{C}_A^{z_B} \times C_B^{z_A}}{C_A^{z_B} \times \bar{C}_B^{z_A}} \quad (3.8)$$

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, respetivamente. \bar{C}_A e \bar{C}_B são as

concentrações de equilíbrio das espécies A e B na resina e z_A e z_B são as valências iônicas das espécies A e B.

A capacidade de permuta é um parâmetro da resina (equação 3.9) que define a quantidade de iões que a resina consegue adsorver, estando essa diretamente relacionada com a quantidade de grupos funcionais. Depois de esgotada, esta pode ser recuperada fazendo passar uma solução regenerante.

$$\text{Capacidade} = \frac{n^{\circ} \text{ de equivalentes de iões permutados}}{m_{\text{resina}}} \quad (3.9)$$

Caracterização do desempenho das resinas

Para determinar o desempenho das membranas é necessário recorrer à determinação da seletividade da mesma, sendo esta comumente expressa com base na eficiência de adsorção (A %) e determinada com base na equação 3.10.

$$A(\%) = 1 - \frac{C_e}{C_F} \times 100 \quad (3.10)$$

onde C_F representa a concentração de um soluto ou parâmetro agrupado (CQO, TPh) na alimentação e C_e a concentração desses após atingido o equilíbrio de adsorção.

Isotérmicas de equilíbrio

As isotérmicas de adsorção são consideradas aproximações termodinâmicas apropriadas para avaliar a capacidade de adsorção, sendo essas obtidas colocando em contacto com uma solução de concentração conhecida com diferentes massas de adsorvente até se atingir o equilíbrio. Estas isotérmicas representam a quantidade de soluto removido q ($\text{g}_{\text{adsorvido}}/\text{g}_{\text{sólido}}$) em função da concentração de equilíbrio do soluto C_e (mg/l), à temperatura constante, sendo representada na seguinte figura (Figura 3.1) as isotérmicas de adsorção mais comum.

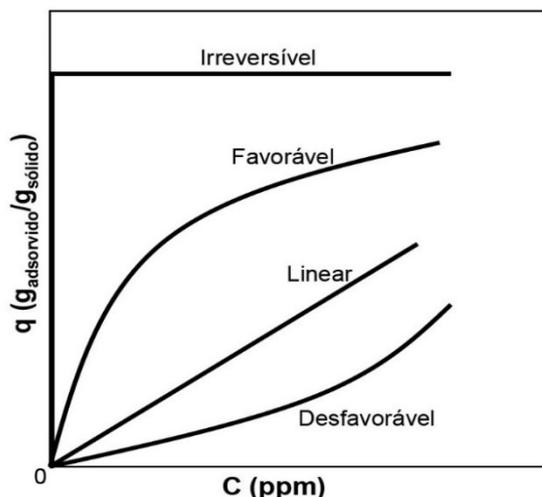


Figura 3.1 - Isotérmicas de adsorção mais comum (adaptado de McCabe, 2001).

Quando a isotérmica é de forma linear, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não sendo possível identificar a capacidade máxima de adsorção. As isotérmicas de formas côncavas indicam que o processo é favorável, pois consegue-se, em pequenas concentrações de solução, valores altos de remoção do adsorvato. Já para as que possuem forma convexas o processo é não favorável, devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Contudo, estas isotérmicas são importantes para o estudo do processo de dessorção, onde o produto adsorvido pode ser recuperado. Em casos extremos, obtém-se uma adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração.

Existem modelos que permitem descrever os dados experimentais obtidos, neste estudo foram empregues dois tipos de isotérmicas, a de Langmuir e a de Freundlich.

- **Isotérmica de Freundlich**

A isotérmica de Freundlich é um modelo empírico baseado na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogéneas, isto é, superfícies constituídas por sítios ativos com diferentes afinidades de adsorção. Esta sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente com a cobertura da superfície pelo soluto. Este modelo é representado pela

$$q_e = K_F \times (C_e)^n \quad (3.11)$$

equação 3.11.

Onde:

q_e – quantidade de soluto adsorvido em condições de equilíbrio (mg / g resina);

C_e – concentração do soluto na solução em condições de equilíbrio (mg / L);

K_F – Capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n / \text{g}$)

n – Intensidade de adsorção

- **Isotérmica de Langmuir**

Este modelo, descrito pela equação 3.13 é baseado nos seguintes pressupostos: i) adsorção em monocamada, ii) adsorção ocorre em locais específicos homogéneos do adsorvente, iii) uma vez ocupado o sitio ativo nada mais poderá ser adsorvido nesse mesmo sitio, iv) energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente v) as forças atrativas intermoleculares caem rapidamente com a distância, vi) o adsorvente tem uma capacidade finita para um dado soluto, vii) todos os sítios ativos são idênticos e energeticamente equivalentes, viii) o adsorvente é estruturalmente homogéneo, ix) não existem interações entre moléculas adsorvidas em locais vizinhos.

A isotérmica de Langmuir pode ser expressa através da equação 3.13:

$$q_e = \frac{K_L \times q_{max} \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3.13)$$

Onde:

q_e – quantidade de soluto adsorvido em condições de equilíbrio (mg / g resina);

C_e – concentração do soluto na solução em condições de equilíbrio (mg / L);

q_{max} – capacidade máxima de permuta (mg / g resina);

K_L – constante de equilíbrio de adsorção (L / mg).

3.3. Processos de oxidação avançados (POA)

Os processos designados por processos de oxidação avançados são baseados na geração de radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), podendo estes serem divididos em dois grupos (Morais, 2005):

⇒ Os processos homogéneos que ocorrem numa única fase e utilizam ozono (O_3), peróxido de hidrogénio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo.

⇒ Os processos heterogéneos que utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros).

Quanto a produção de radicais hidroxilo em fase aquosa, estes podem ser obtidos de diversas formas, sendo alguns exemplos comumente usados: através das combinações de O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , por foto-Fenton e pela combinação de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, sendo esta última mais propriamente conhecida por reagente de Fenton (Morais 2005).

Os radicais hidroxilos são agentes oxidantes fortemente reativos que apresentam, em geral, uma boa eficácia na destruição de uma vasta gama de compostos orgânicos. Isto prende-se ao facto desses radicais apresentarem um potencial de oxidação bastante elevado, quando comparado com outros (Tabela 3.2). A oxidação provocada pelos radicais pode promover a formação de espécies intermediárias menos refratárias ou pode conduzir à mineralização completa do contaminante, a CO₂ e H₂O e sais inorgânicos (Oliveros et al. 1997).

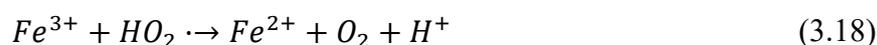
Tabela 3.2 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos (adaptado de Legrini et al. 1993).

| Espécies | Potencial de oxidação (V) |
|--------------------------|---------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxilo | 2,80 |
| Oxigénio atómico | 2,42 |
| Ozono | 2,07 |
| Peróxido de hidrogénio | 1,78 |
| Radical hidroperóxilo | 1,70 |
| Permanganato de potássio | 1,68 |

Processo de Fenton

O processo de Fenton é um método de oxidação química e coagulação de compostos orgânicos, utilizando uma mistura de peróxido de hidrogénio com iões ferrosos. Os radicais hidroxilo que atuam de forma rápida e não seletiva, resultam das seguintes reações que ocorrem no sistema, sendo estas apresentadas de seguida (Maria et al. 2007).

Para além da etapa de iniciação representada pela equação 3.14, é possível que ocorram diversas reações competitivas durante o processo de tratamento, envolvendo Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂, OH·, HO₂· e radicais derivados do substrato, sendo estas descritas nas seguintes reações (3.15 – 3.19) (Venkatadri & Peters, 1993).



A equação (3.15) ocorre preferencialmente quando se trabalha com excesso de íões Fe^{2+} , esta pode induzir uma diminuição da eficiência da oxidação de poluentes, dado que os íões podem agir como capturadores dos radicais hidroxilo. As equações (3.16) e (3.17) ocorrem quando existe um excesso de peróxido de hidrogénio, levando esse também a uma redução das taxas de oxidação, devido ao consumo tanto dos radicais hidroxilos como dos hidroperóxilo. Quanto às reações (3.18) e (3.19), essas podem ocorrer devido aos íões Fe^{3+} formados nas outras reações (3.14, 3.15 e 3.17). Na reação (3.19) existe uma decomposição do peróxido em radicais hidroperóxilo ($HO_2 \cdot$) com um menor poder de oxidação (Tabela 3) e a regeneração dos íões Fe^{2+} . Enquanto que na reação (3.18) os radicais hidroperóxilo ($HO_2 \cdot$) são consumidos e existe a formação de íões Fe^{2+} , contudo estas duas ultimas reações (3.18 e 3.19) são desprezáveis (Morais, 2005).

O radical hidroxilo apresenta um tempo de vida extremamente curto, dado que é muito reativo e pode ser consumido em diversas reações, tais como (3.15) e (3.16). Quando os radicais hidroxilos estão na presença de matéria orgânica, representada por RH provocam oxidação da mesma e por consequente a degradação da matéria orgânica, sendo a reação de oxidação representado pela equação (3.20).



O H_2O_2 que porventura não tenha sido consumido na reação não se apresenta como um fator preocupante dado que rapidamente se decompõe para formar água e oxigénio como produtos, sendo do ponto de vista ambiental uma mais valia do uso deste reagente. Contudo este processo apresenta algumas desvantagens tais como a formação de lamas devido à precipitação dos hidróxidos de ferro e de complexos organometálicos insolúveis e à necessidade de concentrações elevadas de ferro, dado a regeneração dos íões Fe^{2+} ser extremamente lenta. Por outro lado, a carga de peróxido de hidrogénio tem de ser elevada para conseguir a mineralização de um contaminante (Morais, 2005).

De modo a determinar o desempenho do processo de Fenton é necessário recorrer a determinação da remoção (R) atingida pelo mesmo nos parâmetros CQO e TPh, para isso recorre-se a equação 3.21.

$$R(\%) = 1 - \frac{C_{inicial}}{C_{final}} \times 100 \quad (3.21)$$

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

4. Estado da arte

No presente capítulo será efetuada uma revisão da literatura relativa a caracterização dos efluentes de lagar de azeite (OMW), à sua valorização e tratamento. Esta secção está dividida em três partes. Na primeira são apresentados resultados de caracterizações físico-químicas dos respetivos efluentes provenientes de diferentes tipos de extração. Na segunda parte serão abordadas as condições de operação, bem como as principais conclusões retiradas, relativas à aplicação de processos de separação por membranas, oferecendo maior atenção aos processos de ultrafiltração e nanofiltração. Numa terceira e última parte serão apresentados resultados relativos ao tratamento de OMW através de processos avançados de oxidação com especial enfoque no processo de Fenton.

4.1. Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite

Como se pode observar na Tabela 4.1, os OMW apresentam elevada carga orgânica e uma grande variabilidade, estando esta diretamente ligada aos processos de extração que lhes deram origem. Os efluentes obtidos em processos tradicionais (prensas), apresentam cargas orgânicas mais elevadas quando comparados com os obtidos nos processos de 3 fases, dado que este último processo recorre a quantidades de água maiores durante a extração, originando efluentes mais diluídos. Contudo, estas afirmações não são lineares dependendo de uma série de outros fatores abordados anteriormente (ex: condições edafoclimáticas do cultivo, época de colheita, entre outros).

Tabela 4.1 – Trabalhos publicados com caracterizações de diferentes efluentes de lagares de azeite provenientes de diferentes tipos de extração.

| Parâmetros | Unidades | [1] | [2] | [3] | [4] | [5] | [6] | Intervalo de valores | |
|---------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------|------------|
| Sistema de extração | | 3 Fases | Prensas | 3 Fases | 3 Fases | 3 Fases | Prensas | Prensas | |
| CQO | g/l | 92.5 | 158.2 | 16.5 | 27.4 | 48 | 156 | 60.5 | 16.5-158.2 |
| CBO ₅ | g/l | 45.5 | 68.7 | - | 4.5 | - | - | 10.2 | 45.5-68.7 |
| pH | - | 4.8 | 4.6 | 5.2 | 4.96 | 5.7 | 5.3 | 4.3 | 4.-5.7 |
| TPh | g/l | 10.7 | 17.2 | 0.8 | 0.26 | 8.8 | 4.1 | 0.56 | 0.56-10.7 |
| N total | g/l | 0.8 | 1.2 | 0.06 | - | 0.9 | - | - | 0.06-1.2 |
| ST | g/l | 63.5 | 99.7 | 11.5 | 17.4 | - | 90 | 6.8 | 11.5-99.7 |
| Biodeg.* | - | 0.49 | 0.43 | - | 0.16 | - | - | 0.17 | 0.16-0.49 |

*Biodegradabilidade

[1] – (Vlyssides et al. 2004); [2] – (Paraskeva et al. 2007); [3] – (Alver et al. 2015); [4] – (Karpouzias et al. 2010); [5] – (El-Abbassi et al. 2011); [6] – (Lucas & Peres 2009).

4.2. Processos de separação por membranas

A utilização de processo de separação por membranas é decerto uma tecnologia bem desenvolvida, sendo utilizada com sucesso há mais de três décadas na alimentação, na produção de bebidas, tratamento de substratos e águas residuais (Galanakis et al. 2010). Esta oferece algumas vantagens comparativamente com outras tecnologias, tais como, um baixo consumo energético, não requer aditivos, trabalha em condições de operação suaves, apresenta separações eficientes e é de fácil *Scale up* (Cassano et al. 2013). Dadas as vantagens esta metodologia tem sido alvo de diversos estudos pela comunidade científica.

No presente trabalho, a aplicação destes sistemas tem como principal objetivo a recuperação e concentração de compostos fenólicos de baixo peso molecular a partir de efluentes de lagares de azeite. Na Tabela 4.2 estão sintetizados alguns artigos que usam processo de separação por membranas no tratamento e valorização de águas-ruças.

Como se pode ver pela Tabela 4.2, de um modo geral todos os autores aplicaram um processo de pré-tratamento prévio (crivagem, MF, filtração com papel, entre outros), dada a elevada quantidade de sólidos grosseiros presentes nos efluentes de lagares de azeite, com objetivo de reduzir as incrustações e o fouling em etapas posteriores. De seguida ao pré-tratamento os efluentes são comumente tratados em membranas de UF assegurando um permeado clarificado com diminuição reduzida dos valores de CQO e TPh, estando esta redução diretamente ligada à natureza da membrana, ao MWCO da mesma e as características do efluente processado (Paraskeva et al. 2007). As membranas poliméricas são as mais investigadas nestes processos, contudo estas apresentam valores de fouling elevados quando comparadas com as cerâmicas, tendo estas últimas provado serem mais resistentes. Porém existem ainda poucos estudos relativos ao tratamento de OMW com esses materiais.

Os processos de NF são bastante comuns, contudo estes não podem ser usados sem um tratamento prévio recorrendo a processos de filtração como UF ou por vezes MF. De facto, a elevada quantidade de sólidos (SS) presente em alguns efluentes provocariam o entupimento da membrana. Os processos (NF) asseguram uma elevada remoção de vários parâmetros tais como o CQO (97%), o TPh (98%), a cor, entre outros, conseguindo obter-se um concentrado de compostos fenólicos e um permeado com características atrativas quanto aos valores reduzidos de carga orgânica (di Lecce et al. 2014). Por vezes também é empregue um último tratamento por RO, com objetivo de atingir um valor elevado de pureza de água, contudo este processo apresenta elevados custos que o tornam menos atrativo do ponto de vista industrial.

Tabela 4.2 – Compilação dos trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por membranas nos efluentes de lagares de azeite.

| Técnica | Condições de Operação | Conclusões importantes | Referência |
|-------------|---|---|-------------------------------|
| UF | Efluente: OMW, tipo de extração 3 fases. Pré-tratamento: aplicação de filtro de tecido de algodão, e uma MF (membranas tubulares de PP, D = 0,2 µm) Condições de MF: T=25°C e PTM=0.5 bar. Membranas de UF (PES, celulose regenerada) usadas: 4, 5, 10 kDa. Membranas abaixo de 4, 5 kDa nas seguintes condições: T = 25°C e PTM = 5 bar. Membranas com 10 kDa: T = 25°C e PTM = 2 bar. | Pré-tratamento: redução das incrustações (fouling), no processo de UF. Polifenóis recuperados nas frações de permeado. Membranas de celulose: apresenta fluxos de permeados mais elevados e oferecem melhores resultados. Membrana (MWCO) versus Rejeição (%): • PES: 4, 10 kDa, respetivamente 48.3 % e 33.5 % • Celulose regenerada: 5, 10 kDa, respetivamente 21.3% e 8.7 % | (Cassano et al. 2011) |
| UF e NF | Efluente: OMW, tipo de extração: 3 fases. Pré-tratamento: filtração com tecido de algodão. Membranas usadas: duas UF e uma NF I. UF (PTM = 0.43 bar, Q _f = 433 L/h, T = 18 °C, tamanho nominal do poro = 0,02 µm) II. UF (9 bar, T = 30 °C, F = 600 L/h, MWCO = 1000 Da) III. NF (T = 29 °, P = 5 e 9 bar, MWCO = 90 Da). | Pré-tratamento: redução de SS de 5.4 a 3.8 % (w/w). Primeira UF usada para remover a totalidade dos SS, com objetivo, a redução de fouling nas etapas seguintes, apresentando uma rejeição de 26 % no TPh. Na segunda UF são recuperados a maioria dos compostos fenólicos (R = 31.8 %). NF: alimentada com permeado da UF, retido rico em fenóis, apresenta um R = 93%. | (Cassano et al. 2013) |
| UF, NF e RO | Efluentes de lagar de azeite e vinícolas. Pré-tratamento: peneiro (diâmetro poro = 0.125 mm). Filtração cross-flow em descontínuo a Escala piloto. Membranas usadas: • UF (cerâmica): diâmetro de poro de 100 nm e PTM = 1 bar. • NF (polimérica): rejeição de 95 % do sal MgSO ₄ e PTM = 20 bar. • RO (polimérica): uma rejeição de 99 % do sal NaCl e PTM = 40 bar. Permeado de cada etapa segue as etapas seguintes. | Tendo por base 265 g (no volume usado) de fenóis: I. UF: 62 % dos fenóis permaneceram no concentrado, provavelmente associadas a partículas de maiores dimensões. II. NF: • Mostrou capacidade de remoção de compostos com MW > 468 g/mol em 90 %. • 28 % dos fenóis permaneceram no concentrado (fenóis complexos). III. RO: 9 % dos fenóis permaneceram no concentrado (compostos com MW < 500 g/mol). | (Zagklis & Paraskeva 2014) |
| UF, NF e RO | Efluente: OMW, tipo de extração: 3 fases. Escala piloto, operação descontínua, filtração cross-flow. Pré-tratamento: Peneiramento (diâmetro poro = 80 µm). Membranas usadas: • UF (cerâmica): diâmetro de poro de 100 nm, T = 15-50 °C e PTM = 1-2.5 bar. • NF (polimérica): MWCO = 200 Da e PTM = 10-30 bar. • RO (polimérica): MWCO = 100 Da e PTM = 20-40 bar. Permeado da UF foi usado para alimentar a NF e a RO. | UF (corrente de permeado): • Aumento da PTM: aumento da remoção de CQO, e de teor fenólico. • Aumento da temperatura: Diminuição do teor fenólico, aumento da remoção de CQO, diminuição da turbidez. NF: • Aumento da PTM: diminuição do teor fenólico, de CQO e dos SST no permeado RO: comportamento semelhante a NF, diminuição do teor fenólico e de CQO no permeado mais elevada. | (Paraskeva et al. 2007) |
| MF, NF | Efluente: OMW, tipo de extração: 3 fases. Pré-tratamento: filtração com filtro de algodão. Membranas usadas: • MF (Al ₂ O ₃): com tamanho de poro = 200 nm, PTM = 0.72 bar, Q _{alimentação} = 760 L/h, T = 22 °C, reciclagem da corrente de retido, t _{operação} = 6-7 h. • NF (Nadir N30F): MWCO = 578 Da, T = 20 °C, PTM = 8 bar. Permeado da MF tratado na NF, permeado da NF concentrado por DO ou por VMD. | MF (permeado): • Foram recuperados 78 % dos polifenóis e houve uma redução de 91 % dos SST. • Principal composto fenólico presente: hidroxitirosol (54 %). NF (permeado): • Rejeição de 5% dos compostos fenólicos de baixo MW. • Principal composto fenólico presente: hidroxitirosol (56 %). Perda de fluxo ao longo do tempo (incrustações). Solução mais concentrada em polifenóis (C = 0.5 g/L) obtida na DO. | (Garcia-Castello et al. 2010) |
| UF | Efluente: OMW, tipo de extração: 3 fases. Escala laboratorial. Concentrado recirculado. Temperatura operação 22-24 °C Membranas: UF (polimérica) com MWCO = 100 kDa Condições de operação: P = 1 e 3 bar, caudal da alimentação de 100 e 200 L/h. Tempo de operação = 120 min | Aumento do caudal de alimentação e da pressão resulta na diminuição da eficiência de remoção de CQO. Maior remoção de CQO atingida com caudal de alimentação = 100 L/h e P = 1 bar (R = 81,6%). Fluxo de permeado aumenta com da PTM até 2 bar, mas entre 2,5 e 3 bar observou-se um fluxo constante devido a camada de bolo formada, aumento da TMP acelera entupimento da membrana. | (Akdemir & Ozer 2008) |

Tabela 4.2 – Compilação dos trabalhos publicados no âmbito da aplicação de Processos de Separação por membranas nos efluentes de lagares de azeite (continuação).

| Técnica | Condições de Operação | Conclusões importantes | Referência |
|---------|--|--|--------------------------|
| UF | <p>OMW. Pré-tratamento: filtração inicial do efluente real. Escala laboratorial. Membrana usada: UF com MWCO = 10 kDa. Condições de operação:</p> <ul style="list-style-type: none"> pH = 3, 5 e 9. PTM = 0,5, 1 e 2 bar. | <p>Pré-tratamento: remover a maior parte dos SS. PTM não revela diferenças muito significativas na rejeição de TPh ($\approx 50\%$) CQO ($\approx 15\%$). pH: governa a carga dos poluentes que irá influenciar a sua interação com a membrana, para os valores de 3, 5 e 9, observou-se uma rejeição de TPh de 50, 36 e 60 %, respetivamente. A rejeição de CQO, essa não apresenta variação com pH, ficando pelos 15 %. O fluxo de permeado não apresenta uma grande variação com pH.</p> | (Martins et al. 2015b) |
| UF | <p>Efluente: OMW, tipo de extração: prensas. Extração liquido-liquido prévia. Membrana usada:</p> <ul style="list-style-type: none"> UF (PVDF), com MWCO = 180 kDa. <p>Adição de um surfactante SDS (Sodium Dodecyl Sulfate salt) em diferentes concentrações (0, 5 e 10 vezes a CMC). Condições de operação: pH entre 2 e 12, PTM tomando os valores de 1,5, 2, 3,5, 4 bar.</p> | <p>Extração: remove vestígios de lípidos e concentra polifenóis. Condições ótimas obtidas: P = 4 bar, 10 CMC e pH = 2. Método de filtração reduz significativamente a cor (87 %) e o CQO (95,7 %). Para uma concentração de SDS de 10 CMC, a rejeição diminui com o aumento de pH e atinge R > 70 % para um pH = 2. Processo permitiu obter um concentrado de fenóis.</p> | (El-Abbassi et al. 2011) |
| MF e NF | <p>Efluente: OMW, tipo de extração: 3 fases. Pré-tratamento: Filtração inicial com filtro de tecido de algodão. Membranas usadas:</p> <ul style="list-style-type: none"> MF (polipropileno) a escala piloto: tamanho de poro = 0,2 μm, PTM = 0,35 bar, taxa de fluxo = 400 L/h, T = 25 °C e reciclagem do retido. NF (poliamida): MWCO = 200 Da PTM = 6 e 15 bar, T = 22 °C <p>Processamento de duas diferentes amostras (F1 e F2) coletadas em dois períodos diferentes com diferentes concentrações de CQO, TPh e valores de TAA.</p> | <p>Pré-tratamento: Redução SS: 5,4 % para 3,8 % (w/w). MF: baixa rejeição do TPh e CQO, permeado para posterior concentração do TPh na etapa da NF Redução de mais 97 % de CQO em ambas as amostras no permeado da NF e aumento de 77 % (F1) e 352 % (F2) no retido. Aumento de 98 % do TPh (F1) no retido da NF e diminuição de 77 % no permeado, comportamento semelhante para F2. Aumento do TPh no retido da NF em ambas as amostras, obteve-se uma redução de 97,2 % (F1) e 99,2 % (F2) no permeado. Permeado NF com condições próximas da de descarga.</p> | (di Lecce et al. 2014) |
| NF | <p>Soluções aquosas de fenol com a seguintes concentrações: 0,05 e 0,20 kg/m³ Reciclagem do concentrado, processo levado até obtenção de uma concentração constante de fenóis na alimentação. Membranas usadas (NF, poliamidas):</p> <ul style="list-style-type: none"> NF-99, rejeição $\geq 98\%$ do sal MgSO₄. NF-97, rejeição $\geq 97\%$ do sal MgSO₄. DSS-HR98PP, rejeição > 97,5 % do sal NaCl. <p>Condições de operação: fluxo alimentação = $2,78 \times 10^{-5}$ m³/s, pH = 8, T = 25 °C e PTM usadas foram 10, 15, 20 bar.</p> | <p>Fluxos de permeado mais elevados para maiores PTM. Concentração inicial de fenóis não apresenta influência clara sobre o fluxo de permeado. Membrana DSS-HR98PP apresenta maiores percentagens de rejeição (> 75 %). As diferentes percentagens de rejeição obtidas podem ser atribuídas a características moleculares dos compostos orgânicos, podendo ajudar a adsorção de fenóis na membrana. Variação de pH não apresenta dados claros para a membrana DSS-HR98PP.</p> | (Bódalo et al. 2009) |
| UF | <p>OMW, obtido através de um processo de extração de 3 fases. Conservado a 4 °C no escuro. Pré-tratamento: Duas filtragens com filtro de cartucho (tamanho nominal do poro = 20 μm), uma a pH = 2 e outra a pH = 6. Membranas usadas (poliméricas):</p> <ul style="list-style-type: none"> JW com MWCO = 30 kDa MW com MWCO = 100 kDa <p>Estudo da influência da PTM (1, 2, 3, 4 bar) com diferentes caudais de alimentação (100, 150, 200 L/h). Sistema contínuo.</p> | <p>Pré-tratamento: Redução de CQO = 63 %. O aumento das seguintes variáveis, pH, caudal de alimentação e PTM levam todas a um aumento do fluxo de permeado. PTM elevadas são mais seguras contra problemas de incrustações. 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. Remoção de CQO mais elevada em MW (84%, após 120 min de operação).</p> | (Akdemir & Ozer 2009) |

4.3. Adsorção/Permuta iónica

A adsorção por resinas poliméricas não carregadas tem sido amplamente estudada como uma técnica eficaz para a remoção hidrocarbonetos de águas. Porém, a utilização de resinas aniónicas tem apresentado resultados mais promissores na remoção de fenóis. As resinas de permuta iónica mostram ser mais seletivas, sendo que para além do processo de adsorção comum, ocorre também a permuta iónica (ligação química), sendo este último o principal mecanismo presente, melhorando a remoção de fenóis em soluções alcalinas, dado a conversão dos mesmos nos seus sais (fenolatos) (Carmona et al. 2006). As resinas de permuta iónica de base forte, apresentaram melhores resultados na remoção de fenóis com valores de remoção na ordem dos 94% para pH alcalinos, contudo estes valores são obtidos com efluentes simulados (Víctor-Ortega et al. 2016), existindo poucos estudos dessas resinas para efluentes reais. Alguns estudos sobre os processos de adsorção/Permuta iónica estão apresentados na Tabela 4.3.

A utilização desta técnica depende de vários fatores tais como a temperatura, o pH, características do adsorvente e propriedades químicas dos adsorvatos. Os fenóis após serem adsorvidos nas resinas, sofrem um processo de dessorção para a recuperação dos mesmos, sendo que vários solventes têm sido empregues tais como, soluções de NaOH, etanol, etanol acidificado, entre outros.

Tabela 4.3 – Compilação de trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de adsorção/Permuta iónica para remoção/recuperação de compostos fenólicos.

| Resinas | Efluente | Condições de operação | Notas importantes | Referência |
|---|---|---|---|-----------------------------|
| Amberlyst A26 (aniónica de base forte) Amberlite IRA-67 (aniónica de base fraca). | Solução simulada composta pelo reagente fenol. | Ensaio em descontínuo para o teste de pH: t = 1h, C(fenol) = 50 mg/l, C(resina) = 3,5 g/l. Ensaio em coluna: Q = 0,17 L/min, T = 25°C Estudo do efeito da concentração inicial de fenol (5, 25 e 100 mg/l), do pH e da regeneração das resinas para a recuperação do fenol adsorvido. | Condição de equilíbrio atingida após 1h. Um aumento da concentração inicial de fenol leva a um aumento da capacidade de absorção das resinas. pH alcalino favorece a conversão de fenol para fenolato aumentando assim a sua afinidade com resinas aniónicas. Amberlite IRA-6 apresenta valores de remoção mais elevados para pH = 7 (R = 57%). Amberlyst A26 apresenta remoções altas para valores de pH ≥ 7 (R = 94%), sendo tomado por ótimo pH = 7, não se alterando muito para valores acima desse. A dessorção mostrou uma eficiência de recuperação do fenol perto de 100 %, usando uma solução de NaOH (4%) Capacidade máximas das resinas em carga fenólica é de 148.6 mg/l para A26 e 76.3 mg/l para IRA-67 | (Víctor-Ortega et al. 2016) |
| Amberlite XAD7 (fracamente polar), XAD16 (não polar), IRA 96 (polar). Isolute ENV+ | OMW, proveniente de um processo de extração de 3 fases. OMW1: 3370 | Ensaio em descontínuo: T = 25°C, 180 rpm, t = 1h. Ensaio efetuados com efluente diluído (solução tampão de acetato) e não | Todas as resinas apresentaram uma boa adsorção dos fenóis identificados. ENV+ apresentou melhor resultados, adsorvendo 84% (OMW1) dos fenóis totais numa razão S/L = 70 e 90% quando diluído, apresentando valores mais baixos para as outras resinas (68-71%), | (Bertin et al. 2011) |

Tabela 4.3 – Compilação de trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de adsorção/Permuta iônica para remoção/recuperação de compostos fenólicos (continuação).

| Resinas | Efluente | Condições de operação | Notas importantes | Referência |
|---|---|--|--|-----------------------|
| (não polar) | mg/l, pH = 4,3 OMW2: 6140 mg/l, pH = 4.6 | diluído. Diluições: 50, 20, 10 e 5% ml/ 100 ml de OMW1 | valores semelhantes obtidos para OMW2. Ordem crescente de melhores resinas: ENV+>XAD16>IRA96>XAD7. Dessorção: etanol acidificado, apresenta recuperações de 96 e 82% para XAD16 e ENV+, respetivamente. Isotérmicas: melhor ajuste com modelo de Freundlich (desfavorável). | (Bertin et al. 2011) |
| Amberlite XAD7 (fracamente polar), XAD16 (não polar), IRA 96 (polar). Isolute ENV+ (não polar) | Solução simulada composta por 10 compostos fenólicos (SPS) típicos dos OMWs (C = 10 g/l). | Ensaio em descontínuo: T = 25°C, 180 rpm, t = 1h. Ensaio efetuados com efluente diluído (solução tampão de acetato) e não diluído. Diluições: 50, 20, 10 e 5% de SPS | Tendo por base uma razão S/L = 70 (SPS, não diluída): • IRA96 e ENV+ exibem uma adsorção de 89 e 64.6% de TPh, respetivamente. • As resinas XAD: uma gama de adsorção de 45.45-49.8% dos TPh. ENV+ apresenta uma maior constante de afinidade. IRA96 apresenta valores de Q ₀ mais elevados, sendo bem representada por uma isotérmica (favorável) de Langmuir. Dessorção: ensaios efetuados com etanol simples, acidificado, alcalinizado e água. Condições alcalinas favorecem a deprotonação dos fenóis (nas matrizes não polares) e a regeneração para o caso da IRA96. Etanol acidificado apresentou melhores dessorções que o etanol simples para resinas não (ou fracamente) polares. | (Ferri et al. 2011) |
| Amberlite XAD-4 (não polar). Amberlite XAD-4-I e XAD-4-II, sintetizadas quimicamente por modificação da XAD-4. | Solução fenólica simulada com várias concentrações (200, 400, 600, 800, 1000 mg/l) | Ensaio em descontínuo: • 3 temperaturas: 298, 308 e 318 K). • t = 8h, 220 rpm. Ensaio em coluna: • Adsorção efetuada a 10 BV/h. • Dessorção (50% etanol (v/v)) | Resinas modificadas: aumento de cerca de 50% na área de superfície e no volume de poros, apresentando uma adsorção 20% superior Equilíbrio atingido após 1h. Isotérmica mais bem ajustada para todas as resinas: Freundlich (favorável). Equilíbrio de adsorção aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio ao passo que diminui com o aumento da temperatura, sendo assim a melhor T = 298 K. | (Li et al. 2013) |
| Amberlite IRA-420 (aniônica de base forte) | Solução simulada composta pelo reagente fenol. | Ensaio em descontínuo: T = 298 K, T = 48h, agitação magnética. Testes efetuados para várias razões S/L e para vários pH. | Capacidade de remoção apresentou melhores resultados que todos os adsorventes conhecidos até a data. O mecanismo de absorção que ocorre é influenciado pelo pH, sendo que para pH ácido, temos uma adsorção e para para pH alcalino passamos a ter um mecanismo de troca iônica. A remoção de fenol apresenta um aumento para valores de pH entre 9 e 14 e permaneceu constante para valores abaixo de 8. | (Carmona et al. 2006) |
| Macronet MN200 (não funcionalizada). Dowex XZ (aniônica base forte). Aurix 100 (aniônica base fraca). | Solução simulada composta pelo reagente fenol. | Ensaio em descontínuo: • T = 21°C, agitação mecânica. • Massa de resinas empregues: 0.2 e 0.3 g. • Concentrações de fenóis: 5 – 2000 mg/l. • pH testados: 3 e 11. Determinação das isotérmicas. | MN200 apresenta melhor resultados de adsorção sob condições ácidas, apresentando preferência para a forma molecular fenol. Dowex XZ e Aurix 100 apresentam melhor resultados sob condições alcalinas, este comportamento é explicado tendo em conta a dissociação do fenol, dando origem ao ião fenolato. Aurix100 apresentou melhor cinética de adsorção com concentrações iniciais mais elevadas. Dessorção: para MN200 recuperou-se 90% usando uma solução metanol/água, para a resinas aniônica, o máximo foi conseguido sob condições alcalinas, apresentado uma recuperação de 90 e 40% para Dowex XZ e Aurix 100, respetivamente. Isotérmica de lamgmuir mais bem ajustada. | (Caetano et al. 2009) |

Tabela 4.3 – Compilação de trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de adsorção/Permuta iônica para remoção/recuperação de compostos fenólicos (continuação).

| Resinas | Efluente | Condições de operação | Notas importantes | Referência |
|---|--|--|--|-----------------------|
| Amberlite XAD4 (não polar). Amberlite XAD16N. Amberlite XAD7HP | OMW proveniente de processos de filtração, sendo esse um concentrado obtido por RO. Separação dos fenóis e dos hidratos de carbono. | Absorção: • Ensaio em descontínuo: t = 3h. • Testes efetuados para razões S/L entre 20 e 120. A desorção, operou nas mesmas condições que a absorção, tendo nesta mantido a melhor razão S/L da adsorção para a desorção com 3 solventes (água ultrapura, etanol e acetona). | XAD4 apresenta maior remoção de fenóis, atingido uma remoção de cerca de 80% para uma razão S/L = 120 e de cerca de 30% dos hidratos de carbono. Na dessorção a acetona mostrou ser o melhor solvente, recuperando cerca de 80% dos fenóis e 100% dos hidratos de carbono, a água ultrapura, essa mostrou melhor remoção dos hidratos de carbono (60%) do que dos fenóis (16%) Tendo por base as afinidades para com os diferentes solventes, foi elaborado um processo em três etapas em que se efetuou em primeiro lugar a adsorção, sendo de seguida a resina lavada com água para desorver os hidratos de carbono e por fim usando etanol procedeu-se a recuperação dos fenóis. Produto final do processo possui uma concentração de 378 g (ácido gálico) /L. | (Zagklis et al. 2015) |
| Amberlite: XAD4, XAD7HP, XAD761, XAD16, FPX66. Lewatit: AF5, AF6, AF7, MonoPlus M800, M800, K6387, VPOC1600, VPOC1064, MDPH, MonoPlus SP112. Activated carbon: GAC, CAL I | Efluente simulado constituído por 5 fenóis (<i>Hydroxytyrosol</i> , <i>tyrosol</i> , <i>oleuropein</i> , <i>luteolin</i> , <i>caffeic acid</i>). Efluente real (OMW), pré-tratado com UF. | Adsorção (ensaio em descontínuo): • T = 21°C, 150 rpm. • Cada frasco (100ml) possui 50ml de amostra e 50mg de resinas. • Ensaios a diferentes pH (2.3 e 4.5). Dessorção: - Ensaios a várias temperaturas (20, 30, 40, 50, 60 °C), 150 rpm. - Solventes usados: água destilada neutra e acidificada com HCl (pH = 3). | <i>Luteolin</i> : apresenta uma boa adsorção em todas as resinas, mostrando maior seletividade para VPOC1600. <i>Oleuropein</i> : eficazmente adsorvida pelas resinas: XAD4, XAD16, FPX66 e VPOC1064. pH baixos diminui a solubilidade dos fenóis, sendo que é necessário encontrar um pH ótimo para manter os fenóis dissolvidos (ligeiramente ionizados) mas não extremamente para serem adsorvidos. AF5 apresentou uma maior seletividade para o <i>Hydroxytyrosol</i> e <i>tyrosol</i> , obtendo-se remoções na ordem dos 100%, mas esse apresentou baixos índices de dessorção em água. Resinas AFs apresentam elevada seletividade para o <i>Hydroxytyrosol</i> e <i>tyrosol</i> . pH das águas residuais é um fator chave para melhores adsorções. | (Kaleh & Geißen 2016) |

4.4. Processo de Fenton

O tratamento por Fenton é um processo atrativo do ponto de vista económico, dado que este envolve baixos custos de operação, em termos de reagentes e energia e tem sido muito empregue no tratamento de efluentes (Niaounakis & Halvadakis 2006). Como se pode observar na Tabela 4.4, todos os autores apontam valores de ótimos de pH entre 2 e 3.5. De modo geral todos os trabalhos apresentam uma elevada remoção de CQO (70 – 97%) e TPh (83 – 99%). Quanto à variação observada nas eficiências, esta pode dever-se às diferentes características dos efluentes usados, dependendo da sua origem e constituição.

Tabela 4.4 – Trabalhos publicados no âmbito da aplicação de processos de Fenton em efluentes de lagar de azeite.

| Técnica | Condições de operação | Conclusões | Referência |
|-------------|--|--|------------------------|
| Fenton-like | Dois OMW com CQO inicial diferente (1672 e 4137 mg O ₂ /l). Operação em descontinuo: <ul style="list-style-type: none"> • Agitação: 60 rpm • Tempo de reação = 3h Estudo da razão ótima de [FeCl ₃]/[H ₂ O ₂] (w/w), da influência do pH e da temperatura. | Razões de [FeCl ₃] / [H ₂ O ₂] entre 0.05 – 0.04 permitem alcançar 90% de remoção de CQO e até 95% de remoção dos fenóis. pH ótimo obtido: 3. Reação exotérmica. Gama de temperaturas ótima pode variar entre 293 – 303 K. | (Martínez et al. 2011) |
| Fenton | Efluente: OMW com CQO inicial 60,5 g/l, sendo diluído até obtenção de um CQO = 2g O ₂ /l para tratamento por Fenton. Estudo do efeito de vários parâmetros: <ul style="list-style-type: none"> • [H₂O₂] / CQO (w/w) (0.35 – 1.75) • temperatura • pH • [H₂O₂] / [Fe²⁺] (molar rácio) (7.5 – 30) • cinética de reação. | As melhores condições obtidas que levaram a uma remoção de 70 % de CQO foram: <ul style="list-style-type: none"> • pH = 3,5 • Temperatura = 30 °C • [H₂O₂] / CQO = 1,75 • [H₂O₂] / [Fe²⁺] = 15 • Tempo de reação = 60 min A razão [H ₂ O ₂] / CQO apresenta uma tendência positiva na remoção de CQO, possíveis melhorias para valores acima de 1,75. | (Lucas & Peres 2009) |
| Fenton | Efluente: OMW diluído (1:1), ficando com um CQO inicial para o Fenton de 23,4 g O ₂ /l Operação em descontinuo operada a uma temperatura de 25 °C. Estudo do efeito de vários parâmetros: <ul style="list-style-type: none"> • CQO / [H₂O₂] (w/w) (0.1:1.1 – 0.1:4.4) • [Fe²⁺] / [H₂O₂] (w/w) (1:10 – 1:50) • pH e tempo de reação | Oxidação máxima obtida para pH entre 2 – 3, maior uma produção e mais rápida de radicais (OH [•]). A quantidade de H ₂ O ₂ mostrou ser a mais importante para a remoção de CQO. O aumento da dose de Fe ²⁺ , apresenta melhorias na remoção de CQO, apresentando como desvantagem uma maior quantidade de lamas produzidas. Condições ótimas obtidas: CQO / [H ₂ O ₂] = 0.1:3.3, [Fe ²⁺] / [H ₂ O ₂] = 1:10 e tempo de reação = 1h levam a uma remoção de 91% de CQO e 84% de TPh. | (Badawy 2009) |
| Fenton-like | Efluente: OMW Reator a escala piloto (CSTR) com uma velocidade de agitação de 60 rpm, sujeito a temperatura ambiente. Estudo do efeito de vários parâmetros: <ul style="list-style-type: none"> • pH • Tempo de reação • [FeCl₃] / [H₂O₂] (w/w) (0.006 – 0.260) • [Fe³⁺] (0.04 – 4.00 g/l) | O tempo de reação ótimo obtido foi de 3h. As melhores remoções foram obtidas para pH = 3. Necessidade em encontrar um equilíbrio entre a quantidade de reagentes, sendo que uma maior quantidade introduzida não significa um aumento na remoção, podendo piorar a mesma. As melhores condições obtidas que levaram a uma remoção de 97 % de CQO e 99 % de TPh: [FeCl ₃] / [H ₂ O ₂] entre 0.026 e 0.058 (w/w) e uma concentração de Fe ³⁺ entre 0.35 e 0.40 g/l. | (Hodaifa et al. 2013) |
| Fenton | Efluente: OMW com CQO inicial de 92.5 g O ₂ /l. Fenton é usado como pré-tratamento para posterior tratamento biológico aeróbio. Estudo do efeito de vários parâmetros: pH, [H ₂ O ₂] / CQO (w/w), [H ₂ O ₂] / [Fe ²⁺] (M/M). Tempo de reação 2h e temperatura de 30 °C. | O processo de Fenton promove um aumento de biodegradabilidade, apresentando melhores resultados para um tratamento biológico posterior. Condições usadas para o Fenton que levaram a uma remoção de 17.6% de CQO 82.5% de TPh: <ul style="list-style-type: none"> • pH = 3.5 • [H₂O₂] / CQO = 0.20 • [H₂O₂] / [Fe²⁺] = 15 | (Lucas et al. 2013) |

5. Materiais e métodos

5.1. Reagentes e materiais

5.1.1. Reagentes químicos e efluentes reais

Os principais reagentes químicos usados nos procedimentos experimentais, a sua origem, as principais características e o número de registo no Chemical Abstracts Services (CAS) estão representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Lista dos principais reagentes químicos utilizados.

| Reagentes | Características | CAS | Fornecedor |
|---|-------------------|------------|--------------------------|
| Sulfato de Ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | - | 7720-78-7 | VWR prolabo CHEMICALS |
| Peróxido de hidrogénio (H_2O_2) | Pureza = 33 % w/v | 7722-84-1 | Panreac |
| Ácido clorídrico (HCl) | Pureza = 37 % v/v | 7647-01-0 | VWR prolabo CHEMICALS |
| Hidróxido de sódio (NaOH) | Pureza = 98 % | 1310-73-2 | Panreac |
| Ácido sulfúrico (H_2SO_4) | Pureza = 95 % v/v | 7664-93-9 | VWR prolabo CHEMICALS |
| <i>Folin-Ciocalteu</i> | - | - | Panreac |
| Carbonato de sódio (Na_2CO_3) | Pureza = 99.8 % | 497-19-8 | Panreac |
| Fosfato disódico (Na_2HPO_4) | Pureza = 99.95 % | 7558-79-4 | Sigma-Aldrich |
| Fosfato monossódico (NaH_2PO_4) | Pureza = 98-100% | 10049-21-5 | Sigma-Aldrich |

Efluente Real

O efluente utilizado neste trabalho proveio de um lagar de azeite da zona Centro de Portugal que opera com um sistema de extração tradicional (prensa). Para o estudo foram recolhidos 2 Lotes distintos provenientes do mesmo lagar em diferentes períodos de tempo (Lote 1 – novembro de 2015 e Lote 2 – fevereiro de 2016), durante a campanha (2015/2016). Este foi conservado numa arca frigorífica a 3 °C até posterior utilização.

5.1.2. Membranas

Membranas de UF

Na realização deste trabalho experimental no equipamento de Ultrafiltração utilizaram-se duas membranas cerâmicas tubulares da *KLEANSEP*, correspondentes ao módulo K01, provenientes da empresa *Orelis Environnement*. As principais propriedades de ambas as membranas estão resumidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Principais características das membranas de UF.

| | |
|--|-------------------------------------|
| Perímetro molhado (m) | 0,01885 |
| Área de secção reta (m²) | 2,83×10 ⁻⁵ |
| Diâmetro hidráulico (m) | 0,006 |
| Número de canais | 7 |
| Área da membrana (m²) | 0,155 |
| Comprimento da membrana (m) | 1,178 |
| Gama de pH | 0 – 14 |
| Material de fabrico | ZrO ₂ / TiO ₂ |
| Temperatura de operação máxima (°C) | 150 |
| MWCO (kDa) | 50 e 150 |

Membranas de NF

A membrana selecionada que foi empregue na unidade de Nanofiltração durante a realização deste trabalho experimental foi a *SelROTM MPF-34*, produzida pela empresa *KOCH Membrane systems*. Algumas das principais propriedades obtidas na literatura ((Warczok 2005), (Oliveira 2015), (Diallo et al. 2015), (Zhou et al. 2016)), estão resumidas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Principais características da membrana de NF.

| | |
|--|----------------------------|
| Área de filtração (cm²) | 140 |
| Gama de pH | 0 – 14 |
| Material de fabrico | Compósito (base poliamida) |
| MWCO (Da) | 200 |
| Temperatura de operação máxima (°C) | 70 |
| Pressão de operação máxima (bar) | 35 |

A escolha da membrana teve por base o baixo peso molecular dos fenóis, uma vez que o objetivo foi a obtenção de um concentrado dos mesmos no retido da NF. Membranas com um MWCO de 200 Da têm sido alvo de estudos no tratamento de efluentes por processo de filtração, sendo que apresentam valores de rejeição elevados dos fenóis na ordem dos 86 – 98% ((di Lecce et al. 2014), (Paraskeva et al. 2007)), dependendo da natureza da membrana e das condições operatórias.

Warczok (2005) determinou o potencial zeta da membrana. As medições foram efetuadas a uma temperatura de 25 °C com KCl 1 mM como solução de eletrólito e o potencial zeta calculado recorrendo a equação de *Helmholtz-Smoluchowski*. Como se pode observar na Figura 5.1, para valores de pH entre 3 e 5 a membrana apresenta um potencial zeta positivo,

enquanto que para valores superiores a 5.5 mostra valores negativos. A membrana também possui um ponto neutro (sem carga) para valores de pH aproximadamente igual a 5.5

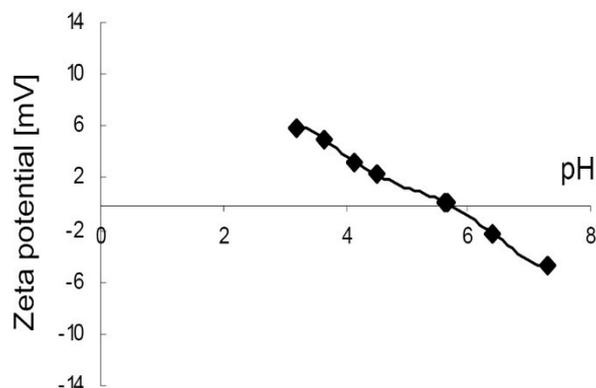


Figura 5.1 – Representação do potencial Zeta da membrana MPF-34 em função do pH da solução (adaptado de Warczok, 2005).

5.1.3. Resinas

Amberlite XAD-4

A resina Amberlite XAD-4 (CAS 9003-69-4), fornecida pela *Sigma-Aldrich* é um adsorvente polimérico não iônico e as suas propriedades adsorptivas advêm da sua estrutura macro reticular. Possui uma constituição polimérica de estireno e divinilbenzeno, que apresenta uma grande área superficial e uma elevada estabilidade física, química e térmica. A resina também apresenta ser uma excelente opção para a adsorção de substâncias orgânicas de peso molecular relativamente baixo, tal como os fenóis, tendo sido já investigada para esse fim e apresentando resultados positivos de adsorção ((Zagklis et al. 2015), (Ferri et al. 2011), (Kaleh & Geißen 2016)). Na Tabela 5.4, estão representadas as principais propriedades desta resina.

Tabela 5.4 – Características da resina Amberlite XAD-4.

| | |
|--|-------------------------|
| Tipo de resina | Não iônica |
| Matriz | Estireno-divinilbenzeno |
| Área superficial (m²/g) | 725 |
| Massa específica (g/ml) | 1.08 |
| Retenção de água (%) | 54 – 60 |
| Porosidade (ml/ml) | 0.50 |
| Gama de pH | 0 – 14 |
| Volume de poros (ml/g) | 0.98 |
| Tamanho de partículas (mesh) | 20 a 60 |
| Temperatura máxima de operação (°C) | 148 |

Amberlyst A26

A Amberlyst A26 (CAS 39339-85-0), fornecida pela *Sigma-Aldrich* é uma resina aniónica de base forte e possui uma estrutura macro reticular baseada num copolímero reticulado de estireno e divinilbenzeno, contendo grupos amónio quaternários. A sua estrutura macro reticular e a sua distribuição de poros confere-lhe uma resistência superior a choques mecânicos e osmóticos, que a tornam uma boa escolha para uso em meios aquosos e não aquosos. Sendo uma resina aniónica é usada para remover complexos aniónicos, apresentando também capacidade de remoção de ácidos a partir de soluções fenol-acetona. A característica macro reticular, combinada com a sua forte basicidade permite a remoção de moléculas orgânicas solúveis de dimensões elevadas. Alguns estudos presentes na literatura ((Carmona et al. 2006), (V́ctor-Ortega et al. 2016), (Caetano et al. 2009), (Ferri et al. 2011), (Kaleh & Geißen 2016)) acerca do uso de resinas aniónicas (base forte e fraca) para a remoção de compostos fenólicos contidos em soluções aquosas mostram a sua boa capacidade de remoção destas substâncias. Na Tabela 5.5, estão representadas as principais propriedades da resina.

Tabela 5.5 – Características da resina Amberlyst A26.

| | |
|---|-------------------------|
| Tipo de resina | Aniónica de base forte |
| Matriz | Estireno-divinilbenzeno |
| Forma iónica | OH ⁻ |
| Área superficial (m²/g) | 30 |
| Concentração de locais ativos (eq/l) | ≥ 0.80 |
| Massa específica (g/ml) | 1.00 |
| Retenção de água (%) | 66 – 75 |
| Porosidade (ml/ml) | 0.50 |
| Gama de pH | 0 – 14 |
| Volume de poros (ml/g) | 0.20 |
| Tamanho de partículas (mm) | 0.56 a 0.70 |
| Temperatura máxima de operação (°C) | 60 |

5.2. Procedimentos experimentais

Nesta secção serão abordados todos os procedimentos usadas neste trabalho, referentes ao processo de pré-tratamento, aos processos de filtração utilizados (ultrafiltração e nanofiltração), de permuta iónica/adsorção e de oxidação avançada (Fenton).

5.2.1. Pré-tratamento

De acordo com as recomendações do fabricante das membranas de UF, a alimentação tem de apresentar um diâmetro máximo de partículas dez vezes inferior ao diâmetro hidráulico das membranas. Dada a elevada quantidade de sólidos suspensos e as suas grandes dimensões, houve então a necessidade de recorrer a um pré-tratamento com o objetivo de respeitar as recomendações dadas pelo fabricante e também garantir uma diminuição do *fouling* no processo de UF.

Para o pré-tratamento, recorreu-se ao uso de crivos com malhas distintas (354, 105, 75 μm), tendo sido estudado o efeito da crivagem na remoção de TPh, CQO e SST.

5.2.2. Ultrafiltração

A unidade piloto de ultrafiltração usada para o tratamento do efluente tem por base duas bombas (B1-alimentação e B2-recirculação), duas membranas cerâmicas tubulares (M2- 150 kDa e M1-50 kDa) e dois tanques, representados na Figura 5.2. Esta possui três correntes de saída, duas referentes ao permeado de cada membrana e a terceira ao retido. Cada membrana possui à saída do permeado um rotâmetro que permite a leitura dos caudais.



Figura 5.2 – Instalação piloto do processo de UF (B1-alimentação, B2-recirculação, M2-membrana MWCO: 150 kDa e M1- membrana MWCO: 50 kDa).

O design da unidade foi elaborado de modo a que a membrana com um menor MWCO, ou seja, a de 50 kDa, estivesse sujeita a pressão da ambas as bombas, enquanto que a membrana de 150 kDa apenas estaria sujeita a pressão da bomba de alimentação. O objetivo desta disposição foi de tentar igualar os fluxos de permeados de ambas as membranas.

Este processo tem como objetivo a separação de compostos de elevados MW. Para este estudo pretende-se acompanhar a tendência de dois parâmetros, o TPh e CQO, no permeado e no retido da ultrafiltração, alterando para isso duas variáveis, a PTM e a temperatura. O índice

de fouling foi determinado no final de cada conjunto de experiências (no final da determinação das melhores condições de operação e no final da filtração para as melhores condições). A limpeza das membranas foi efetuada com recurso a uma solução de Ultrasil (5% w/v) a temperatura de 60 °C. O método de lavagem empregue passou por assegurar a passagem de duas soluções de Ultrasil (cada uma com um V = 30L) após cada conjunto de experiências e no final assegurar a passagem de 30 litros de água, sendo todas as passagens feitas a caudal de alimentação constante (3,46 m³/h). O recurso ao reagente Ultrasil prende-se ao facto de este ser muito empregue na literatura assegurando uma boa limpeza das membranas (Cassano et al. 2011). Quanto a concentração usada, passa pelas recomendações do fabricante.

Numa primeira fase, foram realizados testes com água variando a PTM e mantendo a caudal de alimentação constante, para determinar a resistência e permeabilidade da cada membrana. De modo a procedermos à determinação das mesmas foi necessário chegar ao valor PTM e do caudal de alimentação, estando os passos de cálculo descritos no Apêndice C.

De modo a conseguirmos determinar as melhores condições de operação foram efetuados testes em modo descontínuo e em ciclo fechado (correntes de permeado e retido, recirculadas), recorrendo ao efluente pré-tratado. Para a realização dos testes usou-se o Lote 1 (efluente), alimentando a unidade com 15 L. As amostras foram recolhidas após um intervalo de 5 min para cada mudança de pressão, de modo a assegurar que o estado estacionário foi atingido. Após análise dos resultados obtidos foi então processado o Lote 2 para uma experiência final de concentração em modo descontínuo, sendo a corrente de permeado recolhida continuamente para outro recipiente e o retido recirculado. Para este último o volume de alimentação era de 17 L.

5.2.3. Nanofiltração

As experiências foram realizadas recorrendo a um equipamento de filtração (*SEPA CF II – GE Osmonics*) à escala laboratorial. Este tem por base uma filtração efetuada em membrana de folhas planas e uma alimentação que promove um escoamento tangencial (*cross-flow*).

O *design* da unidade integra um reservatório de alimentação, uma bomba de diafragma que permite bombear a alimentação até a célula de permeação, um rotâmetro que permite o controlo do caudal de retido (considerado equivalente ao de alimentação) e dois manómetros, um que mede a pressão a que a célula esta sujeita (entre 20 e 30 bar) e outro a pressão de saída da membrana (PTM). Este também possui duas válvulas de segurança e controlo de caudal, à entrada e saída da célula e duas correntes processuais, sendo uma correspondente ao permeado e outra ao retido, podendo estes serem recirculado (ciclo fechado) ou não (ciclo aberto). A

Figura 5.3 mostra uma representação esquemática da unidade. Nesta unidade também foi adaptada um banho termostático (não representada na Figura 5.3), com o objetivo de controlar a temperatura de alimentação.

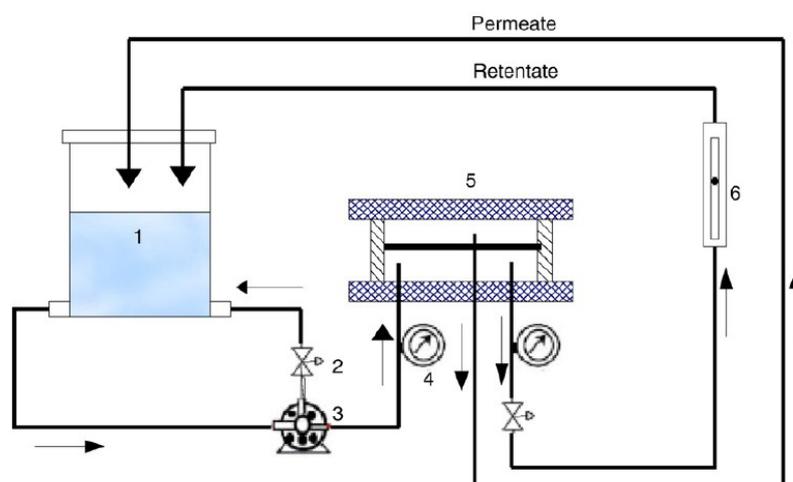


Figura 5.3 – Representação esquemática da unidade de Nanofiltração: 1 – Reservatório de alimentação; 2- válvula de controle bypass; 3 – bomba de alimentação; 4 – manômetro; 5- célula com a membrana; 6 – Rotâmetro (adaptado de Gomes et al., 2010).

Antes da realização das experiências, começou-se por determinar a permeabilidade da membrana usada para o estudo (MPF-34), para isso foram realizados testes com água destilada variando a PTM.

Este processo apresenta como principal objetivo obtenção de um concentrado rico em compostos fenólicos, partindo do permeado obtido na UF. Os testes para a determinação das melhores condições de operação foram efetuados em modo descontínuo, em ciclo fechado e a caudal constante, sendo as correntes de permeado e de retido recirculadas. Para as experiências efetuadas foi estudado o efeito de três variáveis na remoção de TPh e CQO, sendo estas a temperatura, o pH da solução de alimentação e a PTM. O volume de solução processado para cada ensaio foi de 2 L. As amostras foram recolhidas após um intervalo de 15 min para cada mudança de condição operatória, de modo a assegurar que o estado estacionário foi atingido (Gomes et al. 2010). Após a obtenção das melhores condições de operação, foi efetuado um teste final de concentração em modo descontínuo sendo o permeado recolhido continuamente noutro recipiente e o retido recirculado. Para este último, o volume de alimentação foi de 3 L.

Dado o elevado número de experiências que teriam de ser realizadas para achar um ótimo devido ao número de variáveis estudadas e às largas gamas das mesmas, fez-se um DOE (*Design of experiments*) recorrendo ao auxílio da ferramenta computacional *STATISTICA* com objetivo de fazer um *screening* das condições operatórias mais relevantes. Foi possível realizar a avaliação das variáveis independentes e as suas interações, usando o 2^k *Full Factorial*

Designs. As variáveis independentes (Temperatura, pH e PTM) foram divididas em três níveis (-1, 0, +1), como se pode ver na Tabela 5.6. As gamas dos parâmetros estudados foram escolhidas tendo em conta o potencial zeta da membrana, os custos de operação do processo e as limitações do equipamento.

Tabela 5.6 – Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências da nanofiltração.

| Parâmetros | Níveis | | |
|------------------|--------|-----|-----|
| | - | 0 | + |
| pH | 2,7 | 4,7 | 6,7 |
| Temperatura (°C) | 25 | 35 | 45 |
| ΔP (bar) | 12 | 15 | 18 |

O fouling também foi uma variável acompanhada ao longo do processo de nanofiltração, contudo esta não foi incluída no DOE, sendo apenas contabilizada para conjunto de experiências descritas no capítulo dos resultados (Capítulo 6). O método de lavagem empregue iniciou-se com a passagem de 2,5 L de uma solução de NaOH (0,01 M) e de seguida com 5 L de água destilada, tendo essa sido realizado a pressão e caudal de alimentação constante ($\Delta P = 10$ bar e caudal = 10 mL s^{-1}). O recurso a uma solução de NaOH prende-se ao facto de esta apresentar bons resultados na lavagem das membranas de nanofiltração (Garcia-Castello et al. 2010).

5.2.4. Permuta iónica/adsorção

Condicionamento das resinas

Mesmo antes de dar início a utilização das resinas (Amberlyst A26 e Amberlite XAD-4), foi necessário proceder ao condicionamento das mesmas. Para a resina XAD-4, teve-se por base o método seguido por (Zagklis et al. 2015), tendo este sofrido algumas adaptações, enquanto que para a resina Amberlyst A26 seguiu-se o método descrito por (V́ctor-Ortega et al. 2016). Ambos os condicionamentos foram realizados numa coluna cromatográfica de leito fixo (30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro) com recurso a uma bomba peristáltica.

Tendo por base (Zagklis et al. 2015), devido à baixa resistência mecânica da resina (XAD-4), o passo da lavagem da resina com acetona, operando em descontínuo com recurso a uma agitação magnética, teve um efeito destrutivo nas partículas uma vez que parte delas foram pulverizadas. De modo a tentar contornar esse problema decidiu-se fazer todas as operações em

coluna diminuindo assim o tempo de contacto da acetona com a resina e passando a não necessitar de agitação.

O condicionamento da resina XAD-4, iniciou-se com a passagem de acetona a uma velocidade de 10 ml/min, durante 2h. Este passo assegura a remoção de qualquer monómero que possa estar contido na matriz da resina e a desobstrução dos poros da mesma. Depois da secagem à temperatura ambiente, pesou-se a massa exata da resina, sendo de seguida lavada com 5 ml de etanol por grama de resina ($v = 10$ ml/min) e por fim lavada com água ultrapura nas mesmas condições. A resina foi armazenada num recipiente com água ultrapura para posterior utilização, sendo filtrada aquando da sua utilização

Para a resina Amberlyst A26, o condicionamento foi efetuado com uma solução da 4% de NaOH, fazendo-se passar 250 ml da solução a uma velocidade de 10 ml/min na coluna cromatográfica. De seguida fez-se passar água ultrapura à mesma velocidade, até atingir um pH final de saída próximo de 8, sendo por fim armazenada num recipiente com água ultrapura para posterior utilização, filtrando-se aquando da utilização.

Determinação da influência do pH na adsorção/permuta

De modo a procedermos à determinação da influência do pH da alimentação (concentrado da NF) na adsorção/permuta dos fenóis nas resinas, fixou-se uma concentração de resina de 60 g resina / L, para ambas. Dado que a alimentação inicial, proveniente do processo da NF, está a um pH de 2,7, decidiu-se fazer um estudo para os seguintes valores de pH: 2,7; 5; 7; 10, tendo sido também para este estudo testado um efluente simulado com a mesma concentração do NF (TPh) mas com apenas ácido gálico. O valor de pH foi corrigido com uma solução de NaOH (9M).

Para este estudo colocou-se 30 ml de solução (concentrado NF e efluente simulado) em contacto com 1,6 g de resinas dentro de tubos de falcon. De seguida dispuseram-se os tubos num banho a 25 °C, sob agitação, durante 2h, sendo este um tempo escolhido tendo por base algumas referências ((Li et al. 2013), (V́ctor-Ortega et al. 2016), (Zagklis et al. 2015)) que apontam 1h, como tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Determinação das isotérmicas de equilíbrio

Após o estudo realizado para obtenção do valor de pH ótimo, procedeu-se à determinação experimental das isotérmicas, sendo a alimentação deste processo, o concentrado

rico em compostos fenólicos obtido na NF. Esta teve por base a variação da massa de resina (0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 3 e 3,6 g) colocada em contacto com um volume constante de solução ($V = 30$ ml). Os ensaios foram efetuados em tubos de falcon e as condições foram idênticas as descritas em **Determinação da influência do pH na adsorção/permuta**. Após o período definido, a solução sobrenadante foi recolhida para se determinar a concentração de fenóis. A concentração de fenóis na resina e respetiva isotérmica foi determinada através de um balanço mássico, tendo por base a equação 5.1.

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

Onde:

q – Quantidade de soluto adsorvido (mg Fe / L)

C_i – Concentração inicial de ferro na solução (mg/L)

C_e – Concentração de ferro na solução em equilíbrio (mg /L)

V – Volume de solução (L)

m – Massa de resina (g)

5.2.5. Tratamento pelo processo de Fenton

A reação de Fenton foi realizada em reatores descontínuos. Nestes foram introduzidos 30 ml de efluente (permeado NF). As condições da reação (pH, temperatura, tempo de reação) tiveram por base os estudos realizados por Lucas & Peres (2009). Contudo para este estudo foi realizado um DOE (2^k Full Factorial Designs), com recurso a ferramenta *STATISTICA*, fixando as condições ótimas ($[H_2O_2] / CQO$ (w/w) e $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ (M/M)) obtidas pelo autor como valor central e aplicando um valor máximo e mínimo tendo como objetivo uma otimização do processo de remoção de CQO e TPh. Na Tabela 5.7, apresenta-se as variáveis independente estudadas, divididas em três níveis, sendo o valor central representado por 0.

Tabela 5.7 – Níveis dos fatores independentes usados no desenho de experiências da nanofiltração.

| Parâmetros | Níveis | | |
|------------------------------|--------|------|------|
| | - | 0 | + |
| $[H_2O_2] / CQO$ (w/w) | 1.4 | 1.75 | 2.10 |
| $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ (M/M) | 12 | 15 | 18 |

O processo iniciou-se com a correção do pH do efluente para 3,5 (corrigido com uma solução de NaOH). De seguida foram adicionadas as quantidades de Ferro (sob forma de

Sulfato de Ferro Heptahidratado) e de Peróxido de Hidrogénio requeridas, dando-se o início da reação logo após a adição deste último, tendo sido logo de seguida colocada num banho termostático a 30°C durante 2h. No final da reação o pH das amostras reacionais foi ajustado para 7 de modo a parar a reação e foram adicionadas algumas gotas de uma solução de catalase por forma a eliminar o Peróxido de Hidrogénio remanescente, devido à interferência que este exerce sobre as técnicas analíticas usadas, nomeadamente a determinação de CQO. Por fim centrifugou-se as amostras, de modo a separar a parte sólida (lamas de ferro) da parte líquida.

5.3. Técnicas Analíticas

Somente a técnica relativa ao HPLC é descrita neste capítulo, encontrando-se as restantes (Conteúdo Fenólico Total (TPh), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅), Turbidez, pH, remoção de cor, Azoto Kjeldahl, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Fitotoxicidade, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Totais (ST)) presente no Apêndice D.

5.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

De modo a se poder identificar os compostos fenólicos presentes recorreu-se ao uso de um sistema de HPLC (*Prominence UFLC Shimadzu* acoplado a um foto detetor de díodos SPDM20A) e utilizando uma coluna C18 da *SiliaChrom* (250×4 mm i.d., 5 mm, *Germany*) equipada com uma pré-coluna.

Para esta análise recorreu-se ao método empregue na literatura por Mulinacci et al. (2001). Neste a fase móvel empregue foi constituída por água (ajustada para pH 3,2 com ácido fosfórico) (A) e acetronitrilo (B) e empregada a uma taxa de fluxo de 1 mL/min, tendo sido aplicado um gradiente de eluição para um tempo total de funcionamento de 120 minutos que consistiu em: aos 0 minutos: 100% de A; aos 3 minutos: 89% de A, 11% de B; aos 41 minutos: 87% de A, 13% de B; aos 55 minutos: 80% de A, 20% B; aos 70 minutos: 75% de A, 25% B; aos 85 minutos: 65% de A, 35% B; aos 96 minutos: 55% de A, 45% B; e dos 99 minutos até final: 100% de A.

Os compostos fenólicos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção com soluções padrão previamente preparadas através da dissolução dessas em acetronitrilo no intervalo de concentração entre 0,11 a 1 mg mL⁻¹. Para identificação usou-se os seguintes comprimentos de onda 215, 240, 254, 280, 330 e 350 nm.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

6. Apresentação e discussão dos resultados

6.1. Caracterização dos efluentes usados

Para este estudo foram caracterizados dois efluentes de lagares de azeite (Lote – 1 e Lote – 2) provenientes do mesmo lagar, contudo recolhidos em diferentes períodos de tempo. Ambos os efluentes foram caracterizados segundo diversos parâmetros, estando os resultados obtidos presentes na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Caracterização dos efluentes (OMW).

| | Lote – 1 | Lote – 2 |
|---|-----------------|-----------------|
| CQO (g O₂/L) | 47,78±0,49 | 59,07±0,14 |
| CBO₅(gO₂/L) | 22,92±0,85 | 22,50±0,74 |
| Biodegradabilidade | 0.47 | 0.38 |
| pH | 4,52 | 4,69 |
| TPh (g ácido gálico/L) | 3,74±0,10 | 4,56±0,05 |
| Azoto Kjeldahl (mg N-NH₄/L) | 387,63±10,85 | 339,3±11,9 |
| Índice de germinação (GI) (%) | 0 | 0 |
| Cor (714 nm) (cm⁻¹) | 0,591±0,006 | 0,787±0,04 |
| SST (g/L) | 8,03±0,20 | 7,80±0,02 |
| SSV(g/L) | 0,44±0,04 | 0,24±0,02 |
| SDT(g/L) | 32,60±0,42 | 28,50±0,16 |
| SDV(g/L) | 22,56±0,19 | 12,24±0,08 |
| ST (g/L) | 40,62±0,58 | 36,25±0,28 |

Como se pode observar pela Tabela 6.1, efluentes provenientes do mesmo lagar, apesar de sujeitos ao mesmo processo de extração apresentam características diferentes, dado que estas dependem de uma série de outros fatores já referenciados (condições edafoclimáticas do cultivo das oliveiras, duração e características do armazenamento da azeitona, entre outros). Isto reforça a grande variabilidade deste tipo de efluentes. Todos os parâmetros analisados encontram-se dentro da gama de valores apresentadas na literatura (**Capítulo 4.1 – Caracterização dos efluentes líquidos de lagares de azeite**).

Os efluentes analisados apresentam ambos uma elevada carga orgânica (medida em termo de CQO) e uma elevada quantidade de sólidos. Quanto à biodegradabilidade, ambos apresentam uma biodegradabilidade razoável. No entanto, há que ter em conta que a sazonalidade destes efluentes não permite uma operação estável de um reator biológico de tratamento. As águas residuais mostram ser bastante fitotóxicas uma vez que apresentam um valor de GI nulo. Isto pode dever-se à elevada concentração de compostos fenólicos (TPh) sendo estes os principais compostos que proporcionam ao efluente fitotoxicidade. Se por um lado o elevado TPh mostra a necessidade de encontrar uma eficiente metodologia de tratamento para estes

efluentes, por outro, reforça o potencial de os usar como fonte de compostos de valor acrescentado.

6.2. Pré-tratamento

Dada a necessidade de respeitar as recomendações do fabricante das membranas de UF quanto ao diâmetro de partículas presentes no efluente a tratar foi necessário aplicar um pré-tratamento. Para isto recorreu-se a três crivos com diferentes malhas (75, 105 e 354 μm), tendo-se acompanhado o efeito da crivagem na concentração de TPh do efluente (Figura 6.1), tendo sido fixado como crivo ótimo, aquele que menos afetava o TPh. De facto, uma vez que se objetiva a recuperação de compostos fenólicos pretende-se que o pré-tratamento não diminua o teor de TPh.

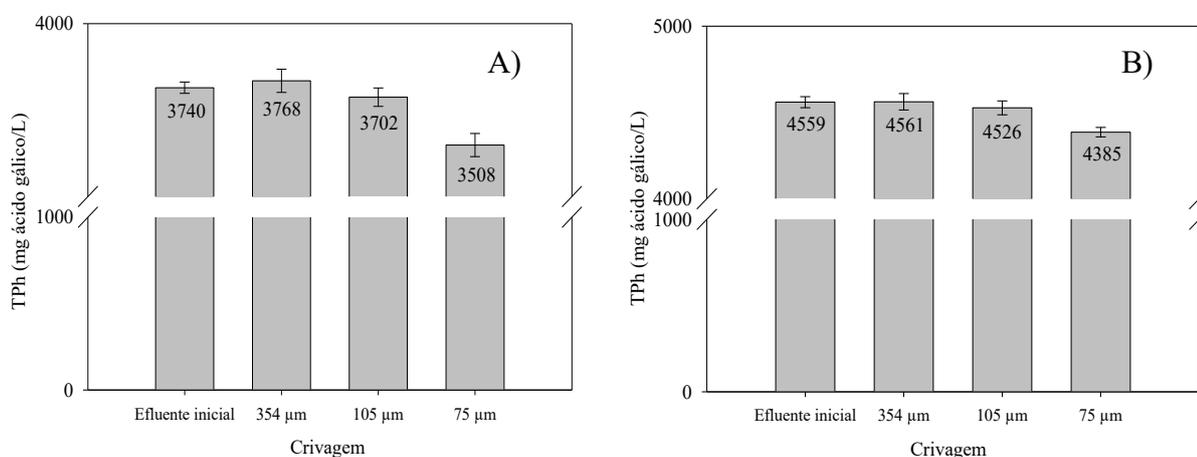


Figura 6.1 – Efeito da crivagem na remoção de TPh para A) Lote – 1 e B) Lote – 2.

Como se pode observar na Figura 6.1, o efeito da crivagem sobre o TPh não é muito pronunciado dado o baixo peso molecular associado aos compostos fenólicos, quando comparado com os poros dos crivos. O crivo que maior influência apresentou para ambos os lotes foi o de 75 μm , podendo a maior retenção deste estar ligado a retenção de fenóis associados a partículas de maiores dimensões ou ainda a possíveis polifenóis de elevado peso molecular (Zagklis & Paraskeva 2014). Posto isto, foi então escolhido o crivo de 105 μm , uma vez que permite uma remoção visível de sólidos suspensos sem uma diminuição significativa do TPh.

Tendo então o crivo escolhido, avaliou-se o CQO e SST para ambos os lotes, estando após crivagem (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Efeito da crivagem na remoção de CQO e SST.

| | Lote – 1, após crivagem | | Lote – 2, após crivagem | |
|---------------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| | CQO (g O ₂ /L) | SST (g/L) | CQO (g O ₂ /L) | SST (g/L) |
| Efluente inicial | 47,78±0,49 | 8,03±0,20 | 59,07±0,14 | 7,80±0,02 |
| Efluente crivado (105 µm) | 43.80±0,19 | 5,20±0,09 | 55,41±0,36 | 5,39±0,07 |

O efeito da crivagem é mais pronunciado nestes dois parâmetros. A redução de SST para ambos os efluentes esteve entre 31,3 e 35,4%, quanto ao CQO houve remoções entre 6,1 e 8,2%. As elevadas remoções de SST estão associados maioritariamente a pedaços de azeitonas (matéria orgânica) presentes no efluente, o que também contribui para a remoção de CQO.

6.3. Ultrafiltração

O processo de ultrafiltração foi realizado em três etapas distintas. Em primeiro lugar realizou-se um conjunto de experiências com o intuito de caracterizar as membranas quanto à permeabilidade e resistência. De seguida processou-se o efluente (Lote – 1, crivado) testando o efeito de diversas variáveis operatórias nas eficiências de remoção de TPh e CQO e o efeito das mesmas no fluxo de permeado. Por fim, processou-se o Lote – 2 (crivado) num processo de concentração (corrente de permeado recolhida continuamente para outro recipiente e retido recirculado), tendo fixado as melhores condições obtidas no Lote – 1 (crivado). Ao longo das duas últimas etapas, o fouling das membranas e a sua lavagem foram também analisadas. É de realçar que todos os ensaios efetuados operaram a um caudal de alimentação constante (3,46 m³/h), sendo este caudal máximo conseguido pela unidade. O objetivo de usar o maior caudal possível foi o de aumentar a turbulência do fluido (efluente) reduzindo assim o efeito de polarização por concentração e por conseguinte o fouling (Akdemir & Ozer 2009; Brião & Tavares 2012).

6.3.1. Caraterização das membranas de UF

A determinação da permeabilidade de cada membrana foi efetuada experimentalmente através da leitura do caudal de permeado para varias pressões transmembranares (PTM). Tendo por base a área das membranas (0,155 m²) foi possível determinar o fluxo de permeado para as respetivas PTM. As permeabilidades das membranas, L_p , são dadas pelos declives das regressões lineares descritas pela equação de Darcy (equação 3.2) e representadas na Figura 6.2.

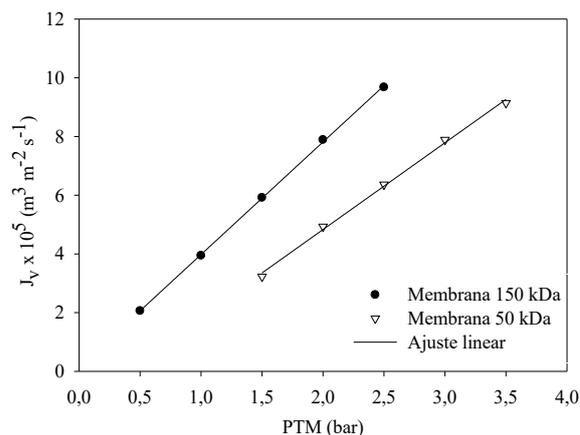


Figura 6.2 – Relação entre o fluxo de permeado e a PTM com água para as membranas de UF (velocidade de escoamento tangencial de cada membrana = 4,87 m/s).

Como se pode observar pela Figura 6.2, o fluxo de permeado aumenta linearmente com a PTM para ambas as membranas. Aplicando uma regressão linear (Equação 3.2) aos resultados experimentais obtidos para cada membrana, obtém-se as equações seguintes:

Membrana 150 kDa:

$$J_v = 3,84 \times 10^{-5} \Delta P \Rightarrow L_p = 3,84 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Membrana 50 kDa:

$$J_v = 2,96 \times 10^{-5} \Delta P \Rightarrow L_p = 2,96 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Considerando a viscosidade da água $9,567 \times 10^{-9} \text{ bar s}^{-1}$, por aplicação da Equação 3.2 é possível determinar a resistência específica de cada membrana (R_m), sendo que a membrana de 150 kDa possui uma $R_m = 2,73 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e a membrana de 50 kDa uma $R_m = 3,53 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Como era de prever a permeabilidade da membrana com um MWCO de 150 kDa é maior, possuindo esta uma menor resistência específica quando comparado com a de 50 kDa.

6.3.2. Efeito das variáveis PTM e temperatura na UF

Tendo por base o Lote 1 (crivado) como alimentação, foram efetuados ensaios para a avaliar a influência de diversas variáveis operatórias nas eficiências de remoção de TPh e CQO, bem como o efeito das mesmas nos valores dos fluxos de permeado. As variáveis estudadas foram a pressão transmembranar (PTM) e a temperatura. Os valores da PTM avaliados para o estudo da remoção de CQO e TPh variaram consoante a membrana usada, sendo 0,5, 1,5 e 2,5 bar para a membrana de 150 kDa e 1,5, 2,5 e 3,5 bar para a membrana de 50 kDa. Para a determinação dos fluxos de permeado foram empregues as mesmas gamas de pressões para ambas as membranas, contudo o incremento passou a ser de 0,5 bar. Quanto a temperatura os valores usados foram de 20 e 30 °C.

Efeito da temperatura e da PTM no fluxo de permeado

Nesta secção apresenta-se o efeito da temperatura e da PTM nos respetivos fluxos de permeado, estando os resultados apresentados na Figura 6.3.

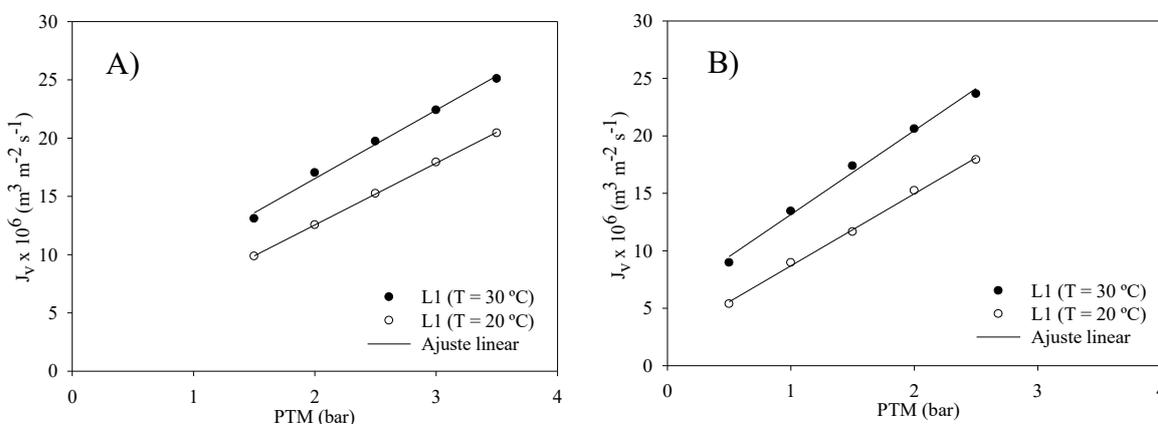


Figura 6.3 – Efeito da temperatura e da PTM no fluxo de permeado A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lote 1.

Pela Figura 6.3 pode verificar-se que o aumento da temperatura proporciona um aumento dos fluxos de permeado. Este aumento prende-se ao facto de que o aumento de temperatura provoca uma diminuição na viscosidade do fluido e um aumento no coeficiente de difusão do mesmo (Pereira, 2009). Quanto à variação da PTM, observa-se um comportamento linear do fluxo de permeado em função dessa variável, o que está de acordo com a equação de Darcy (equação 3.2). Os valores do fluxo obtidos encontram-se dentro da mesma gama dos encontrados na literatura para o mesmo tipo de efluente (Paraskeva et al. 2007).

Efeito da temperatura e da PTM na remoção de TPh

O estudo do efeito das variáveis de operação (PTM e temperatura) obtidas na remoção de TPh para ambas as membranas estão representados na Figura 6.4.

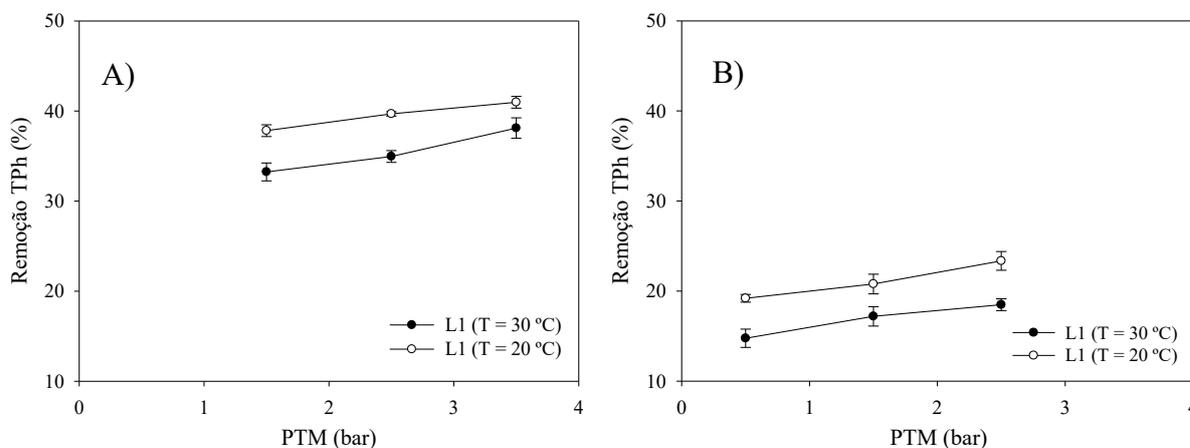


Figura 6.4 – Efeito da temperatura e da PTM na remoção de TPh A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lote 1.

Como se pode observar pela Figura 6.4, a remoção de TPh para ambas as membranas aumenta ligeiramente com o aumento da PTM, observando-se um máximo de 41 % de remoção para a membrana com MWCO menor. Isto deve-se ao facto de o aumento de pressão proporcionar um aumento da colmatção da membrana, conduzindo assim à formação de uma camada na interface da membrana (polarização de concentração). Esta é composta maioritariamente por macromoléculas e solutos de elevados pesos moleculares rejeitados pela membrana, oferecendo uma resistência adicional à transferência de massa e levando a um aumento dos valores de rejeição de TPh (Brião & Tavares 2012). Este comportamento também já foi reportado na literatura por Paraskeva et al. (2007).

O aumento de temperatura proporciona uma diminuição dos valores da rejeição dado que provoca a uma diminuição da viscosidade do fluido e a um aumento do coeficiente de difusão dos solutos, diminuindo assim as resistências ao fluxo e ao transporte de solutos, traduzindo-se num aumento de fluxo como se pode observar pela Figura 6.3 (Pereira, 2009).

Comparado o desempenho das duas membranas na remoção de TPh (Figura 6.4), a membrana com menor MWCO (50 kDa) (Figura 6.4.A), apresenta valores de rejeição mais elevados. Tal era de esperar dado o menor tamanho dos poros. O mecanismo de separação nestas membranas é essencialmente o da exclusão por tamanhos, dado o baixo peso molecular comum dos fenóis a retenção de TPh nestas membranas pode dever-se a fenóis associados a partículas de maiores dimensões ou ainda a possíveis polifenóis de elevado peso molecular (Zagklis & Paraskeva 2014).

Efeito da temperatura e da PTM na remoção de CQO

O efeito das condições operatórias foi também avaliado na eficiência de remoção de CQO (Figura 6.5).

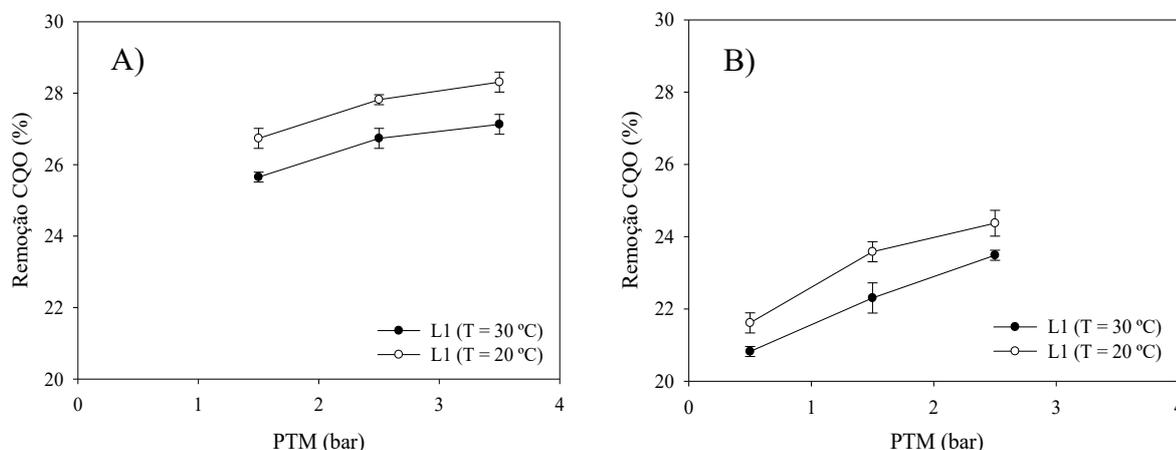


Figura 6.5 – Efeito da temperatura e da PTM na remoção de CQO A) membrana 50 kDa B) membrana 150 kDa. L1 – Lotel.

Tal como se pode observar na Figura 6.5, a remoção de CQO é afetada de um modo semelhante ao TPh pelas variáveis de operação, apresentado um máximo de 28 % de remoção para a membrana de 50 kDa. Pode-se observar então, tal como na remoção de TPh, um ligeiro aumento na remoção com o aumento da PTM e uma diminuição da mesma com o aumento da temperatura.

6.3.3. Ensaio final para as condições ótimas (UF)

A membrana e as condições ótimas de operação foram escolhidas tendo em conta vários fatores: a obtenção de uma menor rejeição possível de TPh dado o interesse em recuperar os compostos fenólicos, assegurar um fluxo de permeado satisfatório e operar em condições que minimizam custos energéticos de operação (baixas PTM, baixas temperatura). Tendo em conta os pressupostos anunciados acima, a membrana escolhida foi aquela com maior MWCO (150 kDa) e as condições ótimas de operação escolhidas foram: PTM de 1,5 bar e temperatura de 20 °C. Apesar da rejeição de TPh diminuir para temperaturas mais elevadas de operação, do ponto vista energético é mais favorável operar a condição de temperatura ambiente. Neste sentido, optou-se pela temperatura de 20 °C. Quanto à PTM escolhida, apesar de a membrana de maior MWCO (150 kDa) apresentar uma menor rejeição para 0,5 bar, essa pressão levava a um fluxo de permeado muito reduzido. Assim, num compromisso entre custo energético e fluxo de permeado, optou-se pela pressão de 1.5 bar.

Tendo então fixado estas condições ótimas, procedeu-se ao ensaio de concentração em descontinuo do Lote – 2 (crivado), com um volume de alimentação de 17 litros. A escolha de outro efluente (Lote – 2, crivado) com características diferentes visa avaliar se o comportamento das remoções de CQO e TPh se mantém. O principal objetivo desta filtração é o de separar compostos de elevado peso molecular dos de baixo peso molecular (fenóis) e obter um permeado clarificado para posterior uso no processo de NF. Na tabela seguinte (Tabela 6.3) estão representados os resultados dos parâmetros do permeado e do retido obtidos.

Tabela 6.3 – Resultados do ensaio final de UF para as condições ótimas.

| | Alimentação UF | Concentrado UF | Permeado UF |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| CQO (g O ₂ /L) | 55,07±0,10 | 71,9±0,17 | 43,71±0,30 |
| CBO ₅ (gO ₂ /L) | 21,95±0,49 | 26,15±0,84 | 18,32±0,23 |
| Biodegradabilidade | 0,40 | 0,36 | 0,42 |
| pH | 4,68 | 4,72 | 4,70 |
| TPh (g ácido gálico/L) | 4,44±0,03 | 6,06±0,05 | 3,25±0,04 |
| Índice de germinação (GI) (%) | 0 | 0 | 0 |
| SST (g/L) | 5,33±0,05 | 12,52±0,16 | 0,28±0,01 |
| ST (g/L) | 33,43±0,13 | 51,22±0,28 | 21,00±0,20 |
| Turbidez | 6458±35,70 | 16800±180,28 | 49±3,26 |

Tendo por base o volume de alimentação de 17 litros obteve-se, após cerca de 2h30 de operação, 10 litros de permeado e 7 litros de concentrado. Como se pode ver pela Tabela 6.3, os valores de rejeição para o CQO e TPh obtidos foram respetivamente 20,6% e 26,8%, apresentando apenas ligeiras variações quando comparados com os valores obtidos pelo Lote – 1 nas mesmas condições de operação (CQO = 23,6% e TPh = 21,3%). Esta ligeira variação pode dever-se às diferentes características dos efluentes processados.

As características do permeado obtido (Tabela 6.3), tornam-no adequado para posterior tratamento em processos de NF, dado que esse apresenta-se como um líquido clarificado com baixa turbidez e baixa concentração de sólidos suspensos (SST) (Paraskeva et al. 2007). Este processo de filtração (UF) apresenta uma diminuição reduzida de carga orgânica no permeado, continuando o mesmo a ser fitotóxico (GI = 0). Contudo, a UF mostra ser pouco seletiva para os compostos fenólicos, dada a baixa rejeição dos mesmos. Assim será necessária uma etapa posterior de NF para a sua concentração e recuperação. No que diz respeito à remoção de cor o permeado apresenta uma remoção de 34% (Apêndice F – Figura F.1). O concentrado apresenta elevada carga orgânica e uma baixa biodegradabilidade, sendo necessário selecionar cuidadosamente métodos para o seu tratamento dada a sua elevada concentração de sólidos.

6.3.4. Análise do Fouling no processo de UF

Os valores de fouling obtidos após os vários conjuntos de experiências são determinados com base na equação 3.4 e nas permeabilidades antes e depois de cada conjunto de ensaios, sendo as últimas determinadas com base nos declives das regressões lineares descritas pela equação 3.2 (equação de Darcy) e presentes na Figura 6.6.

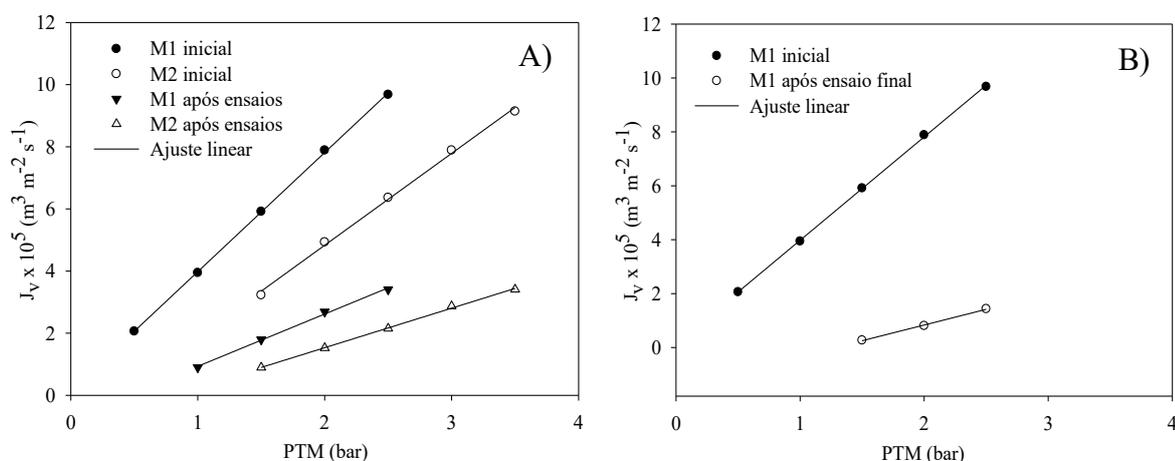


Figura 6.6 – Fluxo de permeado em função da PTM para os vários conjuntos de ensaios realizado A) antes e após estudo do efeito das variáveis B) antes e após ensaio final para as condições ótimas. M1 – 150 kDa M2 – 50 kDa.

Como se pode observar pela Figura 6.6, a diminuição do declive, e, por conseguinte, da permeabilidade, foi mais significativa para o ensaio efetuado para as condições ótimas tendo sido obtido um fouling de 70%. Após 2h30 de operação o valor do fluxo de permeado para a PTM de operação era quase igual a zero. Contudo, esta diminuição de permeabilidade para o ensaio em questão era de prever uma vez que se pretendia concentrar cada vez mais a alimentação ao longo do tempo, em matéria orgânica e sólidos suspensos, que levaram a um maior fenómeno de polarização de concentração e, como tal, um maior entupimento dos poros (Cassano et al. 2013). Para o estudo efetuado sobre o efeito das variáveis a diminuição do declive em cada experiência e por consequente da permeabilidade foi menor, dado que neste caso se operava em modo descontínuo (permeado recirculado) não existindo nenhum processo de concentração associado, tendo então sido obtido um fouling de 56 e 58 % para as membranas de 150 kDa e de 50 kDa, respetivamente. É de referir que aplicando o método de lavagem descrito nos procedimentos experimentais foi sempre possível recuperar a permeabilidade original das membranas.

6.4. Nanofiltração

O processo de nanofiltração iniciou-se com a realização de um conjunto de experiências com o intuito de caracterizar a membrana quanto à sua permeabilidade e resistência. De seguida, dado o interesse em obter-se um concentrado rico em compostos fenólicos partindo do permeado da UF, optou-se por realizar um DOE (*Design of experiments*). O objetivo foi o de avaliar o efeito das variáveis independentes (pH, temperatura e pressão) e as suas interações na remoção de TPh, de CQO e nos fluxos de permeado. Esta metodologia visa estudar um processo aplicando um número reduzido de experiências. As variáveis independentes foram divididas em três níveis (-1, 0, +1), presente na Tabela 5.6 dos **Procedimentos experimentais**. Por fim, tendo as condições ótimas, procedeu-se ao ensaio final de concentração em descontínuo com objetivo de se obter um concentrado rico em compostos fenólicos. Todas as experiências foram realizadas a um caudal de alimentação constante (10 mL s^{-1}), sendo o caudal máximo atingido pelo equipamento. O objetivo de usar o maior caudal possível, foi o de aumentar a turbulência do fluido (efluente) reduzindo assim o efeito da polarização por concentração e por conseguinte o fouling.

6.4.1. Caracterização da membrana de NF

A determinação da permeabilidade da membrana foi efetuada experimentalmente através da medição do caudal de permeado (água pura) para várias diferenças de pressão transmembranar (ΔP). Tendo por base a área da membrana (140 cm^2) foi possível determinar o fluxo de permeado para as respetivas diferenças de pressão. A permeabilidade da membrana, L_p , é dada pelo declive da regressão linear descrita pela equação 3.2 (equação de Darcy) e está representada na Figura 6.7.

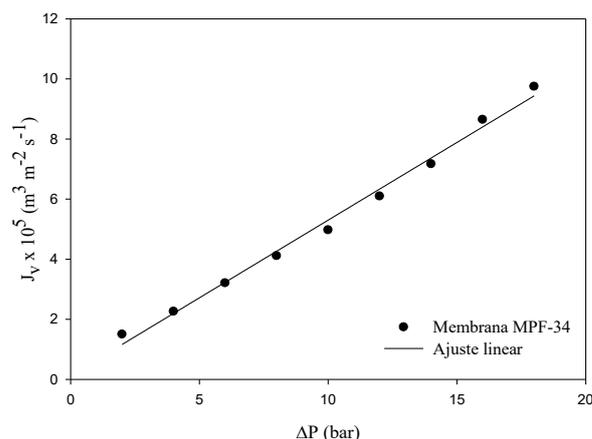


Figura 6.7 – Relação entre o fluxo de permeado e a diferença de pressão aplicada para água pura.

Na Figura 6.7 é possível observar que o fluxo de permeado aumenta linearmente com a diferença de pressão. Por aplicação de uma regressão linear (Equação 3.2) aos resultados experimentais, obtém-se a seguinte relação:

$$J_v = 5,21 \times 10^{-7} \times \Delta P \Rightarrow L_p = 5,21 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

A permeabilidade obtida é da mesma ordem de grandeza do valor reportado por Zhou et al. (2016) para a mesma membrana, que foi de $5,27 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Considerando a viscosidade da água $9,567 \times 10^{-9} \text{ bar s}^{-1}$, por aplicação da Equação 3.2 é possível determinar a resistência específica da membrana (R_m), sendo o valor da resistência obtido $R_m = 2,04 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$.

6.4.2. Análise do impacto das variáveis operacionais no processo de nanofiltração

As 10 experiências previstas pelo DOE foram realizadas aleatoriamente, tendo-se obtido para cada experiência os respetivos valores de remoções (CQO e TPh) e valores dos fluxos de permeado. A Tabela 6.4 mostra os resultados obtidos para cada experiência.

Tabela 6.4 – Resultados do DOE para o processo de nanofiltração.

| Exp. | Níveis | pH | Temperatura (°C) | ΔP (bar) | Remoção CQO (%) | Remoção TPh (%) | Fluxo de permeado (m ³ m ⁻² s ⁻¹) (×10 ⁻⁶) |
|------|--------|-----|------------------|----------|-----------------|-----------------|--|
| 1 | --- | 2,7 | 25 | 12 | 78,30 | 91,93 | 1,32 |
| 2 | --+ | 2,7 | 25 | 18 | 83,33 | 93,08 | 2,36 |
| 3 | +-- | 2,7 | 45 | 12 | 72,89 | 86,91 | 2,20 |
| 4 | +++ | 2,7 | 45 | 18 | 77,90 | 88,34 | 4,22 |
| 5 | 0 | 4,7 | 35 | 15 | 77,40 | 87,72 | 3,40 |
| 6 | 0 | 4,7 | 35 | 15 | 77,59 | 87,32 | 3,35 |
| 7 | +-- | 6,7 | 25 | 12 | 78,89 | 86,18 | 1,92 |
| 8 | +++ | 6,7 | 25 | 18 | 84,62 | 87,66 | 3,48 |
| 9 | ++- | 6,7 | 45 | 12 | 76,61 | 81,01 | 2,92 |
| 10 | +++ | 6,7 | 45 | 18 | 80,69 | 84,65 | 5,78 |

Como resultante das experiências realizadas, a maior rejeição de TPh foi obtida para baixos valores de pH (2,7) e de temperatura (25 °C), e para elevados valores de pressão (18 bar). As melhores condições obtidas para a remoção de TPh não revelaram ser iguais para a remoção de CQO, contudo dado o interesse primário em obter um concentrado de compostos fenólicos, a maior remoção de CQO neste processo não releva muito interesse. O fluxo apresentou um valor $2,36 \times 10^{-6}$ (m³ m⁻² s⁻¹) para as melhores condições de remoção de TPh.

Analisando os gráficos de Pareto (Figura 6.8) de cada variável dependente é possível avaliar a importância de cada uma das variáveis independentes, bem como as suas interações no processo para um intervalo de confiança de 95%.

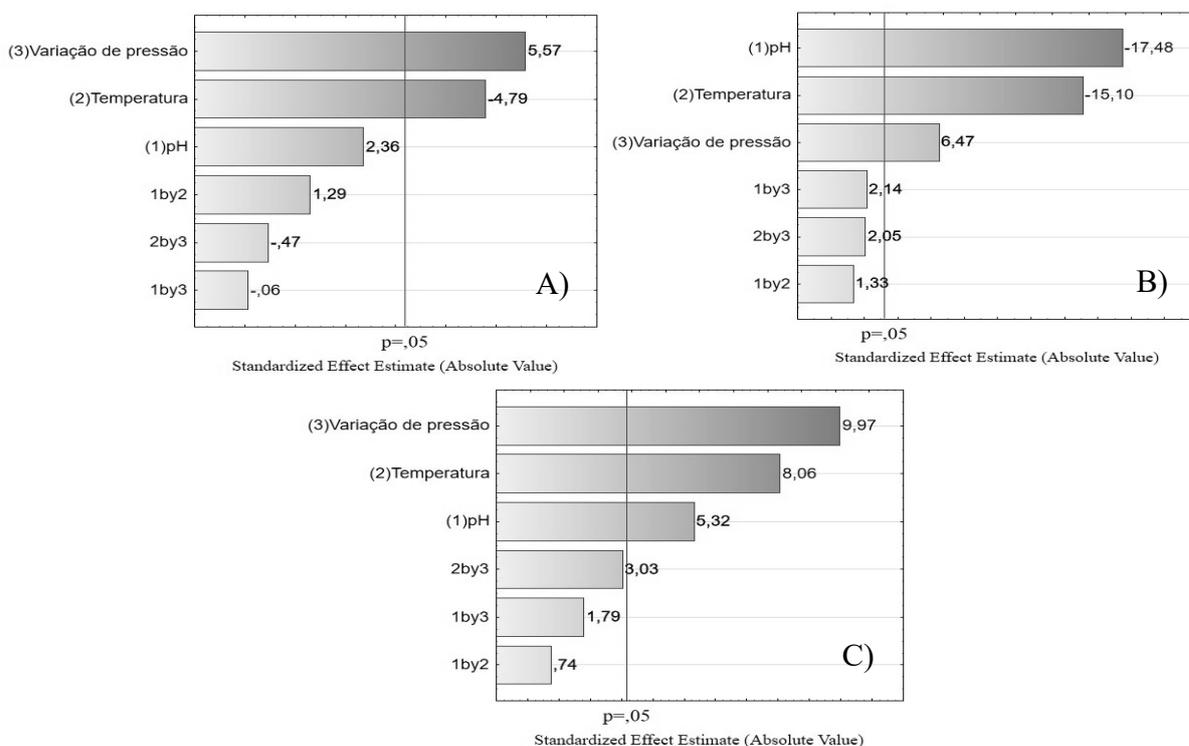


Figura 6.8 – Gráficos de Pareto para o processo de nanofiltração. A) remoção de CQO B) remoção de TPh C) Fluxo de permeado.

Como se pode observar pela Figura 6.8, as variáveis que apresentam maior importância na remoção de TPh e no fluxo de permeado são: a pressão, a temperatura e o pH ($p \geq 0.05$), não sendo significativa a interação entre elas. Quanto à remoção de CQO, as variáveis que apresentaram ser mais relevantes são a pressão e a temperatura, não tendo o pH mostrado muita relevância nesta remoção. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por Martins et al, 2015. Os valores positivos e negativos do Pareto representam respetivamente uma contribuição positiva e negativa das variáveis independentes e das suas interações nas variáveis dependentes, sendo que quanto maior o valor de p maior é a contribuição dessa variável/interações.

Efeito do diferencial de pressão

O aumento do diferencial de pressão (ΔP) apresenta um efeito positivo em todas as variáveis dependentes. Para as remoções de CQO e TPh, o aumento da rejeição com este parâmetro prende-se com o facto de o aumento de pressão proporcionar um possível aumento da colmatação da membrana. Essa colmatação promove a formação de uma camada na interface da membrana (polarização de concentração), oferecendo uma resistência adicional à transferência de massa e levando a um aumento dos valores de rejeição (Brião & Tavares 2012; Ruby-figueroa et al. 2012). Quanto aos valores de fluxo de permeado estes estão diretamente relacionados com o diferencial de pressão pela Equação 3.2.

Efeito da temperatura

A temperatura, quando aumentada, promove um aumento do fluxo e ao mesmo tempo uma diminuição dos valores de rejeição (CQO e TPh), pois esse aumento proporciona uma diminuição da viscosidade do fluido e um aumento do coeficiente de difusão do mesmo e dos solutos presentes nele, diminuindo assim as resistências ao fluxo e ao transporte de solutos (Pereira, 2009).

Efeito do pH

O pH é a variável que mais importância apresenta na rejeição de TPh, uma vez que governa a carga dos compostos fenólicos presentes em solução e os mecanismos de repulsão/atração entre a membrana e o soluto, bem como a hidrofobicidade da membrana, podendo a influência do pH na membrana ser visto através da análise do seu potencial zeta (**Capítulo 5 – Figura 5.1**).

Uma vez que os valores de pK_a comuns dos compostos fenólicos estão entre 8 e 10 (Nunes, 2012) o valor de rejeição mais elevado foi obtido para $pH = 2,7$, tendo a membrana

um potencial zeta positivo e estando os fenóis predominantemente na forma neutra (fenol). Assim, o principal mecanismo de rejeição nestas condições é o da exclusão por tamanho, sendo este o que se mostra mais eficiente na rejeição de TPh. A possível justificação para a diminuição da rejeição com aumento do pH para valores até ~ 5,5 (membrana com potencial zeta positivo), pode ser explicado devido à presença de duas classes de compostos fenólicos, nomeadamente os ácidos hidroxicinâmicos (*p-Cumaric acid*, *Caffeic acid*, entre outros) e os ácidos hidroxibenzóicos (*gallic acid*, *vanillic acid*, entre outros) que possuem valores de pKa primários, devido ao seu grupo carboxílico, na ordem dos 4.5. Assim valores de pH acima de 4.5, promove a deprotonação destes compostos fenólicos, que ficam carregados negativamente (ião fenolato) (Ferri et al. 2011). Nestas condições as duas classes de compostos fenólicos enunciadas acima, sofrem uma atração eletrostática que faz aumentar a passagem destes compostos, diminuindo assim os valores de rejeição e aumentando o fluxo de permeado. Aquando o aumento de pH para valores superiores a 5.5, esse promove a passagem do potencial zeta da membrana para valores negativos. Deste modo, a superfície da membrana torna-se mais hidrofílica, o que leva ao aumento do fluxo (Luo & Wan 2013) e proporciona a passagem dos compostos fenólicos (neutros). Por outro lado, os fenóis carregados negativamente, nomeadamente os ácidos fenólicos sofrem uma repulsão electrostática por parte da membrana. Tendo isto em consideração, pode concluir-se que existe, maioritariamente compostos fenólicos não deprotonados (neutros), dado que para pH superiores a 5.5 se obteve os piores resultados de rejeição. Contudo, existe também a possibilidade de o aumento de pH da solução de alimentação proporcionar um alargamento dos poros (*swelling*), que por sua vez proporciona um aumento do fluxo de permeado e uma diminuição da rejeição de compostos fenólicos, porém dada a baixa gama de valores de pH usados neste DOE, este efeito não é tão pronunciado (Luo & Wan 2013).

Modelos matemáticos

A análise estatística permite o ajuste não linear dos resultados obtendo-se modelos de previsão que relacionam as variáveis dependentes com as independentes e as suas interações. Os modelos obtidos encontram-se nas equações 6.1, 6.2 e 6.3.

Equação do modelo de rejeição de CQO:

$$R(\%) \text{ CQO} = 72.12 - 0.24 \times \text{temperatura} + 1.09 \times \Delta P - 0.41 \times \text{pH} + 0.03 \times \text{pH} \times \text{temperatura} - 0.01 \times \text{pH} \times \Delta P - 0.01 \times \text{temperatura} \times \Delta P \quad (6.1)$$

Equação do modelo de rejeição de TPh:

$$R(\%) \text{ TPh} = 107.32 - 0.42 \times \text{temperatura} - 0.28 \times \Delta P - 2.44 \times \text{pH} + 0.01 \times \text{pH} \times \text{temperatura} + 0.05 \times \text{pH} \times \Delta P + 0.01 \times \text{temperatura} \times \Delta P \quad (6.2)$$

Equação do modelo do Fluxo de permeado:

$$\text{Fluxo} = (2.13 - 0.08 \times \text{temperatura} - 0.15 \times \Delta P - 0.29 \times \text{pH} + 0.003 \times \text{pH} \times \text{temperatura} + 0.03 \times \text{pH} \times \Delta P + 0.01 \times \text{temperatura} \times \Delta P) \times 10^{-6} \quad (6.3)$$

A Figura 6.9 relaciona os valores experimentais (observados) e os previstos, pelos modelos matemáticos.

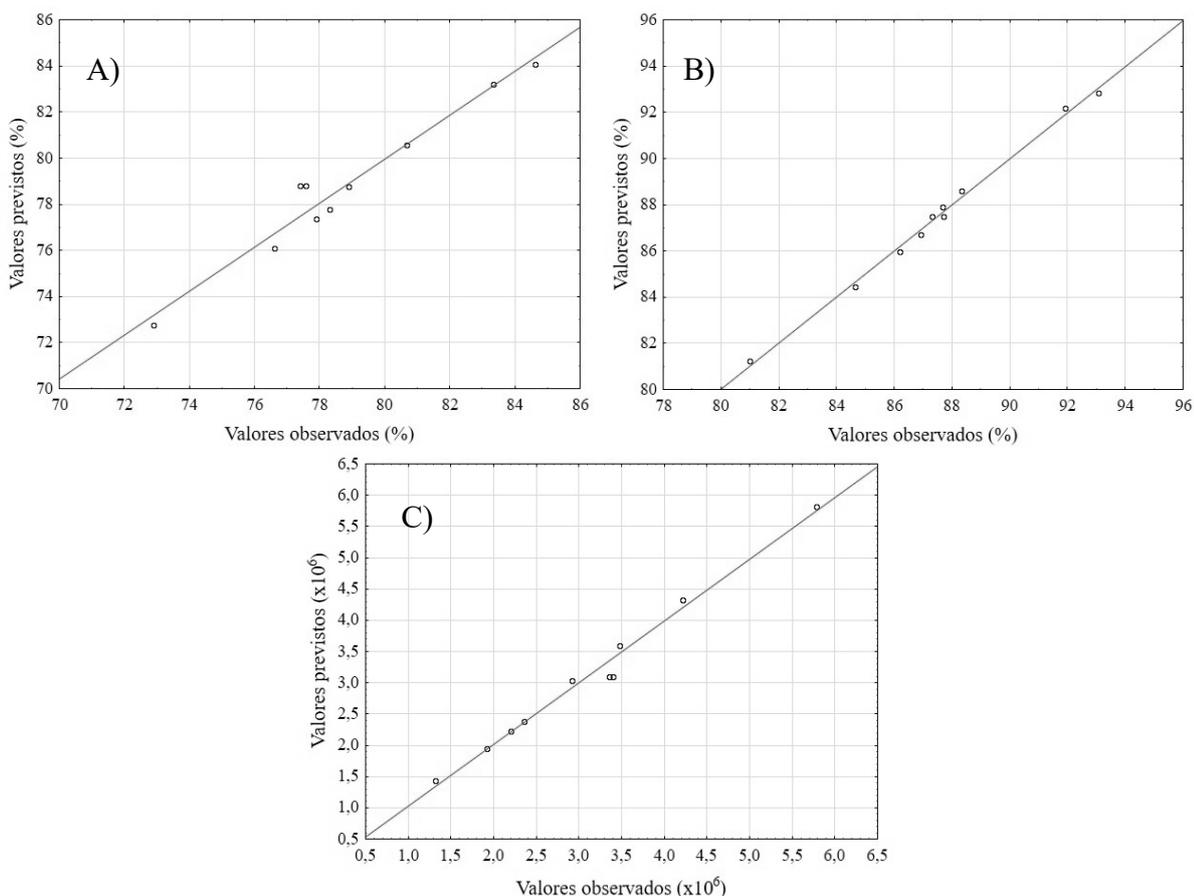


Figura 6.9 – Valores previstos pelos modelos vs. os observados A) CQO B) TPh C) Fluxo de permeado.

Os valores previstos pelos modelos matemáticos de cada variável dependente são concordantes com os valores observados experimentalmente. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) dos modelos matemáticos obtidos para o CQO, TPh e fluxo de permeado são respetivamente 0.953, 0.995 e 0.986.

Por forma a analisar os efeitos das variáveis estudadas e as suas interações, determinou-se a superfície correspondente às regressões polinomiais obtidas anteriormente (6.1, 6.2, 6.3). A superfície de resposta para as rejeições (CQO e TPh) e para o fluxo de permeado foram contruídas relacionando duas variáveis de cada vez e mantendo-se a terceira variável constante, no nível 0.

Nas seguintes 6.10-6.12 estão representadas as superfícies de resposta que relacionam as várias variáveis independentes na remoção de TPh, CQO e no fluxo de permeado.

Através da análise das superfícies (Figura 6.10), observa-se que, para a gama de valores das variáveis estudadas, não foi atingido um ótimo com o DOE realizado. Contudo, os gráficos mostram que a busca de um ótimo de remoção de TPh, deveria seguir no sentido da aplicação de uma diminuição da temperatura e do pH para valores inferiores a 25 °C e 2.7, respetivamente. Quanto à pressão esta deveria subir para valores acima de 18 bar, contudo, dado as limitações relativo aos equipamentos, não foi possível realizar outros estudos para além das gamas selecionadas.

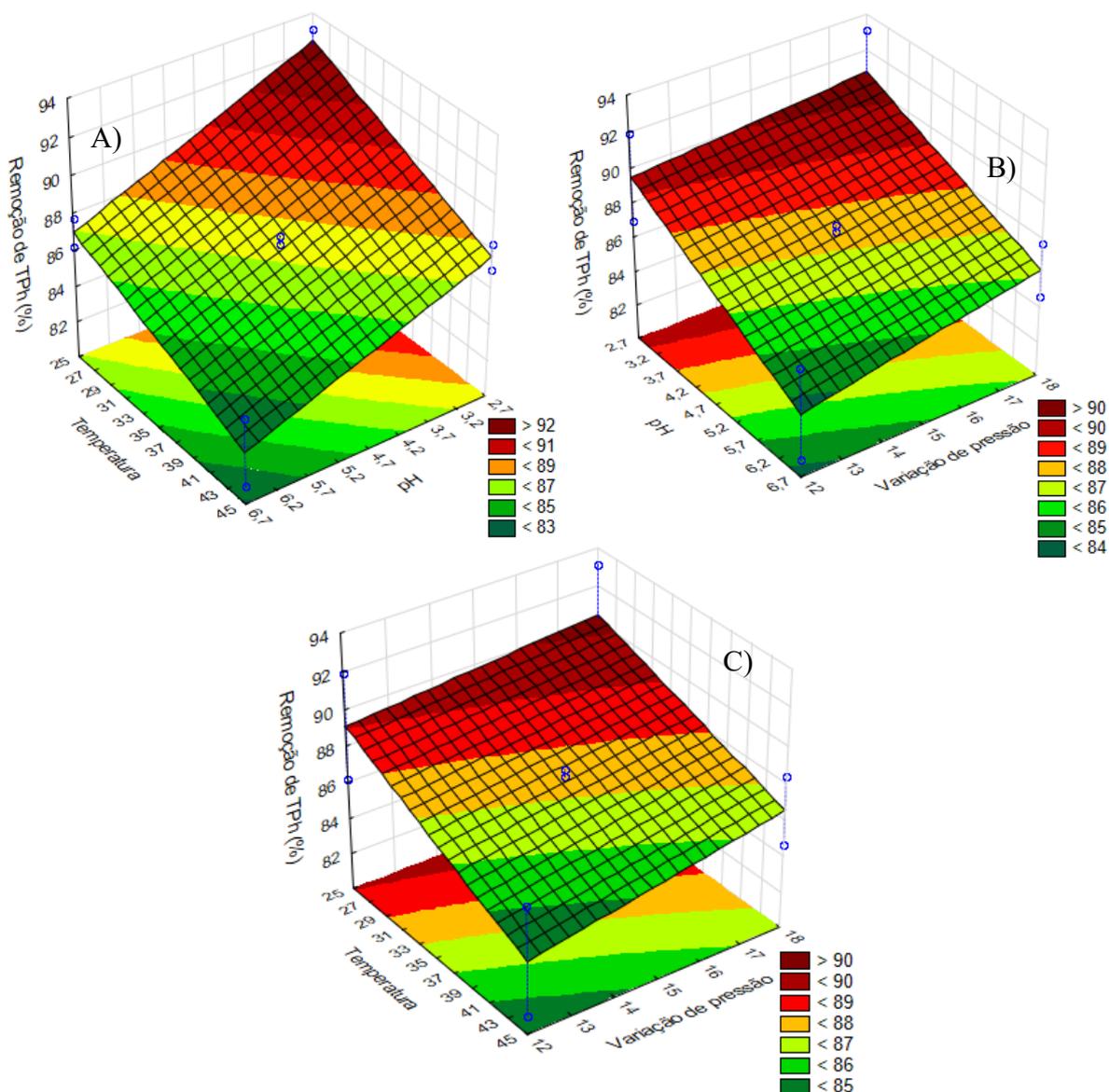


Figura 6.10 – Efeito das variáveis independentes na remoção de TPh A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP .

Do mesmo modo, não foi atingido um valor ótimo para a remoção de CQO (Figura 6.11), dado as limitações do equipamento. Neste o efeito do pH não é muito notável, apresentado maior importância a variável temperatura e ΔP . Estas últimas promovem um aumento de remoção quando tomam o sentido de uma diminuição de temperatura, para valores inferiores a 24 °C e um aumento de ΔP para valores superiores a 18 bar, tal como acontece com o TPh.

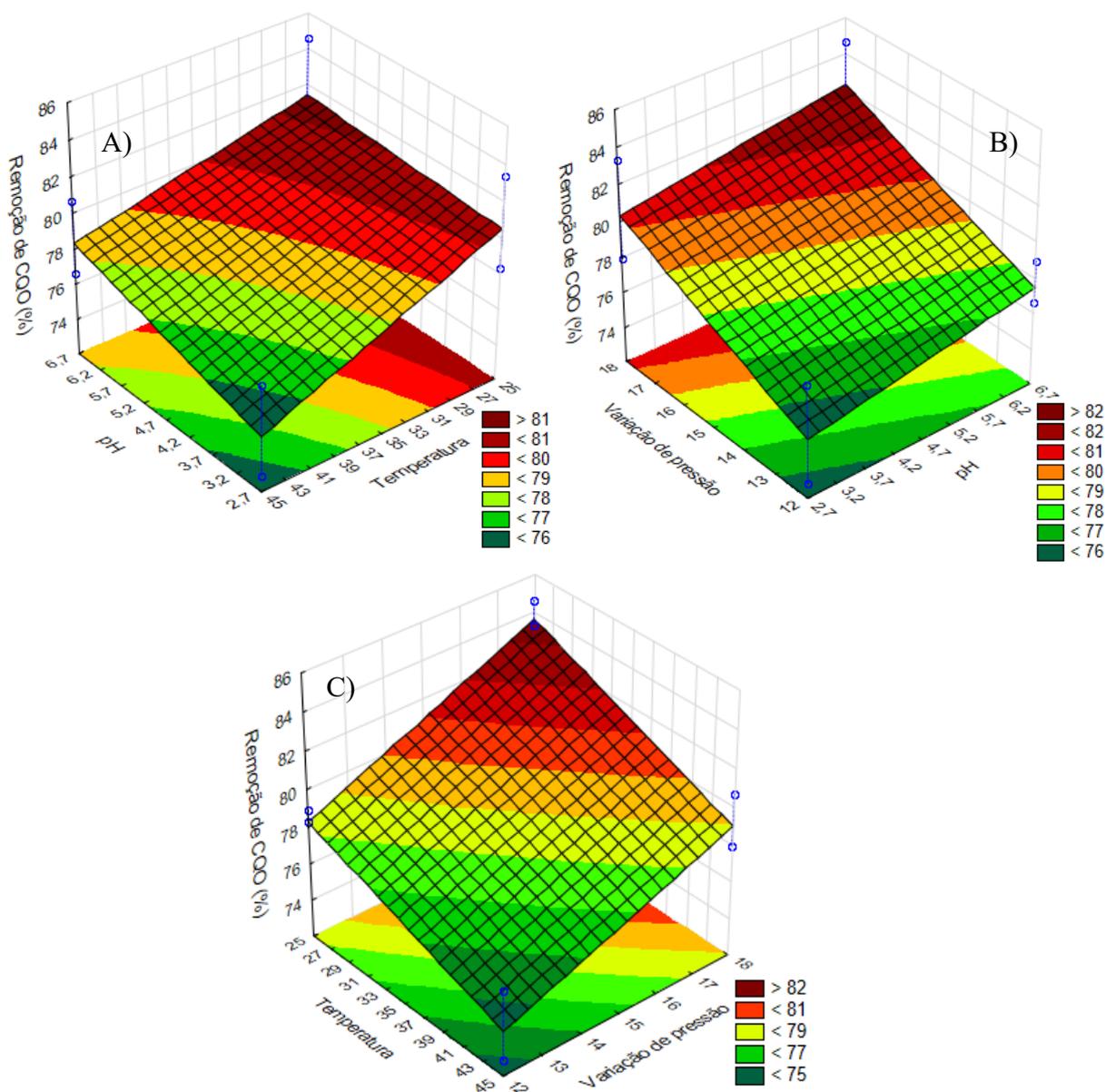


Figura 6.11 – Efeito das variáveis independentes na remoção de CQO A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP .

Como se pode observar pela Figura 6.12, todas as variáveis independentes (pH, temperatura e ΔP) quando aumentadas apresentam um efeito positivo no aumento do fluxo de permeado. Para o estudo desta variável dependente não era requerido nenhum máximo (ótimo), apenas se pretendia avaliar o efeito das variáveis independentes, dado o fluxo ser importante a nível industrial, para avaliar a viabilidade de um processo de filtração. Os valores de fluxo encontrados estão dentro da gama de valores encontrados na literatura para o mesmo efluente (Cassano et al. 2013; Zagklis et al. 2015).

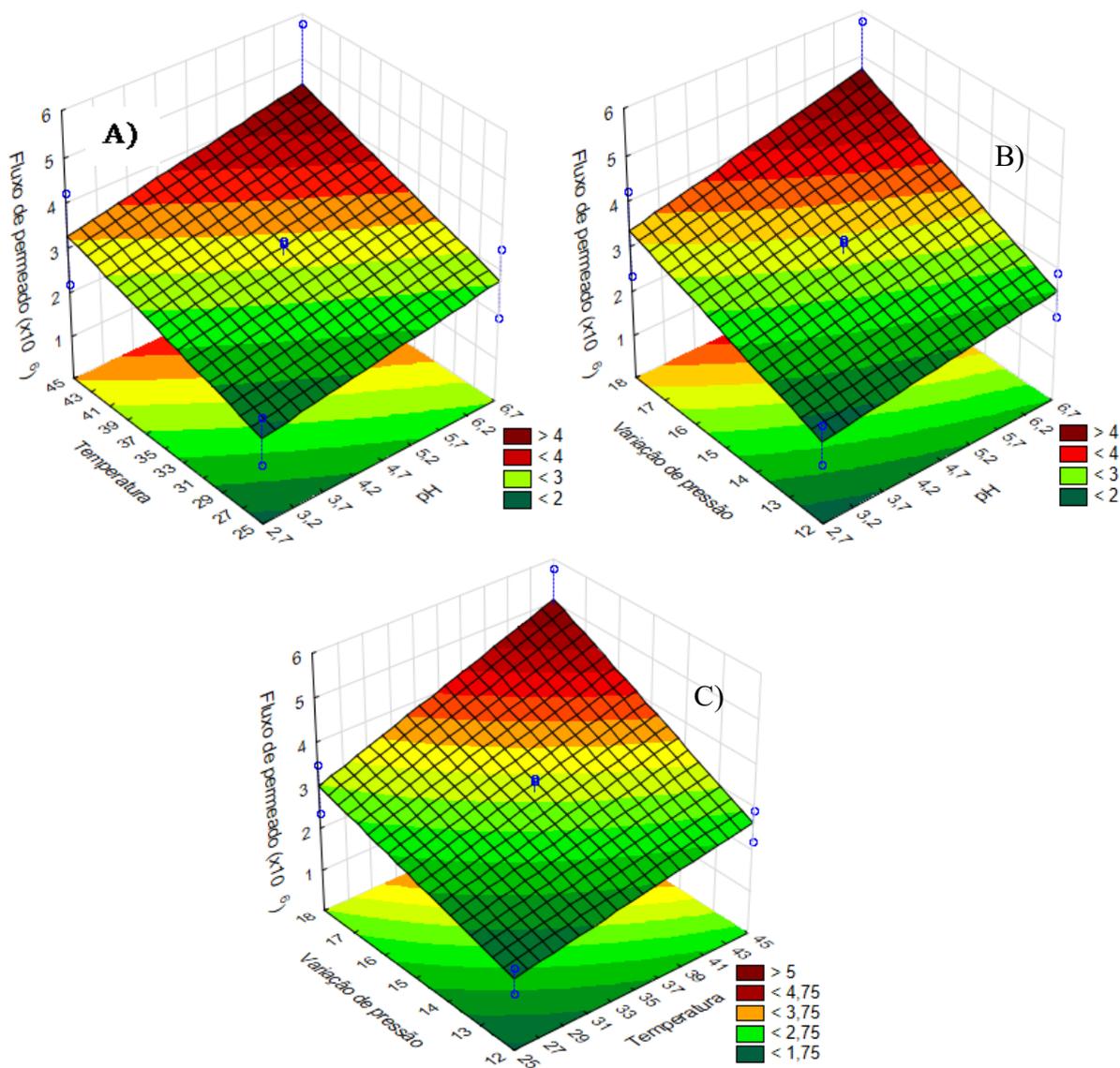


Figura 6.12 – Efeito das variáveis independentes no fluxo de permeado A) pH e temperatura B) ΔP e pH C) Temperatura e ΔP .

Validação dos Modelos matemáticos

De modo a validar os modelos obtidos anteriormente (equações: 6.1, 6.2, 6.3) foram aleatoriamente escolhidos valores para as variáveis independentes, dentro da gama escolhida para o DOE e realizado o respetivo ensaio. Os valores escolhidos foram: Temperatura: 25 °C; $\Delta P = 15$ bar; pH = 2,7. Para estas condições, os valores de rejeição de CQO e TPh e o valor do fluxo obtidos foram respetivamente, 82,04 %, 92,65 % e $2,03 \times 10^{-6}$ ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$), enquanto que os previstos pelo modelo foram respetivamente, 80,12 %, 92,52 % e $1,90 \times 10^{-6}$ ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Com base nos valores obtidos, pode-se concluir que os modelos apresentam ter uma boa consistência, dado a elevada proximidade entre os valores obtidos experimentalmente e os previstos pelos

modelos, estando as pequenas variações existentes dentro do erro das técnicas de medição das técnicas.

6.4.3. Ensaio final para as condições ótimas (NF)

Tendo por base o objetivo principal em obter um concentrado rico em fenóis foram tomadas como ótimas as condições que apresentavam uma maior rejeição de TPh. Com base nessas condições ótimas procedeu-se ao ensaio de concentração em descontínuo do permeado obtido na UF devidamente ajustado, com um volume de alimentação de 3.1 litros.

Começou-se por avaliar, para estas condições, o fluxo de permeado ao longo do tempo em ciclo fechado (permeado e retido, recirculado), estando esse representado na Figura 6.13.

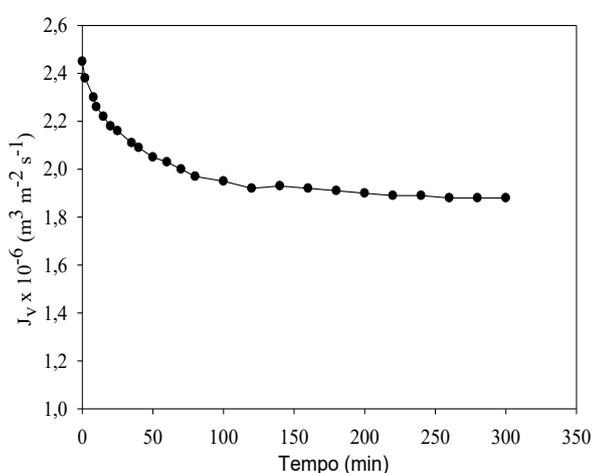


Figura 6.13 – Fluxo vs. tempo para as condições ótimas em ciclo fechado.

Como se pode observar pela Figura 6.13, o fluxo de permeado apresenta um decaimento inicial, atingindo um estado estacionário após cerca de 100 min de operação. Tendo este comportamento já sido reportado na literatura (Cassano et al. 2013; Garcia-Castello et al. 2010)

De seguida iniciou-se o processo de concentração propriamente dito (reciclagem da corrente de retido e recolha do permeado num recipiente separado) durante 10h. Durante este processo foi acompanhado o fluxo de permeado ao longo do tempo, bem como o fator de redução de volume (VRF - razão entre volume de alimentação inicial e o volume de retido resultante), estando esses valores representados na Figura 6.14.

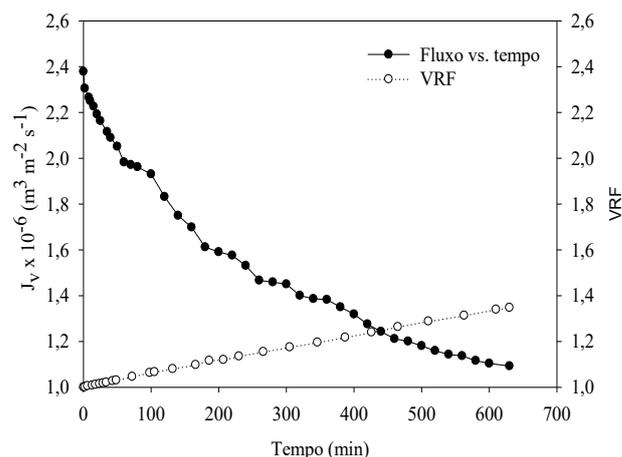


Figura 6.14 – Fluxo de permeado vs. tempo e VRF vs. tempo obtidos para as condições ótimas no processo de concentração.

Ao contrário da Figura 6.13, em que o fluxo se estabilizava após 100 min de operação, aqui, o fluxo decai constantemente ao longo do tempo (Figura 6.14). Isto deve-se ao facto de neste passo estar-se a concentrar cada vez mais a alimentação ao longo do tempo em matéria orgânica e sólidos, levando a um maior fenómeno de polarização de concentração e por conseguinte um maior entupimento dos poros (Cassano et al. 2013). Após 630 min de operação o fluxo de permeado foi reduzido 46%, obtendo-se um VRF de 1,35.

Tendo então por base um volume de alimentação de 3.1 litros, após 630 min de operação obteve-se um volume de filtrado igual a 0.8 L e de retido igual a 2.3 L, estando na Tabela 6.5 representados os resultados dos parâmetros obtidos para o permeado e para o retido, assim como da respetiva alimentação.

Tabela 6.5 – Resultados do ensaio final de NF para as condições ótimas.

| | Alimentação NF | Concentrado NF | Permeado NF |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| CQO (g O ₂ /L) | 41,10±0,20 | 51,84±0,29 | 7,02±0,07 |
| CBO ₅ (gO ₂ /L) | 17,84±0,74 | 21,95±0,32 | 5,21±0,79 |
| Biodegradabilidade | 0,43 | 0,42 | 0,74 |
| pH | 2,7 | 2,4 | 2,63 |
| TPh (g ácido gálico/L) | 3,06±0,03 | 3,71±0,07 | 0,19±0,04 |
| Índice de germinação (GI) (%) | 0 | 0 | 0 |
| SST (g/L) | 0,26±0,01 | 0,63±0,01 | 0 |
| ST (g/L) | 20,73±0,16 | 27,26±0,12 | 1,22±0,03 |
| Turbidez | 47±2,77 | 61±2,13 | 0 |

Como se pode ver pela Tabela 6.5, os valores de rejeição para o CQO e TPh obtidos foram respetivamente 82,9% e 93,8%, valores muito próximos dos obtidos aquando a realização do DOE para as mesmas condições (CQO = 83,3% e TPh = 93,1%).

As características do permeado obtido (Tabela 6.5), mostram que o processo de NF é uma boa opção para o efluente de lagares de azeite uma vez que ocorre uma elevada diminuição de carga orgânica e um aumento da biodegradabilidade, possibilitando assim um possível

tratamento biológico. Por outro lado, a remoção de cor é total (Apêndice F – Figura F.1). Contudo, o permeado ainda revela um caracter fitotóxico ($GI = 0$) e não apresenta valores de pH, CQO e CBO_5 que lhe permita ser descarregado tanto nos coletores municipais como nos recursos hídricos, sendo necessário para isso um tratamento final. Este processo apresenta uma elevada rejeição de TPh, o que permite a obtenção de um concentrado rico em compostos fenólicos, o que pode possibilitar a sua posterior purificação utilizando outros processos físico-químicos com objetivo de os isolar.

6.4.4. Análise do Fouling no processo de NF

Dado a elevada importância do fenómeno de fouling nestes processos, procedeu-se à sua avaliação nos vários conjuntos de experiências realizados. Também se acompanhou o efeito da lavagem alcalina usada para diferentes experiências (método descrito no **Capítulo 5**). O método aplicado na determinação de fouling foi o mesmo que o utilizado na unidade de UF (**Capítulo 6**). Os resultados obtidos para cada conjunto de experiências estão representados na seguinte tabela (Tabela 6.6), por ordem de realização. De notar que a numeração das experiências é a que está descrita na Tabela 6.4.

Tabela 6.6 – Avaliação do fouling da membrana de NF ao longo dos vários ensaios.

| <i>Ensaio</i> | Permeabilidade da membrana, $L_p \times 10^7$ (m bar⁻¹ s⁻¹) | Resistência total, $R_t \times 10^{-14}$ (m⁻¹) | FI (%) |
|--------------------------------|---|---|---------------|
| <i>DOE (exp: 1, 2, 3 e 4)</i> | 4,42 | 2,37 | 15 |
| <i>Após lavagem</i> | 6,05 | 1,73 | -16 |
| <i>DOE (exp: 5 e 6)</i> | 5,52 | 1,89 | 9 |
| <i>Após lavagem</i> | 6,10 | 1,72 | 0 |
| <i>DOE (exp: 7, 8, 9 e 10)</i> | 5,70 | 1,84 | 6 |
| <i>Após lavagem</i> | 5,91 | 1,77 | 2 |
| <i>Validação do modelo</i> | 5,50 | 1,91 | 10 |
| <i>Após lavagem</i> | 6,40 | 1,64 | -5 |
| <i>Ensaio de concentração</i> | 4,32 | 2,35 | 30 |
| <i>Após lavagem</i> | 6,10 | 1,73 | 5 |

Os valores de fouling obtidos para as várias experiências não apresentam ser muito elevados (Tabela 6.6). O valor de fouling mais elevado e, conseqüentemente, o que leva a uma permeabilidade mais baixa, foi obtido para o ensaio final de concentração. Contudo, este resultado era expectável, dado este último ensaio apresentar como objetivo a obtenção de um concentrado rico em compostos fenólicos, o que conduziu a uma concentração cada vez maior da alimentação ao longo do tempo em matéria orgânica e sólidos, levando assim a um maior fenómeno de polarização de concentração e por conseguinte a um maior entupimento dos poros

(Cassano et al. 2013). É também possível observar pela Tabela 6.6 que os ensaios efetuados em condições ácidas (**DOE (exp: 1, 2, 3 e 4)**) levaram à obtenção de um maior índice de fouling quando comparado com o ensaio efetuado em condições básicas (**DOE (exp: 7, 8, 9 e 10)**), isto deve-se ao facto da membrana de NF para pH básico (6,7) apresentar um potencial zeta negativo, possuindo assim uma maior hidrofobicidade (aumento do fluxo) e uma menor afinidade entre as incrustações e a membrana (Luo & Wan 2013). A lavagem alcalina apresentou um bom resultado na limpeza da membrana, conseguindo quase sempre alcançar a permeabilidade inicial da mesma. Contudo, após dois conjuntos de experiências (**DOE (exp: 1, 2, 3 e 4) e Validação do modelo**) sob condições ácidas, existiu um aumento da permeabilidade da membrana, representado pelos valores negativos de FI obtidos, isto pode dever-se ao facto da lavagem alcalina promover um aumento do tamanho dos poros (*swelling*) que tem como consequência um aumento de permeabilidade (Luo & Wan 2013). Após cada experiência conduzindo a um aumento da permeabilidade da membrana, foi necessário tomar essa nova permeabilidade como sendo a de referência para a experiência seguinte. É de realçar que o aumento de permeabilidade não mostrou influência nos resultados obtidos.

6.4.5. Análise cromatográfica dos compostos fenólicos do concentrado obtido

Tendo por base o método descrito no **Capítulo 5**, procedeu-se à análise por HPLC do concentrado obtido da NF, com o objetivo de identificar alguns dos compostos fenólicos presentes nesta corrente. Para isso foram injetados alguns padrões disponíveis. Na Tabela 6.7 pode ser visto o tempo de retenção (min) obtido para cada padrão e na Figura 6.15 estão presentes os cromatogramas obtidos com os respetivos compostos identificados.

Tabela 6.7 – Tempo de retenção associado a cada padrão injetado para dois comprimentos de onda

| | Ácido gálico | Tirosol | Hidroxitirosol | Ácido mandélico | Ácido siríngico | Ácido p-cumárico | Oleroupeína | Ácido trans-cinâmico |
|--------|--------------|---------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------|----------------------|
| 215 nm | 20,874 | 28.402 | 24,473 | 27,005 | 31,467 | 36,391 | 46,731 | 63,610 |
| 254 nm | 20,874 | 28.402 | 24,473 | 27,023 | 31,470 | 36,392 | 46,731 | 63,609 |

Como se pode observar pelos cromatogramas obtidos os compostos fenólicos identificados estão de acordo com os reportados na literatura para este tipo de efluente (Garcia-Castello et al. 2010; (Mulinacci et al. 2001). É de realçar também a presença do hidroxitirosol no concentrado, o que proporciona um elevado interesse dado o elevado valor de mercado deste composto.

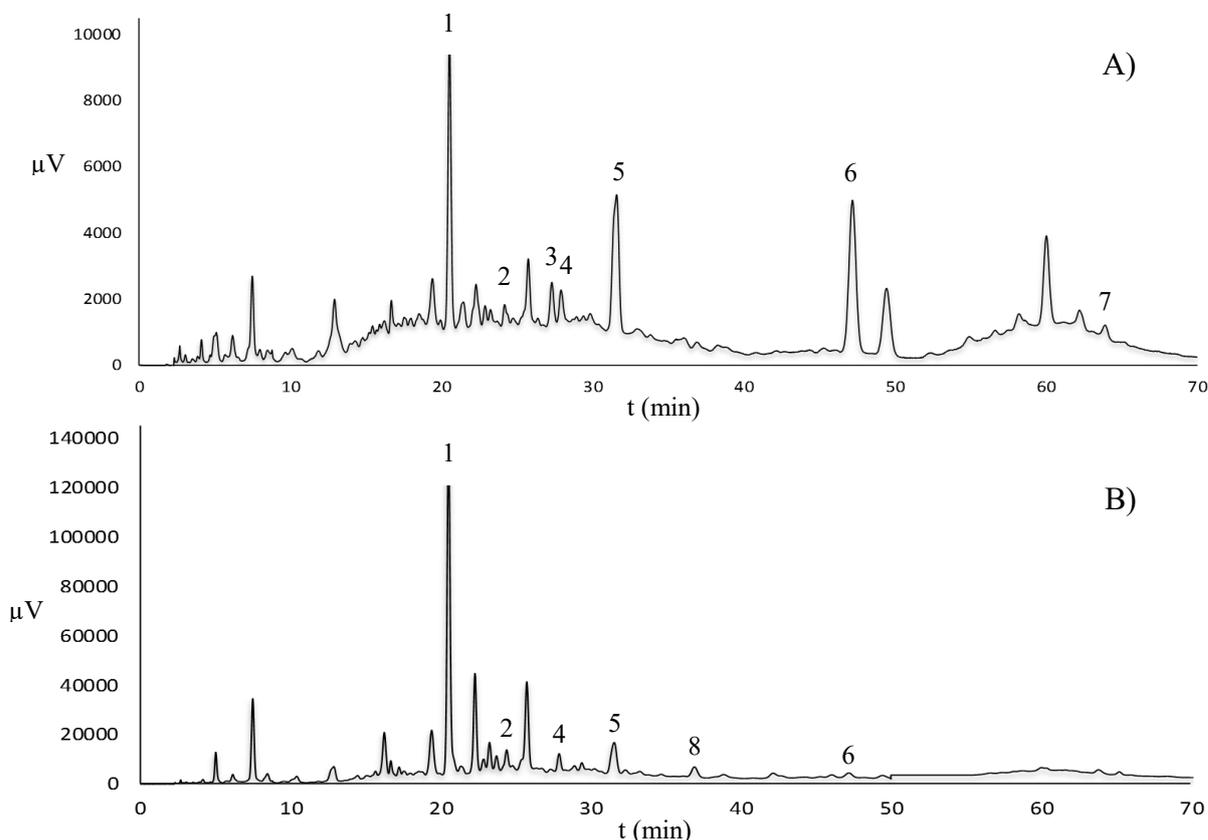


Figura 6.15 – Cromatogramas obtidos para o concentrado da NF A) 254 nm B) 215 nm 1: Ácido gálico; 2: Hidroxitirosol; 3: Ácido mandélico; 4: Tirosol; 5: Ácido siríngico; 6: Oleuropeína; 7: Ácido trans-cinâmico; 8: Ácido p-cumárico

6.5. Adsorção/Permuta iónica

Dado o interesse em isolar a fração fenólica presente no concentrado obtido no processo de nanofiltração, recorreu-se ao uso de adsorventes (resinas) de modo a tentar adsorver os compostos fenólicos separando-os da restante matéria orgânica. Para este estudo foram empregues dois tipos de adsorventes, um não iónico (Amberlite XAD-4) e outro aniónico (Amberlyst A26).

O processo de adsorção/Permuta iónica realizou-se em duas etapas, na primeira etapa foi determinado o pH ótimo de operação para cada resina, tendo por base o concentrado obtido na NF e conjuntamente um efluente simulado preparado com uma carga equivalente de TPh usando apenas ácido gálico (TPh = $3,71 \pm 0,07$ g ácido gálico/L). De seguida, para o pH ótimo

avaliou-se a eficiência de adsorção em função da quantidade de adsorvente e determinaram-se as isotérmicas de adsorção para ambas as resinas. O parâmetro CQO também foi avaliado, na segunda etapa, em conjunto com o TPh, dado o interesse em saber qual das duas resinas possui maior seletividade para o TPh. A temperatura foi mantida a 25 °C durante todas as experiências.

6.5.1. Efeito do pH

O pH é uma variável importante nos processos de adsorção, dado que governa a carga dos compostos presentes em solução e consequentemente os mecanismos de adsorção (química ou física). Nesta primeira fase, foi estudado o efeito do pH na adsorção de TPh, do concentrado obtido na NF e do efluente simulado com a mesma carga de TPh. Para este usou-se uma concentração de 60 g resina / L, com um volume de 30 mL para cada efluente (real e simulado) e um tempo de contacto de 2h. Na seguinte figura (Figura 6.16) encontra-se os resultados obtidos.

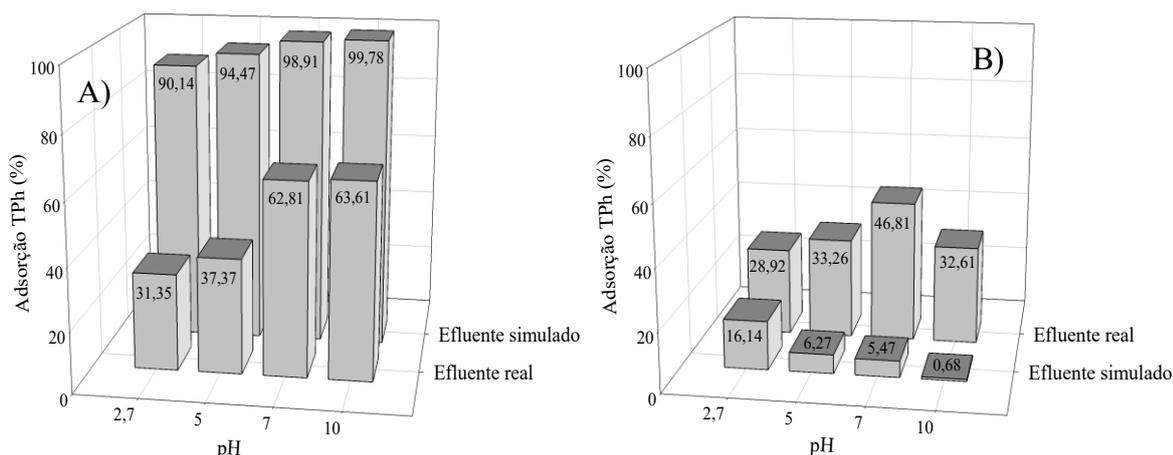


Figura 6.16 – Influência do pH na eficiência de adsorção A) Amberlyst A26 B) Amberlite XAD-4.

Como se pode observar na Figura 6.16, a resina que apresenta melhor desempenho na adsorção de TPh, tanto para o efluente real como para o simulado é Amberlyst A26, sendo essa de natureza aniónica.

Para a resina XAD-4 (Figura 6.16.B) a quantidade máxima adsorvida de TPh no efluente real foi atingida para um pH de 7 (46,81%). A explicação desse pH ótimo passa pela natureza não iónica da resina XAD-4 favorecer a adsorção de compostos hidrofóbicos, sendo os solutos (compostos fenólicos) adsorvidos através de forças intermoleculares (adsorção física). Dado isto, a preferência de adsorção nessa resina é máxima para valores de pH que mantenham os compostos fenólicos na sua forma não dissociada, ou seja $pH < pK_a$, uma vez que a protonação torna as moléculas mais hidrofóbicas. Tendo os compostos fenólicos um pK_a comumente

situado entre 8 e 10, e dado que para baixos pH, os fenóis tornam-se pouco solúveis em água, é necessário atingir um compromisso entre o pH da solução de modo a manter os compostos fenólicos solúveis em água, mas não extremamente para serem adsorvidos (Kaleh & Geißen 2016; Nunes, 2012). Sabendo isto e dada a complexidade do efluente em compostos orgânicos e as suas interações, o valor máximo de adsorção foi então obtido para pH igual 7.

Para a adsorção de TPh do efluente simulado na resina XAD-4 o pH ótimo é igual a 2,7, obtendo-se uma adsorção de 16,14% de TPh. Isto deve-se ao facto deste efluente simulado possuir unicamente na sua constituição ácido gálico, sendo que este composto fenólico, desde já muito solúvel em água (muito hidrofílico), possui um pKa primário de 4,5, devido a presença do seu grupo carboxílico. Assim, para soluções de pH superiores ao pKa primário existe uma diminuição da adsorção deste composto devido ao aumento do seu carácter hidrofílico. Aquando o ajuste do pH da solução para 10, este mesmo composto deixa de ser adsorvido dado o seu pKa secundário ser igual a 10, promovendo assim outro estado de deprotonação que conduz a um aumento da hidrofilicidade do composto que impede a sua adsorção eficiente.

A adsorção dos compostos fenólicos na resina aniônica (Figura 6.16.A) apresenta um aumento contínuo com o aumento do valor de pH da solução de alimentação, obtendo-se um valor máximo de adsorção para pH igual a 10 de 63,21% e 99,78%, para o efluente real e para o simulado, respetivamente. Nesta resina a adsorção de compostos fenólicos pode ser de dois tipos, química e/ou física. Como se pode ver pela Figura 6.16.A, o efluente real apresenta um ligeiro aumento de adsorção entre pH 2,7 e 5, isto pode dever-se a certos compostos fenólicos, nomeadamente os que têm um grupo carboxílico (ácidos fenólicos) possuem um pKa primário na ordem dos 4,5 (Ferri et al. 2011), sofrendo assim uma deprotonação para um pH de alimentação igual a 5. Essa deprotonação dá assim origem a iões fenolatos que irão sofrer uma permuta com os iões OH^- da resina. Contudo, o melhor resultado de adsorção obtido para o efluente real foi para pH igual 10, podendo este ser explicado tendo em conta o pKa dos compostos fenólicos mais comuns estarem entre 8 e 10 (Nunes, 2012), o que para valores de pH de alimentação iguais ou superior a essa gama promove a deprotonação da maioria dos compostos fenólicos, dando de igual modo origem a iões fenolatos que irão sofrer uma permuta com os iões OH^- da resina (Víctor-Ortega et al. 2016; Caetano et al. 2009). Quando comparados os valores de adsorção obtidos para o pH de alimentação de 7 e de 10, estes são muito semelhantes, tendo este comportamento já sido identificado por Víctor-Ortega et al, (2016). O elevado valor de adsorção obtido para o pH 7, tendo em conta o pKa comum dos fenóis, pode dever-se aos iões OH^- da resina libertados em solução poder influenciar ligeiramente o pH de alimentação, promovendo assim uma alcalinização da alimentação que

permite uma adsorção semelhante à obtida para pH de 10. Tendo isto em consideração e dado a baixa variação de eficiência de adsorção entre esses dois pH, o valor ótimo tomado foi de 7.

Para o efluente simulado a justificação do aumento de adsorção passa pelos mesmos argumentos enunciados anteriormente, sendo que o aumento do pH da alimentação promove a adsorção, uma vez que dá origem aos iões fenolatos que irão sofrer uma permuta com os iões OH^- da resina. Contudo, mesmo para um pH de alimentação de 2.7, estando o ácido gálico predominantemente na forma neutra, pode ser observada ainda uma afinidade muito elevada deste composto com a resina. Este comportamento pode passar pela justificação da resina poder influenciar o pH da solução, podendo promover uma deprotonação do ácido gálico, dado o seu pKa primário de 4.5. Comparando o efluente secundário (simulado) e real (concentrado NF), verifica-se uma menor percentagem de adsorção de TPh no último caso. Isto poderá estar relacionado com a presença de outros compostos no efluente real cuja interação com os fenóis e/ou a resina iniba a separação dos compostos de interesse.

6.5.2. Isotérmicas de equilíbrio

Tendo por base o pH ótimo obtido para cada resina, procedeu-se à avaliação da eficiência de adsorção de TPh e CQO com o aumento da quantidade da adsorvente, utilizando para isso o concentrado obtido no processo de NF. Neste caso, a dosagem do adsorvente (razão S/L) variou entre 20 e 120 g/L, fixando-se o volume de efluente (30 mL). Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 6.17.

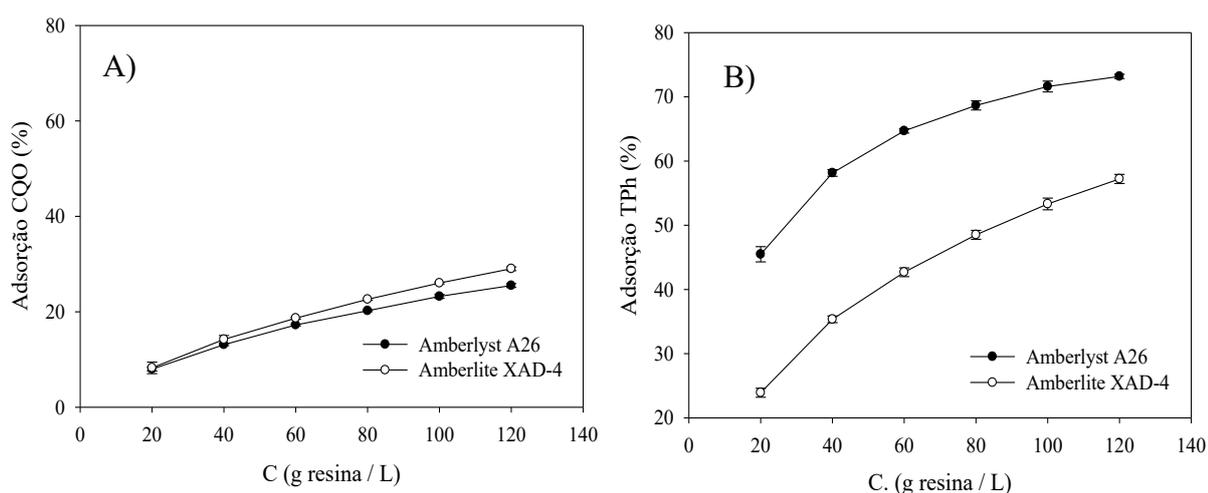


Figura 6.17 – Relação da eficiência com o aumento da quantidade de adsorvente A) Adsorção de CQO B) Adsorção de TPh.

Como se pode observar pela Figura 6.17. A, as duas resinas apresentam uma adsorção de CQO bastante semelhante para as mesmas concentrações de resina, contudo para valores de concentração superiores a 40 (g resina / L), a resina XAD-4 apresenta valores de adsorção

superiores a Amberlyst A26, atingindo-se um máximo de 29% e 25,5% de adsorção para a XAD-4 e Amberlyst A26, respetivamente.

Quando analisados os resultados de adsorção de TPh (Figura 6.17. B), a resina aniónica apresenta melhores resultados de adsorção com um máximo de 73,2%, enquanto que a não iónica apresenta uma adsorção de 57,2%. Quanto aos perfis de adsorção, esses apresentam um comportamento semelhante ao CQO, observando-se que o aumento da concentração de resina (adsorvente) proporciona um aumento da percentagem de adsorção, contudo leva a uma diminuição da quantidade de TPh adsorvido por unidade de massa de resina.

Tendo por base a análise dos vários resultados (Figura 6.17), podemos concluir que a resina aniónica mostra ser a mais seletiva na adsorção de TPh, dado que essa apresenta valores de adsorção maiores de TPh para valores de adsorção de CQO ligeiramente menores. Isto pode ser explicado dada a ligação específica (permuta iónica) que ocorre entre os compostos fenólicos e a resina aniónica quando carregados negativamente (iões fenolatos). Quanto à resina não iónica, o seu valor de adsorção de CQO semelhante à Amberlyst A26 e até maior para concentrações superiores a 40 (g resina / L), pode estar ligado ao facto dessa resina não ser tão seletiva para com os compostos fenólicos e adsorver outros compostos orgânicos.

De modo proceder à interpretação das isotérmicas de equilíbrio recorreu-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os ajustes realizados revelaram-se apenas favoráveis para o modelo de Freundlich, estando na Figura 6.18 e na Tabela 6.8 os resultados obtidos para ambas as resinas e ambos os parâmetros (TPh e CQO), com os respetivos parâmetros de adsorção dos ajustes do modelo.

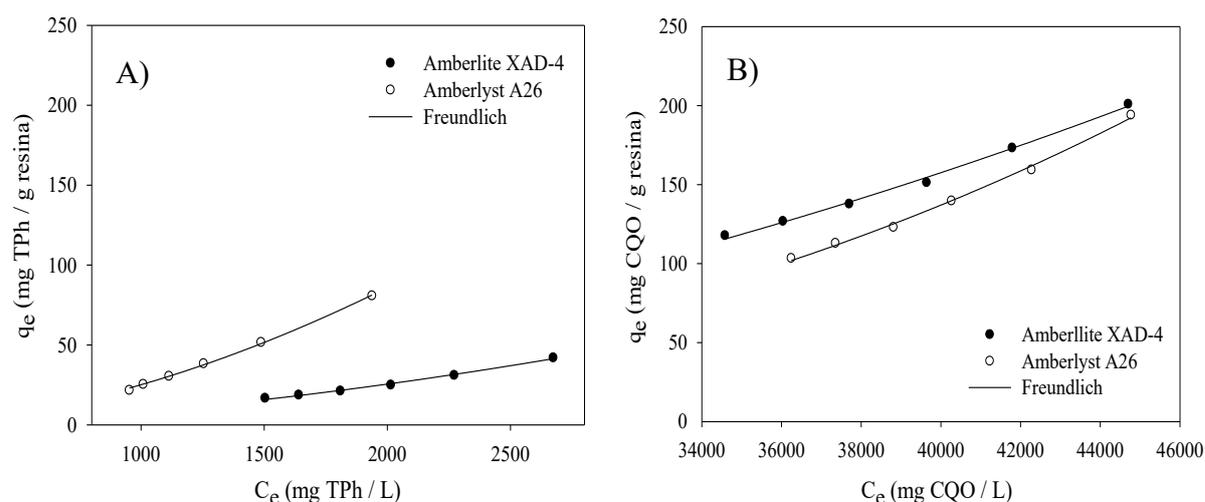


Figura 6.18 – Isotérmicas de equilíbrio A) TPh B) CQO.

Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros das isotérmicas de Freundlich obtidas para o TPh e CQO.

| | | Freundlich | | |
|-----|-----------------|------------|------|-------|
| | | K_F | n | R^2 |
| TPh | Amberlite XAD-4 | 1,00E-4 | 1,77 | 0.998 |
| | Amberlyst A26 | 8,03E-5 | 1,67 | 0.995 |
| CQO | Amberlite XAD-4 | 2,49E-8 | 2,13 | 0.997 |
| | Amberlyst A26 | 2,02E-12 | 3,00 | 0.996 |

Como se pode observar pela Figura 6.18 e pela Tabela 6.8, os ajustes efetuados aos dados experimentais com o modelo de Freundlich apresentaram valores de R^2 superiores a 0.99, o que indica um ótimo ajuste. De referir também que todos os valores do parâmetro n obtidos são maiores que 1, o que demonstra que a adsorção é desfavorável para ambos os parâmetros. A resina aniónica revelou ser a que mais quantidade de TPh adsorveu por unidade de massa de resina ($q_e = 80.8$ mg TPh / g resina), sendo também a que menos CQO adsorveu por unidade de massa de resina ($q_e = 194.0$ mg CQO / g resina) quando comparado com a não iónica. Isto reforça a seletividade da mesma para com os compostos fenólicos, fazendo dela uma ótima escolha na adsorção de compostos fenólicos, apesar da isotérmica desfavorável.

6.6. Processo de Fenton

O processo de Fenton aplicado neste trabalho visa atingir uma melhor depuração do permeado obtido no processo de NF, tendo como objetivo a obtenção de um efluente com características (pH, CQO e CBO_5) adequados para ser descarregado ou nos coletores municipais ou nos recursos hídricos. Para isso tendo por base as melhores condições de reação obtidas por Lucas & Peres (2009) (pH = 3.5, Temperatura = 30 °C e tempo de reação = 2h), decidiu-se efetuar um DOE usando como variáveis independentes: $[H_2O_2] / CQO$ (w/w) e de $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ (M/M). As seleções das gamas de operação tiveram por base os valores ótimos obtidos pelo autor usando-as como valor central e aplicando um valor máximo e mínimo tendo como objetivo uma otimização do processo. As variáveis independentes foram divididas em três níveis (-1, 0, +1), presente na Tabela 5.7 dos **Procedimentos experimentais**.

6.6.1. Otimização do tratamento pelo processo de Fenton

Nesta secção foram aleatoriamente divididos os três níveis das variáveis independentes por 10 conjuntos de experiências, tendo-se obtido para cada experiência os respetivos valores de remoções (CQO e TPh) e valores dos fluxos de permeado (Tabela 6.9)

Tabela 6.9 – Resultados do DOE para o processo de Fenton.

| <i>Exp.</i> | Níveis | [H ₂ O ₂] / CQO | [H ₂ O ₂] / [Fe ²⁺] | Remoção CQO (%) | Remoção TPh (%) |
|-------------|--------|--|--|-----------------|-----------------|
| <i>1</i> | ++ | 2,10 | 18 | 46,94 | 100,00 |
| <i>2</i> | +– | 2,10 | 12 | 53,09 | 100,00 |
| <i>3</i> | –+ | 1,40 | 18 | 32,96 | 100,00 |
| <i>4</i> | –– | 1,40 | 12 | 37,81 | 100,00 |
| <i>5</i> | 0 | 1,75 | 15 | 41,03 | 100,00 |
| <i>6</i> | 0 | 1,75 | 15 | 40,35 | 100,00 |

Como resultante das experiências realizadas, a maior remoção de CQO foi obtida para as razões mais elevadas de [H₂O₂] / CQO e mais baixas de [H₂O₂] / [Fe²⁺] (R = 53,09%). Contudo, quando comparado o ótimo obtido por Lucas & Peres, 2009 (condições valor central, 0) que apresenta uma remoção de CQO de 70,90%, para as mesmas condições de operação apenas conseguimos alcançar uma remoção de CQO de 40,70%. Esta diferença pode ser explicada dado as diferentes características dos efluentes processados e também pelo facto do efluente aplicado ao processo provir de outros sistemas de tratamentos. Quanto à remoção de TPh, as gamas de operação utilizadas neste DOE revelaram uma eficiência máxima na remoção deste parâmetro, podendo isto dever-se à baixa concentração inicial do mesmo. Por outro lado, os compostos fenólicos possuem ligações insaturadas bastante suscetíveis à oxidação.

Tendo por base a análise do gráfico de Pareto (Figura 6.19) da variável dependente (CQO) é possível avaliar a importância de cada uma das variáveis independentes, bem como das suas interações no processo para um intervalo de confiança de 95%.

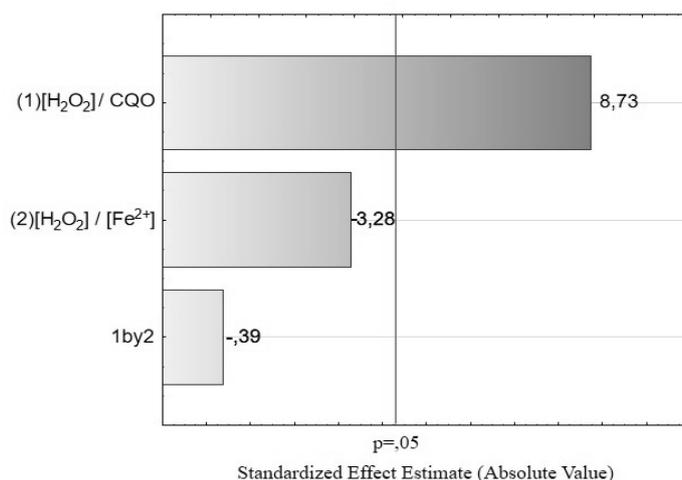


Figura 6.19 – Gráfico de Pareto da variável dependente CQO, para o processo de Fenton.

Como se pode observar pela Figura 6.19, a variável que apresenta maior importância na remoção de CQO é a razão $[H_2O_2] / CQO$ ($p \geq 0.05$). O aumento dessa razão proporciona um efeito positivo na remoção de CQO, isto deve-se ao facto desse aumento levar a um aumento da concentração de $[H_2O_2]$ em solução, sendo este último o reagente responsável pela a geração de radicais hidroxilo que levam à oxidação de matéria orgânica. Este comportamento também foi observado por Lucas & Peres (2009). Quanto à razão $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ e a interação entre as duas razões, estas não apresentaram um efeito muito significativo na remoção de CQO ($p < 0.05$). Contudo a razão $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ não pode ser desprezada na reação dado o papel catalítico dos iões Fe^{2+} no processo de Fenton, sendo que esses promovem a decomposição de H_2O_2 em radicais hidroxilo, levando a uma maior remoção de CQO. Os autores Lucas & Peres, 2009 observaram que somente usando a razão $[H_2O_2] / CQO$ ótima, sem haver adição de catalisador, apenas se obtinha uma remoção de CQO de 5,6%, reforçando-se assim o papel catalítico importante proporcionado pelos iões Fe^{2+} .

Modelo matemático

A equação seguinte mostra a regressão linear do modelo obtido para a variável dependente CQO e descreve os efeitos de cada variável independente e as suas interações sobre a mesma.

Equação do modelo de rejeição de CQO:

$$R(\%) CQO = 11.08 + 25.54 \times ([H_2O_2] / CQO) - 0.38 \times ([H_2O_2] / [Fe^{2+}]) - 0.31 \times ([H_2O_2] / CQO) \times ([H_2O_2] / [Fe^{2+}]) \quad (6.4)$$

Com base na seguinte figura (Figura 6.20) é possível observar a relação entre os valores experimentais (observados) e os previstos pelo modelo.

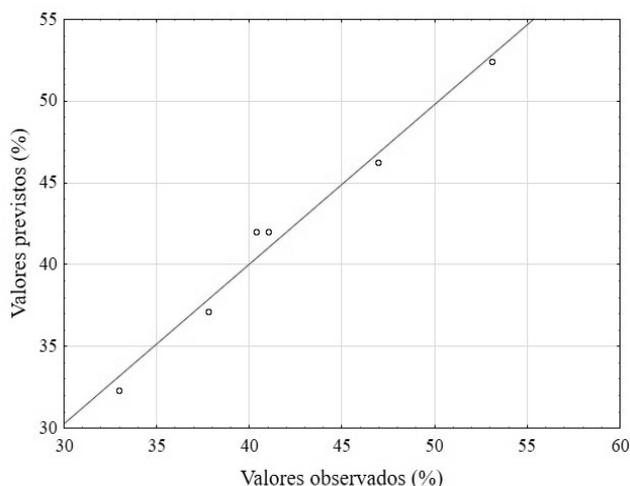


Figura 6.20 – Gráfico de Pareto da variável dependente CQO, para o processo de Fenton.

Analisando a Figura 6.20, é possível concluir que os valores previstos pelo modelo matemático aplicado apresentam uma boa concordância com os valores observados experimentalmente, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,978.

Por forma a analisar os efeitos das variáveis estudadas e as suas interações, determinou-se a superfície correspondente à regressão polinomial obtida anteriormente (6.4), que se mostra na Figura 6.21.

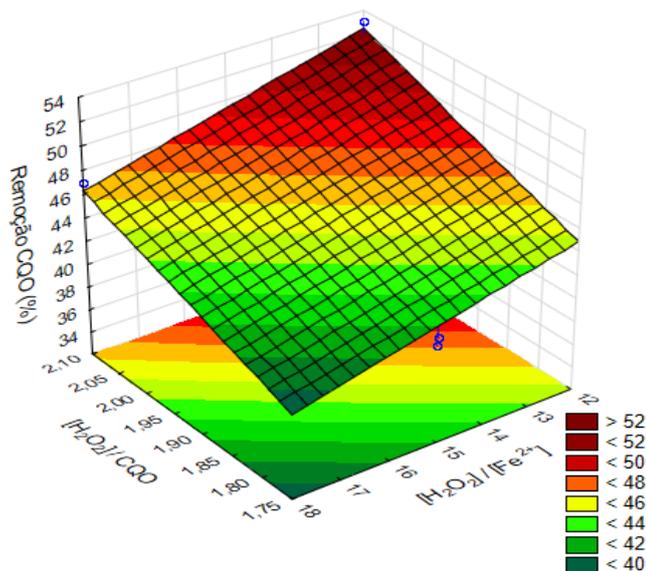


Figura 6.21 – Efeito das variáveis independentes na remoção de CQO.

Através da análise da superfície (Figura 6.21), observa-se que, para a gama de valores das variáveis estudadas, não foi atingido um ótimo com o DOE realizado. Contudo o gráfico mostra que a procura de um potencial ótimo de remoção de CQO, deveria seguir no sentido da

aplicação de um aumento da razão $[H_2O_2] / CQO$ para valores superiores a 2.10 e de uma diminuição da razão $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ para valores inferiores a 12. Sendo que para isso é necessário também ter em conta outros fatores, tais como os custos da adição de mais reagentes, da quantidade de lamas produzidas aquando a reação e também do efeito de *scavenger* que é proporcionado pela o aumento excessivo de ambos os reagentes, podendo levar a uma diminuição da remoção de CQO (Lucas & Peres 2009).

Características finais do efluente tratado pelo processo de Fenton

Na tabela seguinte (Tabela 6.10) estão representados os resultados dos parâmetros antes e após o tratamento Fenton, tendo-se tomado por ótimo as melhores condições na remoção de CQO.

Tabela 6.10 – Resultados do ensaio final de NF para as condições ótimas.

| | Alimentação Fenton | Após tratamento por Fenton |
|--|---------------------------|-----------------------------------|
| CQO (g O₂/L) | 7,02±0,07 | 3,17±0,07 |
| CBO₅(gO₂/L) | 5,21±0,79 | 2,55±0,85 |
| Biodegradabilidade | 0,74 | 0,80 |
| pH | 2,63 | 7,42 |
| TPh (g ácido gálico/L) | 0,19±0,04 | 0 |
| Índice de germinação (GI) (%) | 0 | 0 |
| SST (g/L) | 0 | 0 |

Como se pode observar pela Tabela 6.10, o tratamento efetuado ao permeado da nanofiltração através do processo de Fenton não revelou ser eficaz quanto ao cumprimento da legislação, apresentando resultados dos parâmetros CQO e CBO que impossibilitam a descarga do efluente nos coletores municipais e nos recursos hídricos. Contudo, revelou ser eficiente na degradação dos fenóis presentes e apresentou um elevado aumento da biodegradabilidade (0.80). É de realçar que apesar do tratamento efetuado e da remoção de matéria orgânica obtida, o efluente ainda apresenta um carácter fitotóxico, possuindo um GI igual a 0 (Apêndice E – Figura E.1), o que mostra o perigo ambiental ainda decorrente do uso indevido deste efluente em terrenos agrícolas. No entanto, a elevada biodegradabilidade após o processo de Fenton pode indicar que a aplicação de um sistema biológico de tratamento posterior pode ser uma opção visível.

7. Conclusões e propostas de trabalho futuro

7.1. Conclusões

A presente investigação teve como principal objetivo avaliar uma solução sustentável não só de tratamento de águas-ruças, mas também de valorização dos compostos fenólicos presentes nestes efluentes. Para isso foi necessário integrar um conjunto de processos, nomeadamente a separação por membranas, a adsorção/permuta iónica e a oxidação avançada empregando o reagente de Fenton. Na Figura 7.1, está representada uma esquematização da integração empregue.

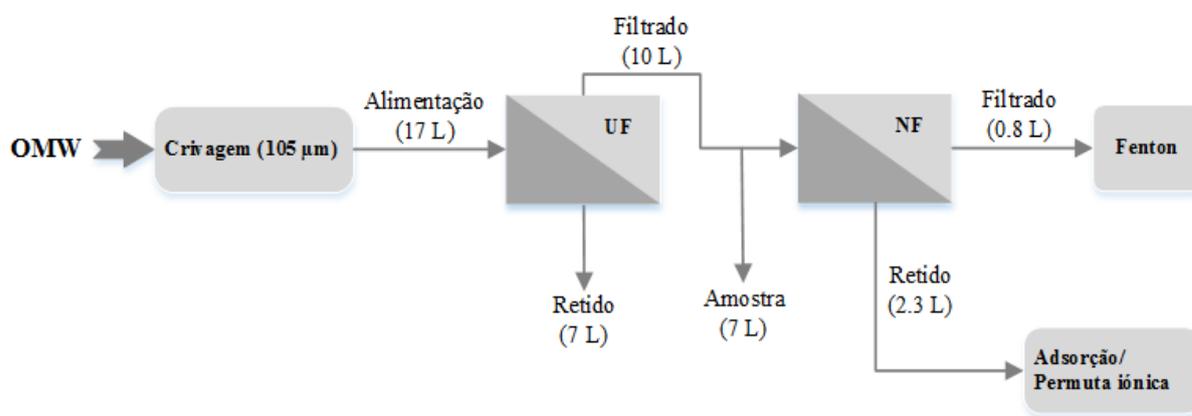


Figura 7.1 – Esquema da integração dos processos usados no tratamento e valorização de águas-ruças.

Relativamente ao processo de crivagem, este não afetou significativamente a retenção de TPh, contudo o crivo tomado por ótimo foi o de diâmetro igual a 75 µm, que levou uma diminuição muito reduzida de TPh (~ 1%) e uma facilidade de crivagem relativamente boa quando comparado com crivos de diâmetros mais finos. Este também apresentou uma diminuição de CQO entre 6 – 8% e SST entre 31 – 35% para os diferentes lotes.

No estudo do processo de ultrafiltração do efluente pré-tratado verificou-se que o aumento da PTM leva a uma maior retenção dos parâmetros CQO e TPh, enquanto que o aumento de temperatura apresenta uma diminuição dos valores de rejeição dos mesmos. Aqui obteve-se como condições ótimas: PTM igual a 1.5 bar e temperatura igual a 20 °C, que corresponderam para o ensaio de concentração (Lote – 2), uma rejeição de 20,6% e 26,8% para o CQO e TPh, respetivamente. No entanto, os valores obtidos para as mesmas condições para o Lote – 1 revelaram ligeiras diferenças, que podem dever-se às diferentes características dos lotes processados. Os valores de rejeição tanto de CQO como de TPh foram relativamente baixos, contudo obteve-se um permeado clarificado com baixa turbidez e baixa concentração de sólidos suspensos (SST), o que possibilita o seu processamento num processo de NF. Quanto

ao método de lavagem empregue com Ultrasil, relevou-se ser eficiente na limpeza das membranas.

Na avaliação do desempenho do processo de nanofiltração aplicado ao permeado da UF verificou-se que o aumento da ΔP apresenta um efeito positivo na remoção de TPh e CQO, e também apresenta um aumento do fluxo de permeado. A temperatura apresenta um papel contrário na remoção de CQO e TPh, sendo que o seu aumento afeta negativamente os valores de remoção, contudo afeta positivamente o fluxo de permeado. O pH revelou-se ser uma variável importante na remoção de TPh e no fluxo de permeado, dado que regula tanto a carga dos compostos fenólicos como a carga da membrana e consequentemente a interação entre ambos. O aumento de pH, dentro da gama de operação usada, leva a uma diminuição dos valores de rejeição de TPh e um aumento do fluxo de permeado. Contudo, esta variável não apresentou muita relevância na remoção de CQO. Dado isto, as condições ótimas obtidas foram: pH igual a 2.7, temperatura igual a 20 °C e ΔP igual a 18 bar, obtendo-se no processo de concentração uma remoção de 83,3% e 93,1%, para o CQO e TPh. Tendo por base estes valores de rejeição obtidos é possível afirmar que este processo apresenta um elevado potencial de depuração do efluente (permeado) e ao mesmo tempo de concentração de fenóis. Neste sistema os valores de fouling foram relativamente baixos tendo a lavagem alcalina apresentado uma elevada eficiência no processo de limpeza da membrana.

No processo de adsorção, partindo do concentrado da NF, verificou-se que o pH apresenta ser uma variável determinante no processo de adsorção de TPh, dado que regula a carga dos compostos fenólicos. A resina aniónica apresentou um aumento de adsorção de TPh com aumento de pH, tanto para o efluente simulado como para o real (concentrado NF), apresentando um valor ótimo para ambos os efluentes de 7. Na resina não iónica, o aumento de pH para o efluente simulado apresentou uma diminuição da adsorção, apresentando um ótimo de adsorção para pH igual a 2.7. Contudo, para o concentrado da NF o pH ótimo obtido foi igual 7, apresentando uma diminuição da adsorção para pH superiores. A adsorção máxima de TPh obtida para o concentrado da NF para ambas as resinas, tendo por base o pH ótimo, foi de 73,2% e 57,2%, para a resina aniónica e não iónica, respetivamente, enquanto que para as mesmas razões obtiveram-se adsorções de CQO de 25,5% e 29%, respetivamente. Daqui pode concluir-se que a resina aniónica apresenta ser mais seletiva para com os compostos fenólicos dada a ligação específica que estes efetuam com a resina (troca iónica com os iões fenolatos). Quanto aos modelos de equilíbrio, o que melhor se ajustou para ambas as resinas e ambos os parâmetros (CQO e TPh) foi a de Freundlich com valores de R^2 superiores a 0.99, tendo obtido para todos os ajustes, isotérmicas desfavoráveis ($n > 1$).

Relativamente ao processo Fenton aplicado ao permeado obtido na NF, a variável que apresentou maior influência na remoção de CQO foi a razão $[H_2O_2] / CQO$, tendo-se verificado um aumento de remoção com o aumento dessa razão. A razão $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$, exibiu um efeito menos pronunciado na remoção. As melhores condições obtidas dentro da gama testada no DOE, foram: $[H_2O_2] / CQO = 2.10$ e $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 12$, apresentando uma remoção de CQO de 53,09%. Quanto à remoção de TPh, a presença de uma baixa concentração e a reatividade dos compostos fenólicos, proporcionou uma eficiência de 100% de remoção para todas as condições estudadas.

Em suma, o processo de integração efetuado apresentou resultados de depuração do efluente muito satisfatórios, que, no entanto, ainda não cumprem os valores dos parâmetros impostos pela legislação para descarga do efluente. Ao mesmo tempo neste estudo conseguiu-se uma elevada recuperação dos compostos fenólicos, apresentando valores de adsorção muito satisfatórias para a resina aniônica empregue.

7.2. Perspetivas para trabalhos futuros

Perante investigações desta natureza, existem sempre aspetos suscetíveis de serem explorados e melhorados no futuro, isto de modo a otimizar condições e maximizar eficiências dos sistemas ou mesmo ainda encontrar caminhos alternativos, menos onerosos e mais eficientes. Algumas propostas de trabalhos futuros para este projeto estão descritas abaixo:

- Investigação de um possível tratamento para ao concentrado da UF.
- Otimização das condições de filtração no processo de NF.
- Estudar outros tipos de resinas na adsorção de TPh.
- Estudar o equilíbrio de adsorção monocomponente para os compostos fenólicos mais importantes (hidroxitirosol, tirosol, entre outros).
- Investigar processos de desorção dos compostos fenólicos adsorvidos nas resinas.
- Otimizar as condições de tratamento pelo processo de Fenton.
- Integrar o processo de Fenton com um sistema biológico de forma a atingir os limites legais de descarga do efluente.
- Realizar uma análise económica do processo de integração proposto.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

8. Referências

- Aires, C.M.G.L.S., 2007. *Efeito sobre alguns parâmetros químicos indicadores do estado de fertilidade do solo , o estado de nutrição e produtividade de algumas culturas*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 294 pp.
- Akdemir, E.O. & Ozer, A., 2008. Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Separation and Purification Technology*, 62(1), pp.222–227.
- Akdemir, E.O. & Ozer, A., 2009. Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination*, 249(2), pp.660–666. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.035>.
- Alver, A. et al., 2015. Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, pp.319–324.
- Azbar, N. et al., 2004. A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(3), pp.209–247.
- Badawy, M.I., 2009. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton ' s reaction and anaerobic treatment. , 162, pp.1536–1541.
- Baker, J. a, 2004. Membrane Technology and Applications. *The Quarterly Review of Biology*, 79(4), p.443.
- Bertin, L. et al., 2011. Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. , 171, pp.1287–1293.
- Bódalo, A. et al., 2009. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination*, 245(1-3), pp.680–686. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.037>.
- Brião, V.B. & Tavares, C.R.G., 2012. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15(4), pp.352–362. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232012000400010&lng=pt&nrm=iso&tlng=en.
- Cabrera, F. et al., 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(3-4), pp.215–225.
- Caetano, M. et al., 2009. Journal of Colloid and Interface Science Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *Journal of*

- Colloid And Interface Science*, 338(2), pp.402–409. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.062>.
- Carmona, M. et al., 2006. Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. , 117, pp.155–160.
- Cassano, A. et al., 2013. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249(1), pp.185–193. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.006>.
- Cassano, A., Conidi, C. & Drioli, E., 2011. Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Research*, 45(10), pp.3197–3204. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.041>.
- Corbatón-Báguena, M.J. et al., 2013. Analysis of Two Ultrafiltration Fouling Models and Estimation of Model Parameters as a Function of Operational Conditions. *Transport in Porous Media*, 99(2), pp.391–411.
- Davies, L.C. et al., 2004. Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis. *Grasas y Aceites*, 55, pp.233–241.
- Diallo, M.A. et al., 2015. Efficiency of Nanofiltration Membrane TFC-SR3 and SelRo MPF-34 for Partial Elimination of Fluoride and Salinity from Drinking Water. , (May), pp.547–552.
- El-Abbassi, A., Khayet, M. & Hafidi, A., 2011. Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 45(15), pp.4522–4530. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.044>.
- Faria, T.L. da C., 2011. *Medição Experimental e Modelação de Permuta Iónica*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Química - Universidade de Aveiro, Aveiro. 117 pp.
- Ferraz, M.M.P.D.F., 2012. *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 137 pp.
- Ferri, F. et al., 2011. Recovery of low molecular weight phenols through solid-phase extraction. , 166, pp.994–1001.
- Fiestas, J.A. & Borja, R., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites*, 43(2), pp.101–106.
- Fu, F. & Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.407–418. Available at:

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Galanakis, C.M., Tornberg, E. & Gekas, V., 2010. Clarification of high-added value products from olive mill wastewater. *Journal of Food Engineering*, 99(2), pp.190–197. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.02.018>.
- Garcia-Castello, E. et al., 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Research*, 44(13), pp.3883–3892.
- Gomes, S. et al., 2010. Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis. *Desalination*, 254(1-3), pp.80–89.
- Grandison, A.S. & Lewis, M.J., 1997. Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries: Principles and Applications. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), p.410.
- Habert, A.C., Borges, C.P. & Nobrega, R., 2006. *Processos de Separação por Membranas*.
- Hodaifa, G. et al., 2013. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 220, pp.117–124. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.065>.
- Jerónimo, C.E.M., 2012. *Aplicação de processos de oxidação na degradação de efluentes de lagares de azeite*. Tese de Mestrado em Química Industrial. Universidade da Beira Interior, Covilhã. 92 pp.
- Kaleh, Z. & Geißen, S., 2016. Journal of Environmental Chemical Engineering Selective isolation of valuable biophenols from olive mill wastewater. *Biochemical Pharmacology*, 4(1), pp.373–384. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.010>.
- Karpouzias, D.G. et al., 2010. Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial communities. *Applied Soil Ecology*, 45(2), pp.101–111. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2010.03.002>.
- Kirk-Othmer, 1992. “Encyclopedia of Chemical Technology”. Volume 14. Fourth Edition. John Wiley & Sons, New York.
- di Lecce, G. et al., 2014. Characterization of olivemill wastewater fractions treatment by integrated membrane process. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(14), pp.2935–2942.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem.Rev.*, 93, pp.671–698.
- Li, C. et al., 2013. Chemical modification of Amberlite XAD-4 by carbonyl groups for phenol adsorption from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 229, pp.20–26. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.090>.
- Lu, R.R. et al., 2007. Isolation of lactoferrin from bovine colostrum by ultrafiltration coupled

- with strong cation exchange chromatography on a production scale. *Journal of Membrane Science*, 297(1-2), pp.152–161.
- Lucas, M., 2007. Processos de tratamento e valorização dos resíduos e efluentes das unidades de azeite. , p.6.
- Lucas, M.S., Garcia, J. & José, A., 2013. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton ' s reagent and aerobic biological process Treatment of high strength olive mill wastewater by Fenton ' s reagent and aerobic biological. , 4529.
- Lucas, M.S. & Peres, J.A., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton ' s reagent : Kinetic study. , 168, pp.1253–1259.
- Luo, J. & Wan, Y., 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. *Journal of Membrane Science*, 438, pp.18–28.
- M. Cheryan, 1998. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Illinois, Lancaster, USA: Technomic Publishing CO.
- De Marco, E. et al., 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food Chemistry*, 104(2), pp.858–867.
- Maria, C., Leite, G. & Aires, S., 2007. *Efeito sobre alguns parâmetros químicos indicadores do estado de fertilidade do solo , o estado de nutrição e produtividade de algumas culturas*. Universidade Técnica de Lisboa.
- Martínez, G.G., 2004. *EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL ALPERUJO PROCEDENTE DE ALMAZARA*. Tese de Mestrado em Engenharia Agronómica. Escola Superior Técnica de engenheiros Agrônomo - Universidade de Córdoba, Córdoba. 137 pp.
- Martínez, L. et al., 2011. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. , 173, pp.503–510.
- Martins, R.C. et al., 2015. Ozonation and ultrafiltration for the treatment of olive mill wastewaters: effect of key operating conditions and integration schemes. *Environmental science and pollution research international*, 22(20), pp.15587–15597.
- Martins, R.C. & Quinta-Ferreira, R.M., 2011. Phenolic wastewaters depuration and biodegradability enhancement by ozone over active catalysts. *Desalination*, 270(1-3), pp.90–97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.026>.
- Máximo, T., 2013. *Práticas agrícolas associadas à olivicultura em modo de Produção Biológico e efeito na qualidade da azeitona e azeite na região de Trás-os-Montes*. Tese de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar. Escola Superior Agrária - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança. 103 pp.

- McCabe, W.L., Julian, C.S. & Peter, H., 2001. Unit operations of chemical engineering. In *Chemical Engineering Science*. p. 1154.
- Morais, L.C. de P., 2005. *Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Universidade do Porto, Porto. 293 pp.
- Mulinacci, N. et al., 2001. Polyphenolic Content in Olive Oil Waste Waters and Related Olive. , 49(8), pp.6–11.
- Niaounakis, M. & Halvadakis, C.P., 2006. *Olive Processing Waste Management - Literature review and patent survey* Vol. 2., Waste Management Series 5.
- Nunes, J.M.A.S., 2012. *Previsão da acidez, de compostos fenólicos por métodos computacionais. Contribuição para o esclarecimento da função antioxidante*. Tese de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa, Lisboa. 73 pp.
- Obied, H.K. et al., 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), pp.823–837.
- Oliveira, A.A., 2015. *Nanofiltration and reverse osmosis evaluation in gold acid mine drainage treatment aiming water reuse*. Tese de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 97 pp.
- Oliveros, E. et al., 1997. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 36(5), pp.397–405. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270197000111>.
- Paraskeva, C.A. et al., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), pp.218–229.
- Pereira, I. de O., 2009. *Análise e otimização do processo de ultrafiltração do soro de leite para produção de concentrado proteico*. Tese de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia. 62 pp.
- Peres, J. & Santos, L., 1998. Alguns processos de tratamento e valorização das águas ruças uma breve síntese. *Revista de Ciências Agrárias*, pp.393–399.
- Quintanilla, V.A.Y., 2010. Rejection of Emerging Organic Contaminants By Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse.
- Ramos-Cormenzana, A., Monteoliva-Sanchez, M. & Lopez, M.J., 1995. Bioremediation of alpechin. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35(1-3), pp.249–268.
- Ruby-figueroa, R., Cassano, A. & Drioli, E., 2012. Ultrafiltration of orange press liquor : Optimization of operating conditions for the recovery of antioxidant compounds by

- response surface methodology. , 98, pp.255–261.
- Shirazi, S., Lin, C.J. & Chen, D., 2010. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. *Desalination*, 250(1), pp.236–248. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.056>.
- Toscano, P. & Montemurro, F., 2012. Olive Mill By-Products Management. *Olive Germplasm - The Olive Cultivation, Table Olive and Olive Oil Industry in Italy*, pp.1–384.
- Trautmann, N.M. & Krasny, M.E., 1997. Composting in the classroom.
- Venkatadri, R. & Peters, R.W., 1993. Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10(2), pp.107–149.
- Víctor-Ortega, M.D., Ochando-Pulido, J.M. & Martínez-Ferez, A., 2016. Performance and modeling of continuous ion exchange processes for phenols recovery from olive mill wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, pp.242–251. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582016000227>.
- Vlyssides, A. et al., 1998. Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7(5), pp.308–313. Available at: https://www.researchgate.net/publication/261365313_Olive_Oil_Processing_Wastes_Production_and_Their_Characteristics_in_Relation_to_Olive_Oil_Extraction_Methods.
- Vlyssides, A.G., Loizides, M. & Karlis, P.K., 2004. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), pp.603–611.
- Warczok, J., 2005. *Concentration of osmotic dehydration solutions using membrane separation processes*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola Superior de Engenharia Química - Universidade de Rovira e Virgili, Tarragona. 176 pp.
- Zagklis, D.P. et al., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *Journal of Hazardous Materials*, 285, pp.69–76. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.038>.
- Zagklis, D.P. & Paraskeva, C.A., 2014. Membrane filtration of agro-industrial wastewaters and isolation of organic compounds with high added values. *Water Science and Technology*, 69(1), pp.202–207.
- Zaidi, S.K. & Kumar, A., 2004. Experimental studies in the dead-end ultrafiltration of dextran: Analysis of concentration polarization. *Separation and Purification Technology*, 36(2), pp.115–130.
- Zbakh, H. & El Abbassi, A., 2012. Potential use of olive mill wastewater in the preparation of

functional beverages: A review. *Journal of Functional Foods*, 4(1), pp.53–65. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2012.01.002>.

Zhou, J. et al., 2016. Polishing Step Purification of High-Strength Wastewaters by Nanofiltration and Reverse Osmosis.

ESTA PÁGINA FOI INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

Apêndice

Apêndice A – Evolução do número de lagares em exploração por de sistemas de extração

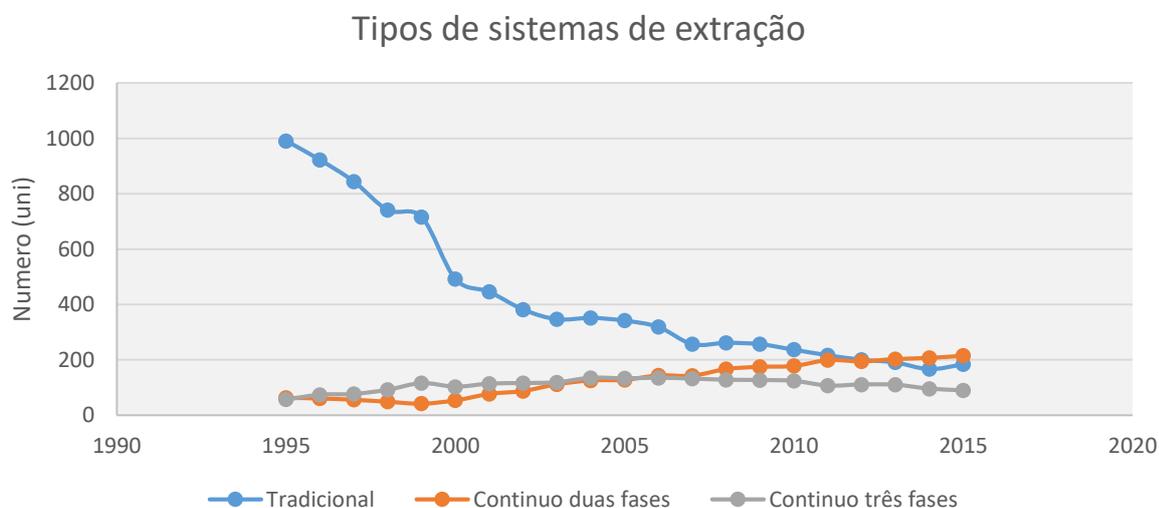


Figura A.1 - Evolução do número de lagares em exploração por sistema de extração ao longo do tempo (1995-2015)
Adaptado de INE, 2016.

Apêndice B – Modos de operação de filtração (convencional e tangencial)

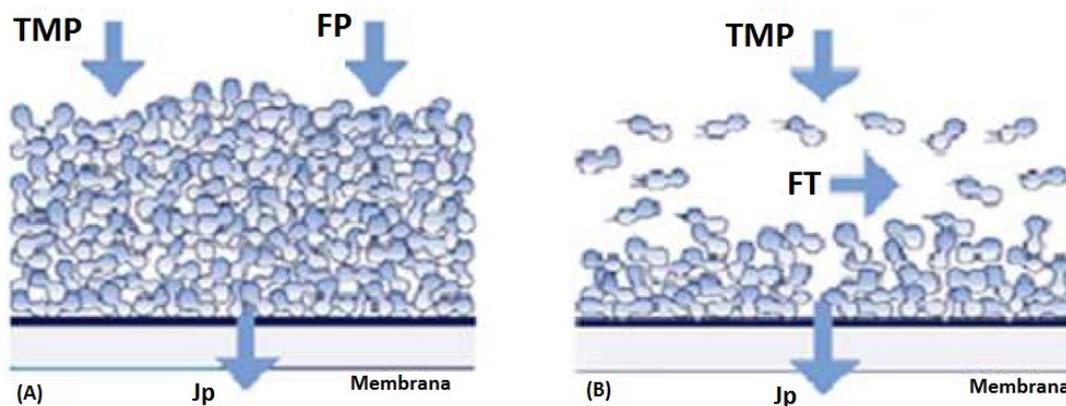


Figura B.1 – Modos de operação de filtração: (a) filtração convencional; (b) filtração tangencial. TMP – pressão transmembrana; FP – fluxo perpendicular; FT – fluxo tangencial; Jp – fluxo de permeado (Adaptado de Pereira (2009)).

Apêndice C – Determinação da PTM e do caudal de alimentação

Determinação da PTM

Com base nas equações subsequentes e na Figura C.1 estão representadas as pressões usadas no processo de cálculo da PTM.



Figura C.1 – Esquema da unidade de UF para determinação da PTM.

Começou-se por definir a queda de pressão (ΔP) do conjunto das duas membranas, como:

$$\Delta P = P1 - P2 \quad (\text{I})$$

Sendo que P1 corresponde a pressão lida no manómetro a entrada da primeira membrana (M1-50 kDa) e P2 a saída de segunda membrana (M2-150 kDa).

De seguida calculou-se a queda de pressão (P3) a meio das membranas, tendo por base a seguinte equação.

$$P3 = P1 - \frac{\Delta P}{2} \quad (\text{II})$$

Nesta sequência, foi calculada a pressão média (PM) a que cada membrana está sujeita.

$$PM_{50kDa} = \frac{P1 + P3}{2} \quad (\text{III})$$

$$PM_{150kDa} = \frac{P2 + P3}{2} \quad (IV)$$

Por fim, temos então o cálculo de pressão transmembranar (PTM), para cada membrana:

$$PTM_{50kDa} = PM_{50kDa} - P4 \quad (V)$$

$$PTM_{150kDa} = PM_{150kDa} - P5 \quad (VI)$$

Sendo que P4 e P5 correspondem a pressão lida no manómetro do permeado da membrana M1 e M2, respetivamente.

Determinação do caudal de alimentação

O caudal é calculado com base nas equações subsequentes e na Figura C.2, onde está relacionada a perda de carga da membrana com a velocidade escoamento.

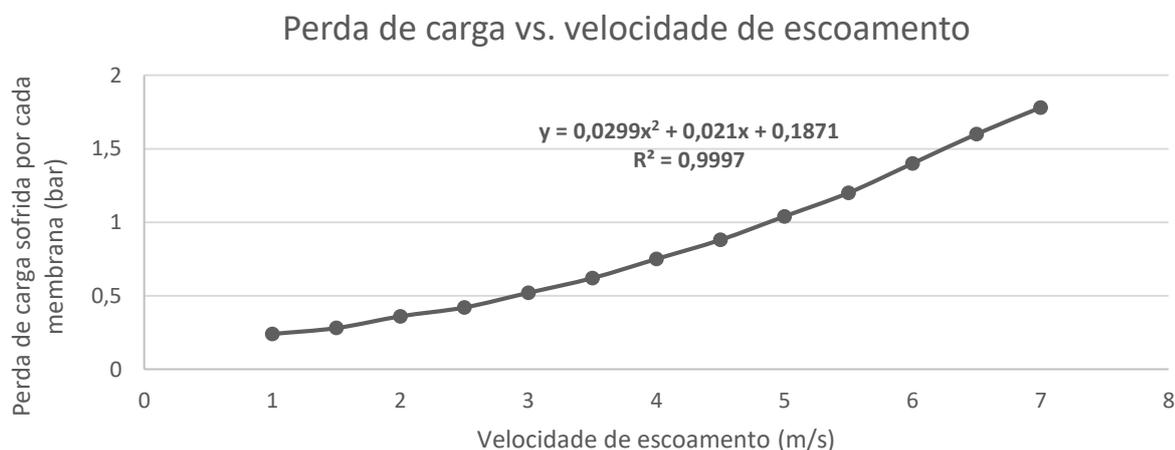


Figura C.2 – Relação entre a perda de carga das membranas com a velocidade de escoamento dentro das mesmas.

Tendo por base a perda de carga sofrida no conjunto das duas membranas (ΔP), divide-se esse valor por dois e obtém-se a perda de carga sofrida por cada membrana. De seguida recorre-se a equação do gráfico (Figura C.2) para determinar o valor da velocidade de escoamento para a dada pressão.

Nesta sequência recorre-se as características de cada membrana para determinar a área de escoamento (VII), essas características são: o número de canais (7) e o diâmetro hidráulico (0.006 m). Por fim, tendo o valor da área de escoamento e a velocidade do mesmo, recorre-se a equação VIII para determinar o caudal de escoamento (alimentação).

$$\text{Área de escoamento} = \text{número de canais} \times \text{diâmetro hidráulico} \quad (VII)$$

$$\text{Caudal de alimentação} = \text{Área de escoamento} \times \text{velocidade de escoamento} \quad (VIII)$$

Apêndice D – Informação adicional das técnicas analíticas

Conteúdo Fenólico Total (TPh)

A determinação do conteúdo fenólico é feita com base no método de *Folin-Ciocalteu*. Este consiste na mistura, dentro de uma cuvete, de 20 μL de amostra de efluente, 1,58 mL de água destilada, 100 μL de reagente de *Folin-Ciocalteu* e após 8 minutos adiciona-se 300 μL de carbonato de sódio, garantindo a homogeneidade da mistura (fazer um *mixwell* com a pipeta usada na adição do ultimo reagente). É também preparado um branco usando água destilada.

Todas as soluções preparadas (cuvetes) são mantidas no escuro durante duas horas, sendo essas no final desse tempo introduzidas num espectrofotômetro (*T60 PG instruments*) onde é medida a absorvância para um comprimento de onda de 765 nm. Os valores de absorvância obtidos são convertidos, com base numa curva de calibração que foi preparado usando soluções padrão de ácido gálico, a valores de TPh reportados em mg/L equivalente de ácido gálico.

⇒ TPh – Curva de calibração

A curva de calibração (Figura D.1) foi preparada com base na leitura da absorvância de amostras de TPh conhecido (gama de 0-5 mg ácido gálico L^{-1}), sendo que estas foram preparadas usando soluções de concentração conhecidas de ácido gálico (mg ácido gálico/l).

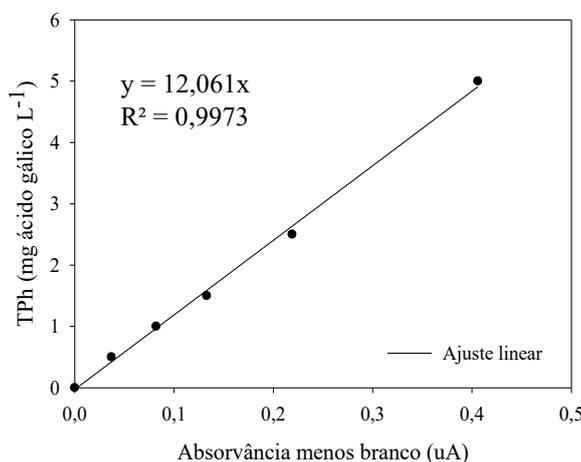


Figura D.1 – Curva de calibração do TPh para a gama de 0-5 mg ácido gálico L^{-1} .

Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio, é um parâmetro empregue como medida da quantidade de matéria orgânica passível de ser oxidada por meios químicos existentes numa amostra líquida, sendo essa expressa em mg O_2/L . Para a degradação da matéria orgânica recorre-se a

um forte oxidante químico – o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) sob condições ácidas (H_2SO_4), na presença de um catalisador (Ag_2SO_4).

De modo a proceder à análise das amostras foram preparados tubos onde foram adicionados os seguintes compostos, solução de digestão, solução ácida e amostra, na ordem mencionada. As quantidades empregues para cada um dos compostos para a gama de 500-2000 $mg O_2/L$ foram: 1,2 mL de solução digestão, 2,8 mL de solução ácida e 1,0 mL de amostra. Após a preparação dos tubos, estes sofreram uma agitação suave e de seguida foram colocados no termoreactor (ECO25 da VELP Scientifica) a $150^\circ C$ durante 2 horas. De seguida à reação deixou-se os tubos arrefecer durante 1h ao abrigo da luz, sendo de seguida lidas as absorvâncias a 620 nm (500-2000 $mg O_2/L$), recorrendo a um fotómetro (Photometer MPM 3000 e Photolab S6, ambos da WTW).

Um das primeiras etapas preliminares na utilização desta técnica foi a elaboração das curvas de calibração, onde foram utilizadas como amostras soluções de KHP de CQO conhecidas, para as quais foram obtidas a respetivas absorvâncias

⇒ **CQO – Curva de calibração**

As curvas de calibração foram preparadas com base na leitura da absorvância de amostras de CQO conhecido, sendo que estas foram preparadas usando soluções de concentração conhecidas de KHP, onde 1 mg corresponde a 1,176 $mg O_2/l$. Para a gama de CQO de 100-2000 $mg O_2/l$ (Figura D.2). Para ao valor médio de absorvância de cada amostra é subtraído o valor médio da absorvância do branco.

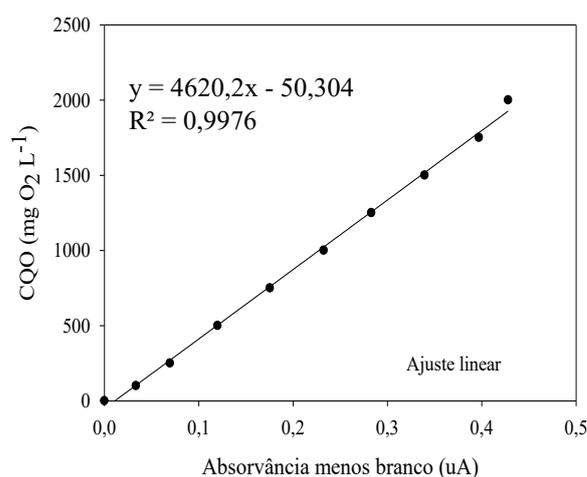


Figura D.2 – Curva de calibração de CQO para a gama de 100-2000 $mg O_2 L^{-1}$.

Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅)

A carência bioquímica de oxigênio é um parâmetro que permite quantificar a quantidade de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica biodegradável presente numa amostra. Para isto, mede-se o oxigênio consumido ao fim de 5 dias, sendo esta técnica designada por CBO₅ e é expressa em mg O₂/L.

O primeiro passo deste teste passa por assegurar que a amostra sujeita ao estudo tenha um pH entre 6,5 e 7,5. De seguida, de acordo com a gama de CQO a que se encontra a amostra, adiciona-se um volume conhecido da mesma num Erlenmeyer de 300 ml, sendo de seguida adicionado 0,3 ml de inóculo e água de diluição até encher. Foi necessário também preparar um “branco”, formado por inóculo e água de diluição, de modo a medir a quantidade de oxigênio consumido por via endógena. Conjuntamente procedeu-se à preparação de uma solução padrão para verificar a validade do método, sendo para isto usado 20 ml de amostra padrão a qual deverá corresponder a um valor de 198 ± 30,5 mg O₂/l.

O oxigênio presente nas amostras é medido (*WTW Series inoLab 740*) antes e depois da incubação a 20 °C durante 5 dias. Para o cálculo da carência bioquímica de oxigênio recorre-se a seguinte equação (5.3):

$$CBO_5 = \frac{([O_2]_i - [O_2]_f) - ([O_2]_{bi} - [O_2]_{bf})}{\frac{V_{amostra}}{V_{total}}} \quad (5.3)$$

Onde $[O_2]_i$ e $[O_2]_f$ são, respetivamente, a concentração inicial e final de oxigênio dissolvido na amostra, $[O_2]_{bi}$ e $[O_2]_{bf}$ são as concentrações inicial e final respeitantes ao branco, apresentados em mg O₂/L. $V_{amostra}$ representa o volume de cada amostra introduzida na solução e por fim o V_{total} representa o volume presente no frasco.

⇒ CBO₅ – Preparação das soluções

De modo a procedermos a determinação deste parâmetro é necessário preparar um conjunto de soluções, sendo estas abaixo descritas:

- **Solução de cloreto de cálcio anidro (CaCl₂)** – Preparar uma solução com uma concentração de 27,5 g/l.
- **Solução de cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O)** – Preparar uma solução com uma concentração de 250 mg/l.
- **Solução de sulfato de magnésio (MgSO₄. 7 H₂O)** – Preparar uma solução com uma concentração de 22,5 g/l.

- **Solução tampão** – dissolver num litro de água destilada: 8,5 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), 21,75 g de hidrogenofosfato de dipotássio, 1,7 g de cloreto de amónia (NH_4Cl) e 33,4 g de hidrogenofosfato disódico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- **Água de diluição** – por cada litro de água destilada adiciona-se 1 mL de solução cloreto de cálcio anidro, 1 mL de solução de cloreto férrico hexahidratado e 1 mL de solução de sulfato de magnésio. Agitar bem e deixar repousar durante uma hora, de seguida adiciona-se 1 mL de solução tampão. Para a realização deste teste, a água teve de ser preparada 24h antes da sua utilização, uma vez que esta tem de permanecer sobre arejamento durante 24h, para poder ficar saturada em oxigénio.
- **Solução padrão** (glucose e ácido glutâmico) – dissolver 150 mg de glucose desidratada e igual quantidade de ácido glutâmico, em 50 mL de água destilada, sendo que esses devem, previamente, ser secos na estufa a 105°C durante uma hora.
- **Inóculo** – Preparar uma solução com uma concentração de 10 g/l de terra de jardim, 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 no frasco que está diretamente dependente da gama de CQO da amostra em estudo, está representado na Tabela D.2

Tabela D.2 – Volume de amostra por gama de CQO.

| Gama de CQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) | Volume de amostra (mL) |
|--|------------------------|
| 30 000 – 105 000 | 0,02 |
| 12 000 – 42 000 | 0,05 |
| 6 000 – 21 000 | 0,10 |
| 3 000 – 10 500 | 0,20 |
| 1 200 – 4 200 | 0,50 |
| 600 – 2 100 | 1,0 |
| 300 – 1 050 | 2,0 |
| 120 – 420 | 5,0 |
| 40 – 140 | 10,0 |
| 20 – 70 | 20,0 |
| 10 – 35 | 50,0 |
| 4 – 14 | 100,0 |
| 0 – 7 | 300,00 |

Remoção de cor

Para a determinação da remoção de cor, recorreu-se a um espectrofotômetro (*T60 PG Instruments*). Foram colocadas amostras em análise, diretamente dentro de cuvetes, onde foi medido o espectro de absorvância na gama de 400 a 800 nm, sendo esta correspondente a gama do visível. De modo a procedermos a quantificação da remoção de cor foi empregue o método dos trapézios para determinar a área abaixo das curvas dos espectros lidos. Tendo as áreas calculadas e com base na equação (5.4), obtemos a percentagem de remoção de cor.

$$(\%) \text{ Remoção de cor} = \left(1 - \frac{\text{Área}_{\text{após tratamento}}}{\text{Área}_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad (5.4)$$

Biodegradabilidade

Este parâmetro é calculado com base na equação (5.5), sendo que uma amostra em estudo (efluente) é considerada como biodegradável quando apresenta um valor superior a 0.4 (Martins *et al*, 2011).

$$\text{Biodegradabilidade} = \frac{CBO_5}{CQO} \quad (5.5)$$

Turbidez

A turbidez é uma quantificação do nível de turvação de uma amostra líquida, sendo essa definida como a ausência de transparência num líquido devido a concentração de partículas em suspensão. Este parâmetro é obtido recorrendo ao uso de um turbidímetro (*Hanna Instruments LP2000 turbidimeter*) que quantifica a turbidez de um líquido de acordo com a redução que sofre a intensidade de um feixe de luz (infravermelho) ao atravessar uma amostra. Esta redução é causada pelo espalhamento ou absorção do feixe, devido as partículas que provocam a turbidez serem maiores que o comprimento de onda de luz. O resultado deste parâmetro é apresentado em unidades de NTU (*Nefelometric Turbidity Unit*) e possui uma gama de medição entre 0 e 1000 NTU, sendo necessário efetuar diluições das amostras quando essas estão para além do valor máximo medido pelo equipamento.

pH

Este parâmetro foi determinado com recurso a um potenciômetro (*Crison micro pH 2002*).

Azoto Kjeldahl

O azoto Kjeldahl é um método para a determinação da quantidade de azoto presente numa amostra sob duas formas, azoto orgânico e amoniacal.

O processo de determinação é dividido em três partes, sendo na primeira utilizado um processo de digestão, seguido de uma destilação e por fim uma titulação.

Para a preparação do processo de digestão foi preparado as amostras, colocando num tubo de digestão 50 ml de efluente, juntamente com os reagentes para a digestão, sendo esses: 7g de sulfato de potássio anidro, 350 mg de óxido de mercúrio e 10 ml de ácido sulfúrico. Seguidamente procedeu-se à digestão recorrendo ao uso do equipamento *DKL Heating digester of VELP Scientifica*. O processo iniciou-se com um aquecimento dos tubos a 200°C durante 60 min, de modo a promover a evaporação da água e depois a 370°C, durante 120 min. De seguida deixou-se arrefecer os tubos durante cerca de 60 min até 50-60°C.

De modo a dar seguimento ao processo de determinação deste parâmetro, adicionou-se 25 ml de ácido bórico (C = 40 g/l) a cada tubo de digestão, provenientes da digestão, para dar início a processo destilação. Este operou juntamente com a adição de 70 ml de NaOH (25-35% w/v) e 50 ml de vapor de água Milli-Q a 100%, durante 3 min, sendo recolhido o destilado num Erlenmeyer de 250 ml. Para este processo recorreu a unidade de destilação *UDK Destillation Unit, of VELP Scientifica*.

Por fim, para o processo de titulação adicionou-se 3 gotas de indicador (Tashiro) ao destilado de cada tubo de digestão, sendo esse titulado com H₂SO₄ (0,01 M), onde cada mililitro de ácido gasto corresponde a 0,280 mg de N-NH₄.

De modo a certificarmos-nos da fiabilidade do método, procedeu-se a preparação de uma solução padrão, dissolvendo 153 mg de cloreto de amónio em 100 ml de água destilada. De seguida, preparou-se um balão de 1 litro com 25 ml da solução a 10 ml de H₂SO₄, perfazendo o restante com água destilada, sendo que a solução final deve possuir 0,01 mg de N-NH₄ por mililitro.

Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

Para a determinação deste parâmetro começou-se por filtrar 50 ml da nossa amostra em estudo (efluente), recorrendo a um filtro de papel com um $D_{\text{poro}} = 45 \mu\text{m}$ (previamente lavado com água destilada, seco a 105°C e pesado), sendo o filtrado colocado num cadinho previamente pesado, e levado à estufa, durante 24h a 105°C. Quanto ao retido presente no filtro, esse é usado para o cálculo do parâmetro SST, descrito em **Sólidos Suspensos Totais (SST)**. Posteriormente foi retirado o cadinho da estufa e deixado arrefecer durante 1h, num xicador,

sendo de seguida pesado e subtraída a massa inicial do cadinho, obtém-se a massa de SDT, que dividida pelo volume de efluente (50 ml), permite chegar a concentração de SDT em mg/l. Seguidamente os cadinhos foram levados á mufla, a 550°C, durante 1h, para a obtenção da componente fixa (SDF) e volátil (SDV).

Sólidos Suspensos Totais (SST)

Para a obtenção deste parâmetro é usado o retido da filtração descrita em **Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)**, o qual foi levado a estufa a 105°C, durante 1h. Seguidamente subtraiu-se a massa do filtro, obtendo-se a massa de SST, que dividida pelo volume de efluente (50 ml), permite chegar a concentração de SST em mg/l. Posteriormente colocou-se o filtro num cadinho, previamente pesado, sendo de seguida pesado novamente para obter a massa do conjunto (filtro+cadinho) e por fim levou-se à mufla a 550°C, durante 1h, para a obtenção da componente fixa (SSF) e volátil (SSV).

Sólidos Totais (ST)

De modo a procedermos à determinação deste parâmetro, foram previamente levados à estufa a 105°C dois cadinhos, durante 1h, de modo a remover qualquer humidade existente nos mesmos. Seguidamente pesaram-se os cadinhos (m_{cadinho}), sendo adicionado a cada um deles 50 ml da amostra em estudo ($m_{\text{cadinho+amostra}}$). Posteriormente levaram-se os cadinhos juntamente com amostra à estufa a 105°C, durante 24h. Após a etapa da estufa, foram novamente pesados os cadinhos ($m_{\text{cadinho+amostra após estufa}}$) ao qual foi subtraído a massa do cadinho, obtendo-se a massa de sólidos totais. Por fim, para a determinação da componente fixa (SFT) e volátil (SVT) levaram-se os cadinhos à mufla a 550°, durante 1h.

Fitotoxicidade

A determinação deste parâmetro teve por base o método do germination index, descrito por Trautmann & Krasny (1997). Começou-se por preparar para cada amostra, incluindo o ensaio do branco, duas caixas de petri (três réplicas), onde foi colocado um papel de filtro em cada. De seguida foram adicionadas as amostras líquidas (5 ml) a cada caixa, visando o humedecimento do papel de filtro. Por fim, foram adicionadas 10 sementes de *Lepidium satium* bem distribuídas, em cada uma das caixas, sendo de seguida essas colocadas numa estufa a 25°C, onde permaneceram durante 48h. Passado esse tempo procedeu-se ao registo do número de sementes germinadas (N_{SG}) em cada caixa e ao cumprimento das suas raízes (L_R).

Para procedermos ao cálculo do índice germinação (equação IX), calcularam-se os seguintes parâmetros: RSG (percentagem relativa de germinação de sementes) (equação X) e RRG (percentagem relativa do cumprimento das raízes) (equação XI)

$$GI(\%) = \frac{RSG(\%) * RRG(\%)}{100} \quad (IX)$$

$$RSG(\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} * 100 \quad (X)$$

$$RRG(\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} * 100 \quad (XI)$$

Sendo $N_{SG,T}$ e $N_{SG,B}$ a média aritmética do número de sementes germinadas em cada caixa com amostra e com branco, respetivamente. $L_{R,T}$ e $L_{R,B}$ é o cumprimento médio das raízes nas amostras e no branco, respetivamente.

Os índices de germinação são classificados em termos de toxicidade, sendo estes representados na seguinte na tabela (D.1).

Tabela D.1 – Fitotoxicidade correspondente a cada gama de GI.

| GI | FITOTOXICIDADE |
|-----------------|---|
| >100% | A amostra potencia a germinação e o crescimento da raiz das plantas |
| 80-100% | Não fitotóxico |
| 60-80% | Moderadamente fitotóxico |
| 40-60% | Fitotóxico |
| <40% | Muito fitotóxico |

Apêndice E – Índice germinação para condições ótimas do Fenton

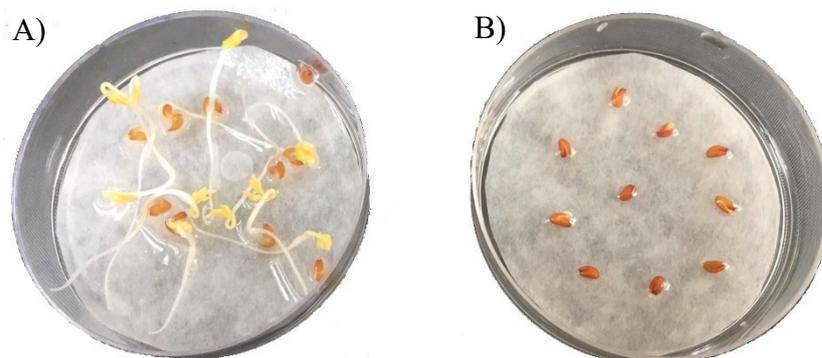


Figura E.1 – Índice germinação (GI) obtido A) ensaio com branco B) ensaio com efluente após tratamento por Fenton.

Apêndice F – Informação adicional dos Resultados obtidos

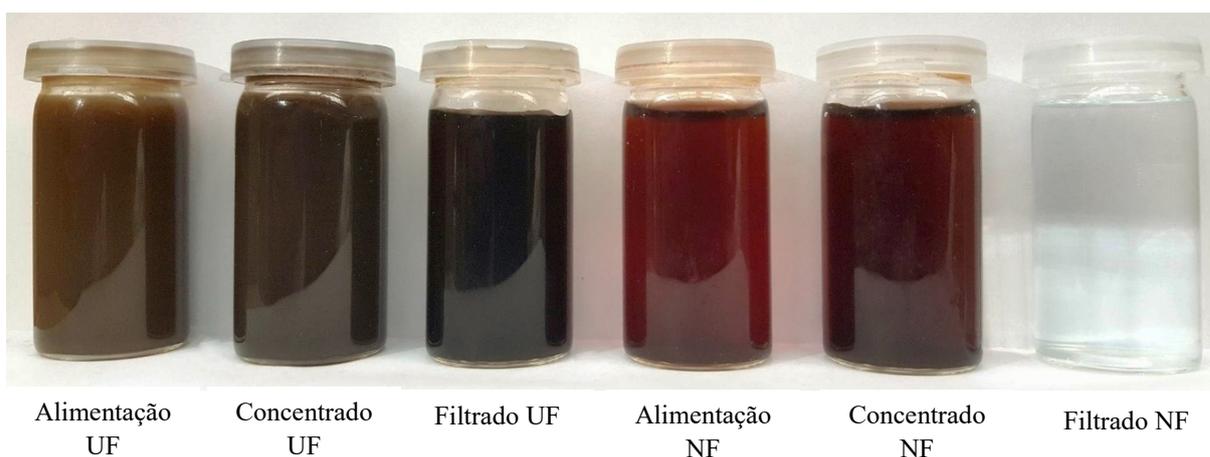


Figura F.1 – Evolução da cor do efluente ao longo dos processos de filtração empregues.