



Margarida de Sousa Freitas Almeida

Otimização do Tratamento de Águas Residuais Industriais produzidas na empresa MAHLE

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

setembro 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA

Otimização do Tratamento de Águas Residuais Industriais produzidas na empresa MAHLE

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

**Optimization of the treatment of the Industrial Wastewater produced at MAHLE
company**

Autor

Margarida de Sousa Freitas Almeida

Orientadores

Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta-Ferreira

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Júri

Presidente

Vogais

Orientador **Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta-Ferreira**

Coimbra, setembro 2018

“Nós somos o que fazemos. O que não se faz não existe. Portanto, só existimos nos dias em que fazemos. Nos dias em que não fazemos, apenas duramos.”

[Padre António Vieira]

AGRADECIMENTOS

Antes de mais, gostaria de dirigir os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e partes envolvidas durante o processo de realização desta dissertação, bem como àquelas que me acompanharam ao longo de todo o percurso académico.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora académica, Professora Rosa Quinta Ferreira e ao meu coorientador, Professor Licínio Ferreira, por todo o apoio, motivação, disponibilidade e conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho, bem como pelo esclarecimento de questões e dúvidas que naturalmente foram aparecendo à medida que o trabalho avançava.

Deixo aqui um especial agradecimento à MAHLE e, em particular, ao Engenheiro João Paulo Pereira, pela inteira disponibilidade que sempre demonstrou no esclarecimento de dúvidas e discussão de resultados, como também por me receber e integrar da melhor forma, tornando a MAHLE um espaço de trabalho acolhedor.

Aos meus amigos que a faculdade me deu a oportunidade de conhecer em Coimbra e em Valência, sobretudo à Patrícia Reis, Camila, Alba, Braulio e Patrícia Vasconcelos, um especial agradecimento por todos os momentos de aprendizagem, gargalhadas, bem como de superação de dificuldades ao longo deste percurso.

Aos meus amigos “Badjoras”, o meu agradecimento por termos podido viver experiências incríveis e poder contar sempre com o apoio e amizade deles.

Aos meus Pais, um especial obrigado, por estarem sempre presentes em todas as horas e por me incentivarem, dia após dia, a ser uma pessoa melhor e a enfrentar com coragem os novos desafios. Às minhas irmãs, as minhas amigas de todos os momentos, muito obrigada por todos os momentos partilhados, conselhos e palavras de encorajamento.

Por fim, um especial agradecimento ao Rafael, por todo o apoio e amor incondicionais. Obrigada pelo carinho, compreensão e paciência demonstrados neste percurso difícil, que contigo se tornou um bocadinho mais risonho.

RESUMO

A água é o recurso natural mais valioso do planeta, pelo que a sua conservação constitui um dos mais importantes pilares do desenvolvimento sustentável. Desta forma, é importante haver um controlo da libertação de compostos tóxicos e perigosos nos meios recetores, estabelecendo limites de descarga de efluentes.

É neste contexto que se enquadra o presente trabalho, que tem como objetivo a otimização do processo de tratamento da estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) geradas na empresa MAHLE Componentes de Motores S.A., localizada no Núcleo Industrial de Murtede. A MAHLE é uma empresa da indústria automóvel, responsável pela produção de anéis de pistão. A produção destes segmentos gera uma elevada quantidade de águas residuais industriais que devido às suas características, nomeadamente o elevado teor de carga orgânica, a baixa biodegradabilidade e a elevada toxicidade, torna-se essencial o seu tratamento na ETARI.

Desta forma, o efluente em estudo tem de ser tratado através de tratamentos físico-químicos alternativos, tais como os processos de oxidação avançada (POA'S), nomeadamente o processo Fenton-UV.

O Fenton-UV foi complementado com os processos de adsorção por carvão ativado e de separação por membranas (ultrafiltração), com o intuito de otimizar o processo de tratamento do efluente industrial gerado na empresa.

Conclui-se que com o processo Fenton-UV a eficiência de remoção da CQO apresenta alta eficiência, aproximadamente de 80%. No entanto, de forma a alcançar um processo de tratamento mais eficiente, verifica-se que a adsorção por carvão ativado reduz sensivelmente a carga orgânica do efluente em 20%. Quanto ao processo de separação por membranas, nomeadamente a ultrafiltração, não foi possível constatar um aumento na eficiência do tratamento.

Palavras-chave: Águas Residuais Industriais, CQO, Processos de Oxidação Avançada, Processo Fenton-UV, Adsorção por Carvão Ativado, Processo de Separação por Membranas.

ABSTRACT

Water is the most valuable natural resource on the planet, and its conservation is one of the most important pillars of sustainable development. In this way, it is important to have control of the release of toxic and hazardous compounds into the receptor mediums, establishing effluent discharge limits.

It is in this context that the present work fits in, which aims to optimize the treatment process of the industrial wastewater treatment plant (ETARI) generated at MAHLE Componentes de Motores S.A., located in the Industrial Nucleus of Murtede. MAHLE is a company in the automotive industry, responsible for the production of piston rings. The production of these components generates a high amount of industrial wastewater which, due to its characteristics, namely its high organic load content, low biodegradability and high toxicity, creates the need of its treatment in the ETARI.

Thus, the effluent under study has to be treated through alternative physiochemical treatments, such as advanced oxidation processes (AOP'S), namely the Fenton-UV process.

Treatment by Fenton-UV was complemented with the processes of adsorption by activated carbon and membrane filtration (ultrafiltration), with the purpose of optimizing the treatment of the industrial effluent generated at the factory.

As a conclusion, with the Fenton-UV process a high efficiency of CQO removal is obtained, with a value of approximately 80%. However, in order to achieve a more efficient treatment, it was verified that adsorption by activated carbon further reduces this value by around 20%. As for the membrane filtration process, namely ultrafiltration, an increase in efficiency was not observed.

Keywords: Industrial Wastewater, COD, Advanced Oxidation Processes, Fenton-UV Process, Activated Carbon Adsorption, Membrane Separation Process.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xii
Lista de abreviaturas	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Estrutura da dissertação	3
1.4 Descrição da empresa, MAHLE	5
1.4.1 MAHLE, Núcleo Industrial de Murtede.....	6
1.4.1.1 Definição de Anéis de Pistão.....	6
1.4.1.2 CAE da Empresa	7
2. Caracterização do setor de águas residuais industriais	9
2.1 Classificação do tipo de Águas Residuais	9
2.2 Características do setor de produção de águas residuais industriais	9
2.3 Métodos de tratamento de efluentes	9
2.4. Enquadramento jurídico	11
3. Fundamentos teóricos	14
3.1 Processos de Oxidação Avançada.....	14
3.1.1 Processo Fenton.....	15
3.1.2 Processo Foto-Fenton ou Fenton-UV	16
3.2. Processos de Separação por Membranas (PSM)	19

3.3	Processo de Adsorção por Carvão Ativado	22
4.	Revisão do Estado de Arte.....	26
4.1	Processo Fenton.....	26
4.2	Adsorção por Carvão Ativado	26
4.3	Processos de Separação por Membranas	27
5.	REAGENTES, MATERIAIS E EFLUENTE UTILIZADOS.....	31
5.1	Reagentes e Materiais	31
5.1.1	Processo Fenton-UV.....	31
5.1.2	Carvão Ativado Granulado.....	31
5.1.3	Membranas Poliméricas	32
5.2	Procedimentos Experimentais.....	33
5.3	Técnicas Analíticas.....	33
5.3.1	Carência química de oxigênio – CQO	33
5.3.2	Biodegradabilidade.....	36
5.3.3	pH	36
6.	Apresentação de Resultados e discussão	39
6.1.	Receita Original (7 etapas)	39
6.2	Receita Atual (6 etapas).....	41
6.3.	Receita atual com uma quantidade diferente de FeCl ₃ (6 etapas)	44
6.4.	Receita atual (4 etapas).....	45
6.5.	Influência da precipitação das lamas de ferro na medição da CQO.....	48
6.6.	Aplicação do método de Carvão Ativado.....	52
6.6.1	Primeiro Teste de adsorção.....	52
6.6.2	Segundo teste de adsorção.....	53
6.6.3	Teste em coluna com CA.....	55
6.7.	Aplicação do PSM, Ultrafiltração	56
7.	Conclusões e propostas de Trabalhos futuros.....	59

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
Anexos	68
Anexo A - informação adicional das técnicas analíticas usadas para análise das amostras líquidas.....	69
Anexo B – Descrição da medição do H ₂ O ₂ através de testes rápidos.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Representação mundial da MAHLE (MAHLE, 2011).	5
Figura 1.2-Corte de um motor de combustão, evidenciando um pistão e os seus anéis (Lamoglia, 2017).	6
Figura 1.3- Representação dos 3 tipos de anéis referidos anteriormente (Adapado de MAHLE, 2018a).	7
Figura 3.1-Efeito do pH no tratamento de efluentes (Adaptado de Ebrahiem, Al-Maghrabi and Mobarki, 2017).	18
Figura 3.2- Modo de operação da filtração (A) filtração convencional; (B) filtração tangencial. PTM – pressão transmembranar; FP – fluxo perpendicular; FT- fluxo tangencial; J_p – fluxo de permeado (Adaptado de (PEREIRA, 2009)).	20
Figura 3.3 - Representação esquemática da unidade de Ultrafiltração: 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 <i>et al.</i> , 2010).	21
Figura 5.1-Fotómetro MERCK SQ 118.	34
Figura 5.2-Termo-reactor CR 2010.	35
Figura 5.3-Vials no suporte metálico.	36
Figura 5.4-Medidor automático de pH.	37
Figura 6.1- Análise de 4 testes realizados com a receita atualmente implementada, como também a quantidade de H_2O_2 injetada ao longo do tempo de tratamento.	42
Figura 6.2- Análise da concentração do H_2O_2 ao longo das 6 etapas de tratamento do efluente.	43
Figura 6.3-Análise de 3 testes realizados com $0,5 L/m^3$ de $FeCl_3$ como também a quantidade de H_2O_2 injetada ao longo do tempo de tratamento.	44
Figura 6.4- Eficiências de remoção da CQO conforme as quantidades de $FeCl_3$	45
Figura 6.5- Representação da CQO inicial e final do tratamento e a eficiência correspondente a cada teste.	46
Figura 6.6- Análise da CQO ao longo de vários pontos do tratamento.	47
Figura 6.7- Análise ao longo das 4 etapas de tratamento do efluente.	48
Figura 6.8- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 6 etapas.	49

Figura 6.9- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 4 etapas.	50
Figura 6.10- Comparação das eficiências de remoção obtidas com e sem precipitação de ferro (6 etapas).....	51
Figura 6.11- Comparação das eficiências de remoção obtidas com e sem precipitação de ferro (4 etapas).....	51
Figura 6.12- Análise da CQO com diferentes massas de CA e com um volume de efluente de 50 mL.....	53
Figura 6.13- Análise da CQO com diferentes massas de CA e com um volume de efluente de 40 mL.....	54
Figura 6.14- Teste na coluna de carvão ativado.	55
Figura 6.15- Análise do fluxo de permeado em função da pressão.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1-VLD e VLE segundo o Município de Cantanhede e o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto, respetivamente.....	12
Tabela 3.1-Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos (Adaptado de Legrini, Oliveros and Braun, 1993).	14
Tabela 3.2-Características dos tipos de processos de separação por membranas (Adaptado de Habert, Borges and Nobrega, 2006).	19
Tabela 5.1-Lista dos principais reagentes químicos utilizados no processo Fenton-UV (CUF Químicos Industriais, 2014); (CUF Químicos Industriais, 2008); (QuimiTécnica, 2012); (QuimiTécnica, 2013).	31
Tabela 5.2-Características do Carvão Ativado Granulado (DESOTEC ACTIVATED CARBON, 2009).	31
Tabela 5.3-Principais características da membrana de UF (MICRODYN-NADIR GmbH, 2018).	32
Tabela 6.1- Descrição das etapas de tratamento da Receita Original.	39
Tabela 6.2- Eficiência de remoção da CQO, da Receita Original da MAHLE.	40
Tabela 6.3- Descrição das etapas de tratamento da Receita Atual.	41
Tabela 6.4- Descrição das etapas de tratamento da Receita Nova.	45
Tabela 6.5- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 6 etapas.	49
Tabela 6.6- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 4 etapas.	50
Tabela 6.7- Concentrações do Carvão Ativado e a respetiva massa (V= 50 mL).	52
Tabela 6.8- Medição da CQO em cada balão e a respetiva eficiência do tratamento.	53
Tabela 6.9-Concentrações do Carvão Ativado e a respetiva massa (V= 40 mL).	53
Tabela 6.10- Medição da CQO em cada falcon e a respetiva eficiência do tratamento.	54
Tabela 6.11- Apresentação dos resultados obtidos no primeiro teste de UF (sem precipitação).	56
Tabela 6.12- Apresentação dos resultados obtidos no segundo teste de UF (com precipitação).	56

LISTA DE ABREVIATURAS

AR- Águas Residuais

ARI- Águas Residuais Industriais

CA- Carvão Ativado

CAE- Classificação Portuguesa de Atividades Económicas

CBOs- Carência Bioquímica de Oxigénio

COV's- Compostos Orgânicos Voláteis

CQO- Carência Química de Oxigénio

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DL- Decreto Lei

ETAR- Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETARI- Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

INE- Instituto Nacional de Estatística

MWCO- *Molecular Weight Cut-Off*

NQA- Normas de Qualidade Ambiental

POA- Processos de Oxidação Avançada

PSM- Processos de Separação por Membrana

PTM- Pressão transmembranar

SICAE- Sistema de Informação da Classificação Portuguesa de Atividades Económicas

SDT- Sólidos Dissolvidos Totais

SST- Sólidos Suspensos Totais

UNESCO- Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

UV- Ultravioleta

VLD- Valor Limite de Descarga

VLE- Valor Limite de Emissão

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A presente dissertação, realizada em ambiente empresarial na MAHLE - Componentes de Motores S.A., Núcleo Industrial de Murtede, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente pela Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, teve como tema **Otimização do Tratamento de Águas Residuais Industriais da MAHLE**.

Relatórios e estatísticas de várias organizações internacionais revelam que 70% dos atuais consumos globais de água doce provêm da irrigação e produção de alimentos e estima-se que o consumo aumente em 19% após o crescimento da população mundial nos próximos 40 anos (Üner *et al.*, 2017). Além disso, muitos contaminantes chegam às fontes subterrâneas de água doce, comprometendo a qualidade da água potável.

Por outro lado, 70% dos efluentes industriais, nos países em desenvolvimento, são depositados sem sofrerem qualquer tratamento e 90% das águas residuais em rios, lagos e zonas costeiras colocam em risco a segurança alimentar, bem como o acesso a banhos seguros (UNESCO, 2017).

Portanto, é importante controlar e minimizar a libertação de compostos tóxicos e perigosos nos meios recetores, estabelecendo limites de descarga de efluentes industriais e águas residuais domésticas (Üner *et al.*, 2017).

Como tal, a água é o recurso natural mais valioso do planeta, pelo que a sua conservação constitui um dos mais importantes pilares do desenvolvimento sustentável (Monte and Albuquerque, 2010).

A disponibilidade de recursos hídricos não é constante ao longo do ano, refletindo a sazonalidade climática. Por outro lado, as necessidades de água para as atividades humanas também não são constantes: alguns fatores induzem um permanente aumento das necessidades de água, como o crescimento populacional, a crescente urbanização, o desenvolvimento industrial e a agricultura; outros fatores determinam aumentos sazonais de necessidade de água, principalmente a agricultura e o turismo, frequentemente em períodos de baixa precipitação atmosférica e de elevada evaporação. Tais situações podem originar sérios desequilíbrios entre necessidades e disponibilidades de água, que podem atingir níveis graves em anos de uma anormal escassez de precipitação (Monte and Albuquerque, 2010).

A degradação da qualidade das águas naturais, decorrente do insuficiente controlo da poluição de origem antropogénica, introduz limitações ao aproveitamento de alguns recursos hídricos, acentuando os desequilíbrios quantitativos entre a procura e a disponibilidade de água (Monte and Albuquerque, 2010).

A gestão dos recursos hídricos emerge assim, já no início do século XXI, como um dos paradigmas da sustentabilidade ambiental. Aplicar o conceito de sustentabilidade à utilização dos recursos hídricos pode traduzir-se como a otimização dos benefícios decorrentes desse uso no presente, sem pôr em risco a disponibilidade desses recursos para as gerações futuras (Monte and Albuquerque, 2010).

Depois de utilizarmos a água no nosso dia a dia para inúmeras atividades, seja de origem doméstica, como cozinhar, limpar, tomar banho, etc. ou de origem industrial, a mesma transforma-se em água residual e necessita de ser tratada para poder ser reutilizada (Aquapor Serviços).

Dado que os efluentes resultantes de processos industriais apresentam muitas vezes características indesejadas para a descarga direta na rede, devido à presença de uma grande quantidade de diferentes compostos químicos como metais pesados, sais, ácidos, bases, tintas e solventes, gorduras, microrganismos e compostos orgânicos voláteis (COV's), não é permitida a sua descarga direta no meio ambiente (Ferella, 2017). Portanto, é de extrema importância encontrar soluções eficientes para os tratar e, deste modo, evitar danos ambientais e de saúde pública (Reis, 2016).

Como solução ao problema da carga poluente que as águas residuais (AR) apresentam, surgiram no início do século XXI as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) com a finalidade de tratar as AR, isto é, diminuir a quantidade de matéria poluente de forma mais rápida e controlada. As ETAR's que recebem água de origem industrial denominam-se de ETARI's (Sabença, 2013).

A grande variedade de processos industriais e de fabricação atualmente existentes produzem uma quantidade de águas residuais desmedida (Ferella, 2017). Como tal, nas últimas décadas, o tratamento de águas residuais tem recebido uma atenção crescente a nível mundial, como uma das atividades relevantes para garantir a sustentabilidade ambiental (D'Inverno *et al.*, 2017).

Para a maioria dos efluentes industriais é considerado aceitável que sejam descarregados e tratados nos sistemas públicos. Há, no entanto, que avaliar e controlar a sua qualidade e quantidade, uma vez que muitas vezes são necessários tratamentos no local de

produção. Excetuando as grandes unidades industriais, a maioria das empresas não possui sistemas próprios de tratamento de águas residuais industriais, pelo que descarregam os seus efluentes nas linhas de água ou nos sistemas de drenagem públicos, mais concretamente nos coletores municipais (Justino, 2006).

No estudo em questão, a empresa dispõe de uma ETARI própria, tendo este trabalho como principal objetivo a “**Otimização do Tratamento das Águas Residuais Industriais**” produzidas pela empresa referida.

1.2 Objetivos

Este estudo desenvolvido em parceria com a MAHLE e o Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, teve como principais objetivos:

- Estudar o processo de tratamento do efluente industrial atualmente utilizado na MAHLE, o Fenton-UV;
- Analisar a eficiência da “receita” implementada na ETARI;
- Estudar alternativas de otimização do processo de tratamento utilizado, de modo a permitir uma elevada remoção da carga orgânica do efluente;
- Otimizar o processo de tratamento de forma a ser possível tratar o dobro do efluente no mesmo período de tempo do tratamento atual (24h);
- Estudar alternativas de tratamento complementares ao processo Fenton-UV, com o intuito de atingir o principal objetivo, referido no ponto anterior.

1.3 Estrutura da dissertação

Para obter uma visão geral desta dissertação é aqui definida a estrutura da mesma, com os principais tópicos abordados nos vários capítulos.

No primeiro capítulo – **Introdução** - é feita uma breve introdução ao tema, no qual consta um enquadramento temático do estudo desenvolvido na presente dissertação, sendo feito um estudo generalizado da evolução da temática do tratamento de águas residuais. De seguida, são delineados os objetivos a atingir, bem como uma breve descrição da entidade acolhedora desta dissertação.

Quanto ao segundo capítulo - **Caracterização do setor de águas residuais industriais** - é feita a classificação do tipo de águas residuais existentes, a apresentação das

características mais importantes das águas residuais industriais (ARI), a descrição dos métodos usados no tratamento de ARI e respetivo tratamento utilizado, e ainda a legislação aplicada ao setor.

Os **fundamentos teóricos** dos processos de tratamento aplicados ao efluente em estudo encontram-se descritos no capítulo três.

No capítulo quatro é apresentado a **revisão do estado de arte** referente aos processos de oxidação avançada, nomeadamente o Fenton-UV, como também dos processos complementares a este tratamento, como a utilização de Carvão Ativado Granulado e o uso das Membranas Poliméricas.

O capítulo cinco - **Reagentes, materiais e efluente utilizados** - apresenta os materiais e reagentes utilizados ao longo do trabalho e descreve os procedimentos experimentais e técnicas analíticas utilizadas.

No capítulo seis - **Apresentação de resultados e discussão** - são expostos e discutidos os resultados obtidos ao longo da realização das várias experiências usando o processo de tratamento atual da empresa, o Fenton-UV com dois tipos de tratamentos testados, o processo de carvão ativado granulado e a membrana polimérica.

As principais conclusões retiradas ao longo do trabalho e algumas propostas para investigações futuras são apresentadas no capítulo sete – **Conclusões e propostas de trabalhos futuros**.

Por fim, no último capítulo são apresentadas as **Referências Bibliográficas** utilizadas durante a realização do trabalho.

1.4 Descrição da empresa, MAHLE

A MAHLE é uma empresa alemã, fornecedora líder internacional da indústria automóvel. Os principais componentes fabricados pela MAHLE são pistões, bielas, camisas, anéis de pistão, bronzinas, trens de válvula, filtros, radiadores, condensadores, compressores e ar condicionados (MAHLE, 2018b). Há décadas que os componentes e sistemas MAHLE têm sido bem-sucedidos em toda a indústria automóvel, incluindo nas pistas de corrida do mundo, nomeadamente na *Fórmula 1* (MAHLE GmbH, 2018c).

Os produtos inovadores da empresa também são usados fora da estrada em aplicações fixas, em maquinaria móvel, bem como em sistemas ferroviários, na marinha e em aplicações aeroespaciais. O objetivo estratégico é ser uma força motriz tecnológica para uma mobilidade eficiente (MAHLE GmbH, 2018e).

A MAHLE é representada em mais de 30 países com 170 locais de produção, nomeadamente em Portugal, Alemanha, Grã-Bretanha, Luxemburgo, Eslovénia, EUA, Brasil, Japão, China e Índia (MAHLE GmbH, 2018d), como se pode observar na Figura 1.1.

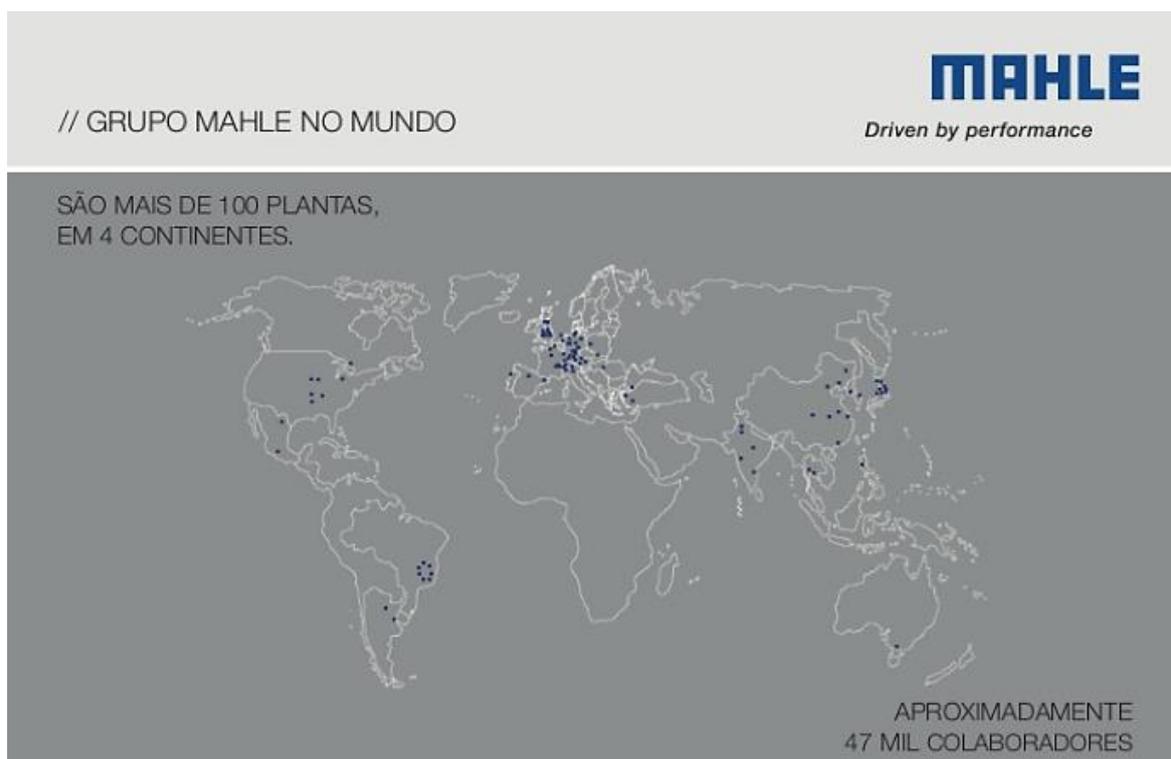


Figura 1.1- Representação mundial da MAHLE (MAHLE, 2011).

1.4.1 MAHLE, Núcleo Industrial de Murtede

A empresa resultou de um investimento do grupo Brasileiro Cofap, que em 1989 apresentou o projeto ao Governo Português. Em 1997, foi adquirida pelo grupo MAHLE, sendo a única unidade fabril existente em Portugal.

Localiza-se estrategicamente no centro de Portugal, nomeadamente em Murtede, concelho de Cantanhede, permitindo desta forma uma boa mobilidade entre Porto e Lisboa. Esta unidade é especialista na produção de segmentos para motores de combustão interna para veículos ligeiros e pesados, designados por anéis de pistão (MAHLE GmbH, 2018a).

Atualmente, a produção total anual é cerca de 40 milhões de unidades, sendo a maioria exportada para a Europa, contando com os principais fabricantes de automóveis a nível mundial como clientes, desde a Renault, Peugeot, Toyota à BMW e Mercedes-Benz (MAHLE GmbH, 2018b).

A excelência da fábrica tem sido reconhecida através de diversas distinções que têm recebido ao longo dos anos, sendo de destacar o prémio da melhor empresa da Indústria Automóvel em Portugal nos anos de 2011 e 2012, atribuído pela revista Exame (MAHLE GmbH, 2018b).

1.4.1.1 Definição de Anéis de Pistão

Os anéis de pistão são peças de metal que, quando instaladas nos cilindros dos motores, tornam-se circulares e auto-expansivas, proporcionando uma vedação, a sua representação encontra-se na Figura 1.2 (Lamoglia, 2017).

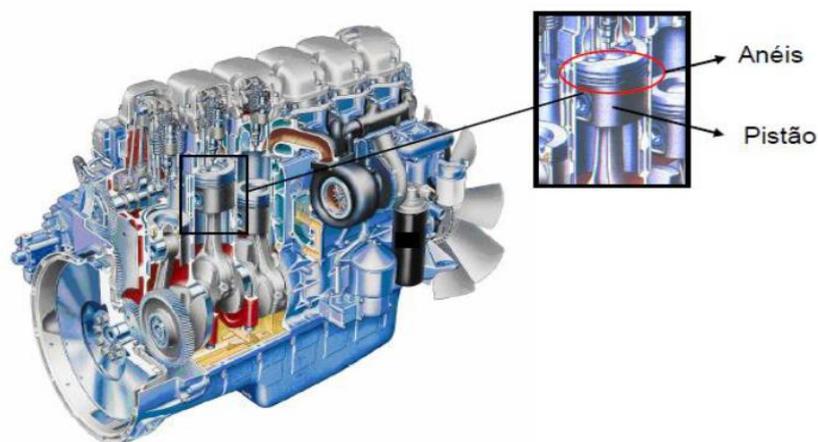


Figura 1.2-Corte de um motor de combustão, evidenciando um pistão e os seus anéis (Lamoglia, 2017).

É oferecida uma gama de segmentos diversificada, tais como os anéis de compressão, raspadores e de óleo, usando como matéria prima o ferro fundido ou aço, que são descritos abaixo (Louro, 2004):

- **Anéis de compressão:**
 - Formar uma vedação entre a câmara de combustão e o cárter do motor, evitando que o óleo do cárter passe para a câmara de combustão e que os gases de combustão passem para o cárter.
- **Anéis raspadores:**
 - Transmitir o calor absorvido pela cabeça do pistão para as paredes do cilindro e destas para o sistema de arrefecimento.
- **Anéis de óleo:**
 - Controlar a lubrificação dos cilindros.

Na Figura 1.3, encontram-se representados os anéis pela ordem respetiva (MAHLE, 2018a).

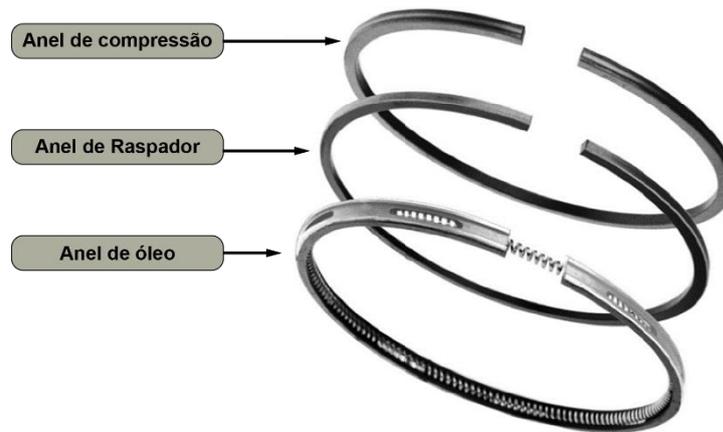


Figura 1.3- Representação dos 3 tipos de anéis referidos anteriormente (Adapado de MAHLE, 2018a).

1.4.1.2 CAE da Empresa

Segundo o Sistema Informação da Classificação Portuguesa das Atividades Económicas (SICAE) , a MAHLE - COMPONENTES DE MOTORES S.A. pertence à divisão 28 e tem como CAE principal, a subclasse 28110- Fabricação de motores e turbinas, exceto motores para aeronaves, automóveis e motocicletas, pertence à divisão 45 e tem como CAE secundário 45310 - Comércio por grosso de peças e acessórios para veículos automóveis (Instituto Nacional de Estatística, 2007).

2. CARACTERIZAÇÃO DO SETOR DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

Neste capítulo são abordados conceitos relevantes sobre o tema, nomeadamente a classificação do tipo de águas residuais, a caracterização do setor de produção de águas residuais industriais, os diversos processos de tratamento de efluentes e, por fim, um breve enquadramento jurídico do tema.

2.1 Classificação do tipo de Águas Residuais

De acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho, as águas residuais podem ser classificadas em três tipos (Ministério do Ambiente, 1997) :

1. **Águas residuais domésticas:** águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas;
2. **Águas residuais industriais (ARI):** águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais;
3. **Águas residuais urbanas:** águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e ou com águas pluviais.

2.2 Características do setor de produção de águas residuais industriais

As águas residuais são caracterizadas por vários parâmetros, nomeadamente: sólidos dissolvidos totais (SDT), turbidez, carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), dureza, cor e pH. Todas estas características variam conforme a origem dessa água residual e de acordo com o tipo de indústria onde essa água é gerada. Dadas as suas características, estas águas não devem ser libertadas para os meios aquáticos sem sofrerem algum tipo de tratamento (Krishnan *et al.*, 2017).

2.3 Métodos de tratamento de efluentes

Existem vários métodos de tratamento, nomeadamente os métodos convencionais, desde processos físico-químicos, como é o exemplo do processo de floculação/coagulação até processos biológicos, como a biodegradação aeróbia/anaeróbia. A eliminação eficiente de

materiais poluentes das ARI muito dificilmente é conseguida com recurso a apenas um único processo de tratamento. Deste modo, na maior parte dos tratamentos de efluentes recorre-se à combinação de vários processos de tratamento de modo a conseguir atingir resultados satisfatórios (Jerónimo, 2012).

No fim do século XX, os tratamentos convencionais sofreram alguma evolução a nível tecnológico, de forma a cumprir as regulamentações ambientais cada vez mais exigentes, nomeadamente no tratamento de efluentes industriais, devido à formação de moléculas bastante complexas, que são dificilmente biodegradáveis, impedindo desta forma o possível tratamento por via biológica (Dewil *et al.*, 2017).

Os tratamentos convencionais, especialmente os biológicos, são as técnicas mais frequentemente utilizadas para a redução da carga orgânica de efluentes líquidos, fundamentalmente devido aos baixos custos de implementação e manutenção; porém, para o efluente em estudo que apresenta uma taxa reduzida de biodegradabilidade, é necessário recorrer a tratamentos físico-químicos alternativos, como por exemplo os processos de oxidação avançada (POA'S) ou Advanced Oxidation Processes (AOP), (Xavier, 2012).

Existem muitas situações em que os poluentes são especialmente refratários à ação direta dos agentes oxidantes convencionais utilizados individualmente. Nestes casos, para serem degradados por via química, torna-se necessário recorrer a outros oxidantes mais eficazes ou à aplicação de novos processos baseados na combinação de alguns dos oxidantes habituais (Lucas, 2009). Os POA's podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos, inclusive os compostos conhecidos como refratários, que resistem ao tratamento convencional de efluentes (Xavier, 2012).

Os POA's são processos de oxidação que são baseados na geração de radicais hidroxilo e têm vindo a ser progressivamente utilizados para a diminuição da matéria orgânica presente em efluentes, demonstrando uma elevada eficiência, sobretudo quando se trata da aplicação de métodos catalíticos e foto-catalíticos. Os vários processos de oxidação avançada encontram-se divididos em dois grupos (Morais, 2005a):

- Os **processos homogéneos** que ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou o reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo;
- Os **processos heterogéneos** que utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros).

A produção de radicais hidroxilo (HO^\bullet) em fase aquosa pode ser obtida, por exemplo, através das combinações $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, mais conhecida por reagente de Fenton, Foto-Fenton, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV .

2.4. Enquadramento jurídico

Devido aos impactes que as AR podem causar aquando a sua descarga, em Portugal e na maioria dos países industrializados, os efluentes industriais estão sujeitos a legislação adequada quanto à proteção dos recursos disponíveis. A principal legislação aplicável a este tipo de efluentes encontra-se resumida abaixo.

Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto (Assembleia da República, 1998) :

- Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Revoga o Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de março.

Lei nº58/2005 de 29 de dezembro – Lei da Água (Assembleia da República, 2005):

- Estabelece ações para a gestão sustentável dos recursos hídricos;
- Objetivo de minimização dos consumos e manutenção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de setembro (Assembleia da República, 2010):

- Estabelece as normas de qualidade ambiental no domínio da política da água;
- As normas de qualidade ambiental (NQA) têm como objetivo o controlo da poluição, estabelecendo níveis máximos de concentração de determinadas substâncias na água, nos sedimentos e na biota, que não devem ser ultrapassados para proteção da saúde humana e do ambiente.

Decreto-Lei n.º 83/2011 de 20 de junho (Assembleia da República, 2011):

- Estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado das massas de água superficiais e subterrâneas.

De acordo com o Decreto-lei 236/98 de 1 de agosto, o valor limite de emissão (VLE) é traduzido como a massa, expressa em unidades específicas para cada parâmetro, a concentração ou o nível de emissão de uma determinada substância que não deve ser

excedido durante um ou mais períodos por uma instalação na descarga no meio aquático e no solo.

Os municípios apresentam valores limites de descarga (VLD) para as águas residuais industriais que afluem ao sistema municipal de drenagem de águas residuais. Na Tabela 2.1. são apresentados os VLD do município de Cantanhede (Inova – Empresa de Desenvolvimento Económico e Social de Cantanhede, 2011) e os VLE segundo o decreto-lei 236/98 de 1 de agosto (Assembleia da República, 1998) para alguns parâmetros de caracterização de efluentes.

Após tratamento na ETARI e respetivos controlos de qualidade, os efluentes industriais da MAHLE são descarregados na rede de drenagem de efluentes domésticos que posteriormente são encaminhados para a ETAR do Núcleo Industrial de Murte, de forma a cumprir os valores limites de descarga.

Tabela 2.1-VLD e VLE segundo o Município de Cantanhede e o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto, respetivamente.

Parâmetros	VLD	VLE	Unidades
Azoto amoniacal	100	10	mg/L de NH ₄
CBO ₅	500	40	mg/L de O ₂
Cloretos	250	-	mg/L de Cl
CQO	700	150	mg/L de O ₂
Detergentes	2	2,0	mg/L
Ferro Total	5	2,0	mg/L de Fe
Hidrocarbonetos/Óleos Minerais	15	15	mg/L
Nitritos	10	-	mg/L de NO ₂
Nitratos	100	50	mg/L de NO ₃
Óleos e gorduras	100	15	mg/L
pH	6,0-9,0	6,0-9,0	Esc. Sorensen
Sólidos Suspensos Totais (SST)	700	60	mg/L
Sulfatos	2000	2000	mg/L de SO ₄

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

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Processos de Oxidação Avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) têm sido amplamente estudados e são particularmente interessantes para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, para os quais os processos biológicos apresentam limitações na sua aplicação (Amilcar Machulek Jr. *et al.*, 2013).

Como já foi referido anteriormente, os processos de oxidação avançada dividem-se em dois grupos: processos homogêneos e processos heterogêneos. Neste estudo dá-se especial atenção aos processos homogêneos, os quais ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo.

Os radicais hidroxilo são agentes oxidantes fortemente reativos que apresentam, em geral, uma boa eficácia na destruição de uma vasta gama de compostos orgânicos. Isto deve-se ao facto desses radicais apresentarem um alto potencial de oxidação, quando comparado com outros (Tabela 3.1). 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 (Almeida, 2016).

Tabela 3.1-Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos (Adaptado de Legrini, Oliveros and Braun, 1993).

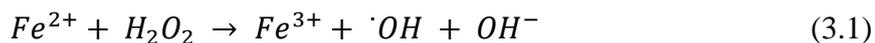
Agente Oxidante	E ⁰ (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxigénio Atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,78
Radical hidroperoxilo	1,70
Permanganato de potássio	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Oxigénio	1,23

3.1.1 Processo Fenton

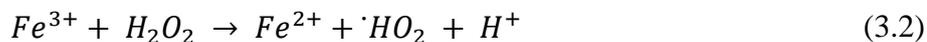
Em 1894, Henry John Horstman **Fenton** publicou um estudo onde descreveu como os íons de ferro (Fe^{2+}) na presença de certos agentes oxidantes formavam uma solução com um poder oxidante extraordinário, nomeando este processo como reagente de Fenton ou a reação de Fenton (Barbusinski, 2009).

O reagente de Fenton é um processo de oxidação catalítica homogénea onde se dá a combinação de um agente oxidante (peróxido de hidrogénio) e um catalisador (um óxido ou sal metálico, geralmente ferro) para produzir radicais hidroxilo (Gomes de Sousa, 2009).

Sendo um POA, este baseia-se na geração de radicais hidroxilo fortemente oxidantes a partir da decomposição do peróxido de hidrogénio (H_2O_2) na presença de íons de ferro (Fe^{2+}) em condições ácidas, sendo capaz de oxidar e degradar eficientemente compostos não desejáveis em águas residuais, segundo a equação seguinte (Neyens and Baeyens, 2003):



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



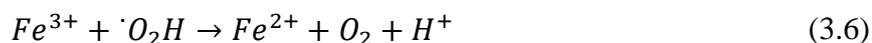
O radical hidroxilo caracteriza-se por ser uma espécie com tempo de vida extremamente curto e muito reativo, pelo que pode promover várias reações com a maior parte dos compostos orgânicos. Este radical pode também ser sequestrado por outras espécies, por exemplo Fe^{2+} como mostra a Equação 3.3.



O H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxilo (efeito “*scavenger*”) formando o radical hidroperóxido ($\cdot O_2H$), que como apresenta menor poder de oxidação prejudica o processo de degradação (Pignatello, Oliveros and MacKay, 2007).



Outras reações envolvidas no processo Fenton são apresentadas abaixo:



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



3.1.2 Processo Foto-Fenton ou Fenton-UV

Um dos POA mais eficientes é a reação Foto-Fenton (Fe^{2+}/Fe^{3+} ; H_2O_2 ; luz UV), que oxida com sucesso uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos. A irradiação dos sistemas de reação de Fenton com radiação ultravioleta (UV) acelera fortemente a taxa de degradação. Este comportamento é devido principalmente à redução fotoquímica de Fe (III) a Fe (II) e à geração adicional de radicais hidroxilo, para o qual o processo global pode ser descrito como (Amilcar Machulek Jr. *et al.*, 2013):



Na ETARI da MAHLE, o efluente é tratado a partir da aplicação do processo Fenton-UV. Para além da reação de Fenton, para o tratamento do efluente são ainda utilizadas duas lâmpadas de radiação ultravioleta (UV), nomeadamente radiação UV-C (a.c.k., 2018), com uma potência de 12 kWh cada. A irradiação vai permitir a aceleração da taxa de degradação dos contaminantes bem como a promoção da redução fotoquímica do Fe(III) a Fe(II) .

De modo a determinar o desempenho do Processo de Fenton-UV é necessário recorrer à determinação da eficiência de remoção da carga orgânica, ou seja, verificar a CQO antes e após o tratamento, para tal recorre-se a equação (3.9):

$$Eficiência\ de\ Remoção\ da\ CQO\ (\%) = \frac{(CQO_i - CQO_f)}{CQO_i} \times 100 \quad (3.9)$$

A reação de Fenton apresenta várias vantagens comparativamente a outros POA:

- O H_2O_2 que não for consumido na reação rapidamente se decompõe em oxigênio e água, sendo do ponto de vista ambiental uma mais valia o uso deste reagente (Almeida, 2016);
- O ferro pela sua abundância, ausência de toxicidade é o metal de transição mais usado para aplicações de reação de Fenton (Badawy and Ali, 2006);
- Ocorre uma baixa formação de produtos nocivos associados ao processo;
- Compostos podem ser oxidados sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo (Kyriacou *et al.*, 2005).
- Podem ser tratados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- As qualidades organolépticas da água tratada melhoram, nomeadamente a cor e o odor;
- Possibilitam tratamento *in situ* (Teixeira and Jardim, 2004).

No entanto, este processo também apresenta alguns fatores condicionantes e algumas desvantagens, tais como:

- Formação de lamas devido à precipitação dos hidróxidos de ferro e de complexos organometálicos insolúveis (Morais, 2005b);
- O pH é referido em diversos estudos como sendo um fator determinante para este tipo de tratamento, independentemente do efluente que se queira tratar. O valor de pH ideal deve situar-se entre 2 a 3 (Ebrahiem, Al-Maghrabi and Mobarki, 2017).
- Segundo o estudo de Ebrahiem, Al-Maghrabi and Mobarki, 2017, a eficiência de remoção da CQO é maior nos testes com um pH entre 2 e 3, obtendo-se uma eficiência de 91,4% e 95,5% respetivamente. Para pH de 4 e 6, as remoções de CQO diminuem significativamente para 75,2 e 69,7%, como se observa abaixo na Figura 3.1.

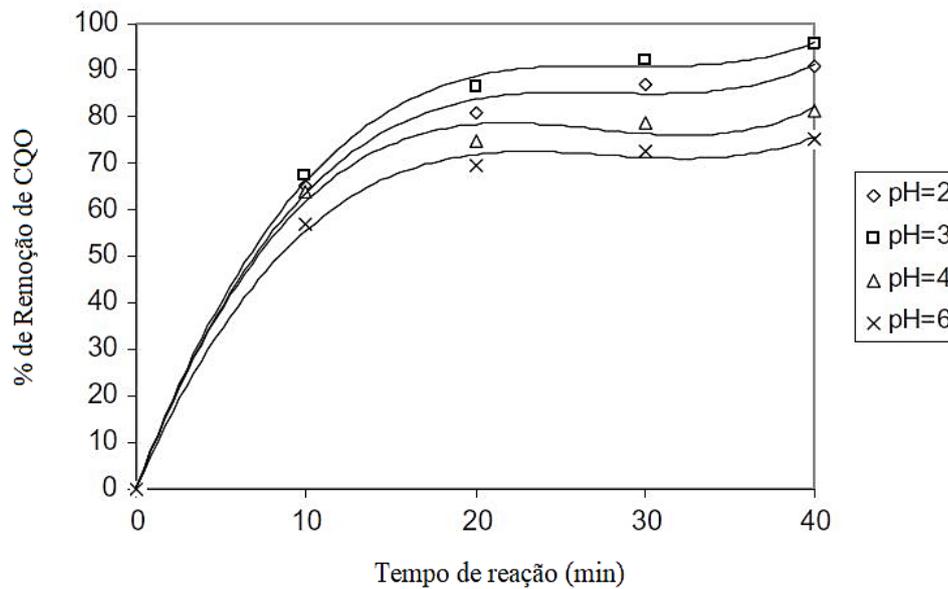


Figura 3.1-Efeito do pH no tratamento de efluentes (Adaptado de Ebrahiem, Al-Maghrabi and Mobarki, 2017).

- Para além da importância da eficiência de remoção da carga orgânica segundo diferentes valores de pH, para pH mais altos, normalmente superiores a 3, ocorre a precipitação de hidróxido de ferro, o que reduz a transmissão da radiação (Brito and Silva, 2012);
- É sugerido um intervalo de temperaturas de 20°C a 50°C. O aumento da velocidade da reação aumenta com a temperatura. Contudo, não devem ser tratados efluentes a temperaturas superiores a 50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido em oxigénio e água (Lucas and Peres, 2009);
- A concentração de ferro determina a formação de radicais hidroxilo. Podem ser obtidas maiores remoções da CQO variando concentrações de ferro e fixando outros parâmetros. Apesar disso, a partir de uma determinada concentração, o aumento da dose de ferro adicionada não implica uma maior remoção. Sendo assim há que encontrar razões ótimas a utilizar (Babuponnusami and Muthukumar, 2014);
- A concentração de peróxido desempenha um papel crucial na eficiência global do processo de degradação. Normalmente a percentagem de degradação da matéria orgânica aumenta com o aumento da dose de H₂O₂. No entanto, as dosagens de H₂O₂ devem ser cuidadosamente selecionadas, sendo que um excesso na dosagem de reagente pode fazê-lo reagir com radicais hidroxilo (OH[•]), criando um efeito de

“*scavenger*”, diminuindo a eficiência do processo oxidativo (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

3.2. Processos de Separação por Membranas (PSM)

Desde o início do século XX são utilizados processos de separação por membranas (PSM). Os PSM têm sido usados com sucesso há mais de três décadas em indústrias de alimentos e bebidas, tratando vários substratos e águas residuais. Contudo, foi a partir dos anos 60 com o desenvolvimento de membranas assimétricas, que se deu a implementação desta tecnologia a nível industrial (Azevedo, 2015).

Existem vários tipos de processos de filtração por membranas conduzidos sob pressão: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO). Os PSM 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 (Almeida, 2016). As diferentes características destas tecnologias encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Características dos tipos de processos de separação por membranas (Adaptado de Habert, Borges and Nobrega, 2006).

Tipo de Filtração	Pressão de operação (bar)	Material Retido	Material Permeado
Microfiltração (MF)	0.1 – 1	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa.	Água e sólidos dissolvidos.
Ultrafiltração (UF)	0.5 – 10	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.
Nanofiltração (NF)	1.5 – 40	Moléculas de massa molar média 500 <MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.
Osmose Inversa (OI)	20 – 100	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).

Os processos de separação recorrem a membranas como barreira seletiva que separa duas fases (alimentação e permeado) e restringe, de modo parcial ou total, o transporte de uma ou várias espécies presentes nas fases. Estes sistemas são aplicados com os objetivos

de separar, purificar, fracionar ou concentrar soluções/solutos (Habert, Borges and Nobrega, 2006).

Um conceito muito utilizado na caracterização das membranas associados aos processos de filtração é o MWCO (*Molecular Weight Cut-Off*). O MWCO é um método de caracterização usado na filtração para descrever a distribuição do tamanho dos poros e a capacidade de retenção das membranas. É definido como o menor peso molecular (em Daltons) no qual mais de 90% de um soluto com um peso molecular conhecido é retido pela membrana (Synder Filtration, 2018).

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 associadas aos processos de microfiltração e ultrafiltração, enquanto que a nanofiltração e osmose inversa utilizam membranas não porosas (Habert, Borges and Nobrega, 2006).

O processo de separação por membranas pode operar em escoamento perpendicular ou tangencial à membrana (PEREIRA, 2009), como se observa na Figura 3.2.

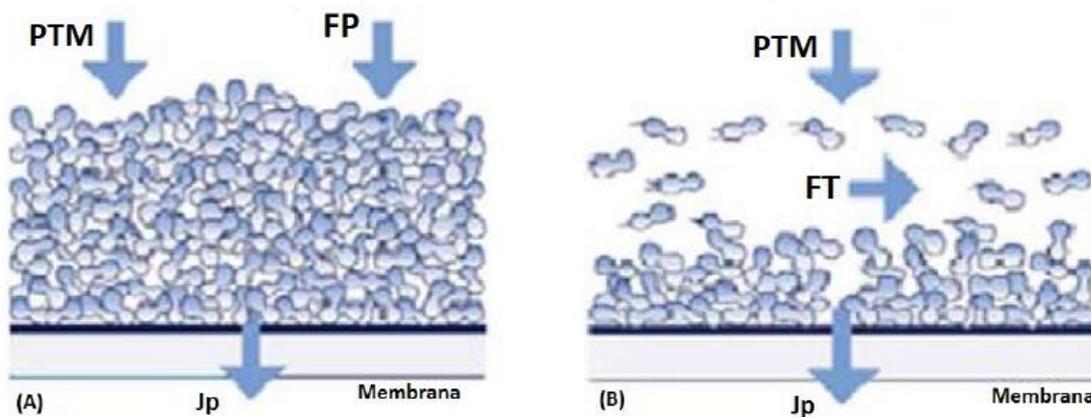


Figura 3.2- Modo de operação da filtração (A) filtração convencional; (B) filtração tangencial. PTM – pressão transmembranar; FP – fluxo perpendicular; FT- fluxo tangencial; J_p – fluxo de permeado (Adaptado de (PEREIRA, 2009)).

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 à membrana, um rotâmetro que permite o controlo do caudal do concentrado (considerado equivalente ao de alimentação) e dois manómetros, um que mede a pressão a que a célula está sujeita (entre 20 e 30 bar) e outro a pressão de saída da membrana, denominada como pressão transmembranar (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 ser recirculado (ciclo fechado) ou não (ciclo aberto). A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática da unidade.

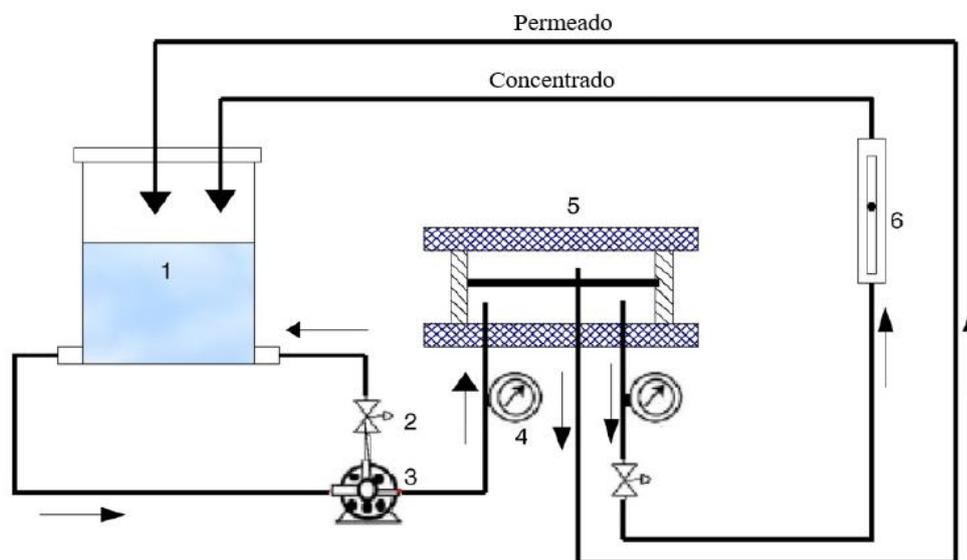


Figura 3.3 - Representação esquemática da unidade de Ultrafiltração: 1 – Reservatório de alimentação; 2- válvula de controlo bypass; 3 – bomba de alimentação; 4 – manómetro; 5- célula com a membrana; 6 – rotâmetro (Adaptado de Gomes *et al.*, 2010).

Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana em relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição (R), designado pela equação (3.10), onde é definida uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_a) e a sua concentração no permeado (C_p) (Gomes *et al.*, 2010).

$$R = 1 - \frac{C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimentação}}} \quad (3.10)$$

Assim, quando $R=0$ a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual à sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade

seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R=1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente (Habert, Borges and Nobrega, 2006).

Para se obter o fluxo do permeado, J_s , utiliza-se a seguinte expressão (3.11):

$$J_s(m/s) = \frac{Q_p}{A_m} \quad (3.11)$$

Em que Q_p é definido como o caudal do permeado em (m^3/s) e A_m a área da membrana (m^2) (Cabral, 2015) .

3.3 Processo de Adsorção por Carvão Ativado

Reconhecendo a urgência e importância em preservar as fontes de água doce, vários processos são projetados para remover poluentes tóxicos das águas residuais antes destas serem descarregadas nos rios, incluindo a adsorção (Sohaimi *et al.*, 2017) filtração por membrana (Dickhout *et al.*, 2017) e métodos de oxidação eletroquímica avançada (Moreira *et al.*, 2017).

Entre estes métodos, a adsorção foi desenvolvida e tem sido bastante aplicada devido a vantagens como a fácil operação, nomeadamente o custo operacional que é comparativamente menor comparado a outros métodos e alta eficiência de remoção (Wong *et al.*, 2018).

A adsorção consiste na adesão de moléculas de um fluido, o adsorvido, a uma superfície sólida, o adsorvente. Os sólidos porosos, como é o caso do carvão ativado (CA), são ótimos adsorventes (Sohaimi *et al.*, 2017).

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto que o uso do carvão ativado granulado (CAG), utilizam-se em colunas de leito fixo (filtros) após o tratamento do efluente na ETAR. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (PUC- Rio, 2006).

No tratamento de efluentes líquidos industriais o carvão ativado é aplicado quando se quer extrair contaminantes nocivos, resistentes aos tratamentos biológicos e físico-químicos, podendo ser usado na fase final dos processos de tratamento em colunas de leito fixo, removendo cor ou componentes específicos (GOLIN, 2007).

Tradicionalmente, os carvões ativados são produzidos a partir de resíduos agrícolas, tais como, cascas de coco, avelãs, caroços de cereja, sementes de damasco, madeira, lenhite, o que mantém os custos de produção a um nível mínimo (Satayeva *et al.*, 2018).

O carvão ativado possui várias propriedades desejáveis que permitem ser usados na adsorção: grande área de superfície e porosidade, bem como a química de superfície que reage com moléculas de grupos funcionais específicos. O CA provou ser eficaz na remoção de vários poluentes de soluções aquosas, incluindo corantes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, metais pesados, poluentes orgânicos (Wong *et al.*, 2018).

Este adsorvente é amplamente utilizado para a remoção de compostos orgânicos, mas menos explorado para a remoção de inorgânicos (GOLIN, 2007).

As técnicas de adsorção têm-se revelado atrativas e de uso simples para a remoção de metais. No entanto, tendo em conta que o tratamento de águas residuais é um setor pouco lucrativo em comparação com outros setores industriais, é preferível reduzir o custo envolvido no seu tratamento, sendo que na última década tem-se estudado o potencial dos resíduos biológicos para produzir adsorventes de baixo custo.

Os investigadores continuam a procurar alternativas de produção de carvão ativado comercial a partir de adsorventes resultantes de materiais residuais, de forma a reduzir o custo do material associado ao processo. Diversos estudos identificaram um enorme potencial na produção de adsorventes a partir de resíduos biológicos, isto é, material residual derivado de organismos vivos ou de origem orgânica e capaz de se decompor sob condições anaeróbicas ou aeróbicas (Wong *et al.*, 2018).

A maioria dos resíduos biológicos estudados são resíduos agrícolas que, geralmente, são deixados para se decompor ou queimados para fertilizar a terra da plantação após a colheita (por exemplo, casca de arroz e talo de milho). Os resíduos biológicos também incluem resíduos de plantas que não são edíveis e que são descartados após o consumo de partes comestíveis, tais como, o bagaço de cana, as cascas de nozes, as cascas de frutas, resíduos de chá (Wong *et al.*, 2018).

Portanto, o carvão ativado derivado de resíduos biológicos é um adsorvente com alto potencial para substituir os CA's comerciais no tratamento de efluentes, devido ao baixo custo de produção.

A quantidade adsorvida no tempo t , q (mg/g), é calculada através da seguinte equação (Sohaimi *et al.*, 2017):

$$q = \frac{V_s(C_0 - C_t)}{m} \Leftrightarrow q = f(m) \quad (3.12)$$

onde C_0 e C_t (mg/L) foram as concentrações inicial e final na solução aquosa; V_s (L) foi o volume da solução experimental e m (g) foi a massa do adsorvente seco utilizado.

4. REVISÃO DO ESTADO DE ARTE

4.1 Processo Fenton

Essas tecnologias, conhecidas como processos de oxidação avançada (POA) ou tecnologias avançadas de oxidação (AOT), têm sido amplamente estudadas para a degradação de diversos tipos de efluentes industriais. Estes processos são particularmente interessantes para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, para os quais os processos biológicos podem não ser aplicáveis a menos que bactérias que são adaptadas para viver em meios tóxicos estejam disponíveis (Gomes de Sousa, 2009).

A produção de poderosos agentes oxidantes, como o radical hidroxilo, é o principal objetivo da maioria dos POA. O radical hidroxilo reage rapidamente e de forma relativamente não seletiva com compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, por adição a ligações insaturadas e anéis aromáticos, ou por transferência de elétrons. No caso de poluentes orgânicos persistentes (resíduos), a descontaminação completa pode exigir a aplicação sequencial de várias tecnologias diferentes de descontaminação, como um pré-tratamento com uma POA fotoquímica, seguido de um tratamento biológico ou eletroquímico (Amilcar Machulek Jr. *et al.*, 2013).

4.2 Adsorção por Carvão Ativado

A poluição da água devido à descarga excessiva de nitratos tornou-se um problema ambiental significativo em todo o mundo. O nitrato é um ião potencialmente perigoso que está naturalmente presente nas águas subterrâneas. Além disso, a infiltração de águas residuais municipais, agrícolas e industriais aumenta a contaminação da água subterrânea por nitrato.

O efeito do nitrato na saúde humana é descrito como toxicidade primária. O excesso de nitrato na água potável pode causar sérios problemas de saúde como a síndrome da cianose infantil (conhecida por "doença azul", uma vez que a pele da criança apresenta uma coloração azulada, geralmente por falta de oxigênio no sangue) devido à meta-hemoglobina e levar à possível formação de nitrosaminas, que podem causar vários tipos de cancro e outras doenças. Para além disso, um nível excessivo de nitrato nas águas subterrâneas pode

levar à eutrofização (proliferação de algas nocivas, hipóxia dos peixes e produção de toxinas).

Quanto aos métodos físico-químicos, a adsorção em carvão ativado e as resinas de permuta iônica foram reconhecidas como as mais efetivas na desnitrificação da água potável.

No entanto, os carvões ativados comerciais e as resinas sintéticas são dispendiosos e, como tal, tem-se investido na procura de outros materiais adsorventes, tais como, os resíduos agrícolas (cascas de coco, avelãs, caroços de cereja ou sementes de damasco). Contudo, a literatura sobre a adsorção de nitratos pelos CAs desenvolvidos a partir de resíduos agrícolas é bastante pobre e apenas poucos estudos relataram a adsorção de nitratos da água usando esses CA's (Satayeva *et al.*, 2018).

Os CA's provaram ser eficazes na remoção de vários poluentes de soluções aquosas, incluindo corantes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, metais pesados, poluentes orgânicos.

Apesar dos enormes benefícios económicos resultantes da indústria do óleo de palma, o tratamento do efluente de óleo de palma (POME) continua a ser um desafio. O POME é um subproduto do processamento do cacho de frutas vazias (EFB), portanto contém uma elevada carência química de oxigénio (CQO) e carência bioquímica de oxigénio (CBO).

Assim, a adsorção é frequentemente usada no tratamento de POME antes da descarga, de forma a cumprir os requisitos de descarga de águas residuais.

A remoção de contaminantes das águas residuais é vital para garantir a disponibilidade de água potável. O carvão ativado derivado de resíduos biológicos é um adsorvente com alto potencial para substituir os CA's comerciais no tratamento de efluentes, devido ao baixo custo de produção (Wong *et al.*, 2018).

4.3 Processos de Separação por Membranas

Dadas as grandes vantagens da aplicação de PSM, as membranas são atualmente utilizadas em grande escala para a produção de água potável a partir da água do mar (dessalinização), para tratar efluentes industriais e recuperar componentes valiosos, para se concentrar, purificar, ou fracionar soluções macromoleculares na indústria alimentar (Azevedo, 2015).

De acordo com Chao *et al.*, 2018, as vantagens das membranas são a não adição de químicos, uma alta remoção da CQO, baixo consumo de energia e o facto dos módulos das

membranas de ultrafiltração utilizarem instalações compactas, ou seja, de fácil instalação. A ultrafiltração está a tornar-se numa tecnologia mais proeminente no tratamento de vários tipos de águas residuais, nomeadamente em águas residuais oleosas (Chao *et al.*, 2018). Águas residuais oleosas, e águas com emulsões oleosas são grandes poluentes do ambiente, e a UF é muito importante no tratamento destas, permitindo a sua reutilização (Salahi *et al.*, 2010).

As aplicações da UF estendem-se nas áreas de da indústria alimentar, farmacêutica e biotecnologia. Como exemplo na indústria alimentar, nomeadamente na indústria de laticínio utiliza-se a ultrafiltração para retirar concentrados de proteína, que têm alto valor nutricional, funcional e tecnológico, do soro de leite (PEREIRA, 2009).

É comum usar-se a diafiltração (DF) em conjunto com a ultrafiltração, para aumentar a pureza dos produtos, especialmente quando se pretende obter uma solução “pura” de um determinado tipo de produto. Portanto, o objetivo é reter o produto puro, e deixar passar o que não tem interesse (em vez de deixar passar a solução limpa, e reter as impurezas) (PEREIRA, 2009).

Como já foi referido, a tecnologia de membrana é uma tecnologia emergente no campo do tratamento de Produced Water (PW). A PW é uma emulsão de óleo-em-água, em que a fase oleosa está dispersa na fase aquosa, estabilizada por surfactantes. As membranas podem remover as gotículas de óleo mais pequenas (<10 µm) e mais estáveis da PW (Dickhout *et al.*, 2017).

No entanto, todas as membranas sofrem de incrustação ou *fouling* (designação em inglês), fenómeno que 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. Isto leva a um menor fluxo e, desta forma, aumentam os custos operacionais. A maioria das membranas pode ser limpa, mas este processo geralmente requer produtos químicos extras ou gastos de energia, bem como o tempo de inatividade da instalação do tratamento. A redução da incrustação da membrana e a melhoria da eficiência da sua operação podem, assim, levar a uma diminuição nos custos operacionais e a um aumento na aplicação da tecnologia de membranas para o tratamento de PW (Dickhout *et al.*, 2017).

Efetuar observações diretas sobre o comportamento de gotículas de óleo durante o processo de filtração por membrana é difícil, tendo em conta que as membranas geralmente

não são transparentes, impossibilitando a observação através de um microscópio de luz. Desta forma, os processos experimentais relativos à incrustação da membrana dependem de parâmetros de medição como o declínio do fluxo do permeado, a qualidade do permeado e a pressão transmembranar.

5. REAGENTES, MATERIAIS E EFLUENTE UTILIZADOS

5.1 Reagentes e Materiais

Os principais reagentes químicos e materiais utilizados na execução experimental, a sua origem, as principais características e o número de registo no Chemical Abstracts Services (CAS) relativos à aplicação dos processos de Fenton-UV, Carvão Ativado Granulado (CAG) e Membranas Poliméricas encontram-se representados nas Tabela 5.1,

Tabela 5.2 e Tabela 5.3, respetivamente.

5.1.1 Processo Fenton-UV

Tabela 5.1-Lista dos principais reagentes químicos utilizados no processo Fenton-UV (CUF Químicos Industriais, 2014); (CUF Químicos Industriais, 2008); (QuimiTécnica, 2012); (QuimiTécnica, 2013).

Nome (Fórmula química)	Características	CAS	Fornecedor
Tricloreto de Ferro (FeCl_3)	Pureza: 35-45 %	7705-08-0	Quimitécnica - Comércio e Indústria Química SA
Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)	Pureza: 35-50 %	7722-84-1	Quimitécnica - Comércio e Indústria Química SA
Ácido clorídrico (HCl)	Pureza: 32%	7647-01-0	CUF – Químicos Industriais, SA
Hidróxido de sódio (NaOH)	Pureza: 30%	1310-73-2	CUF – Químicos Industriais, SA

5.1.2 Carvão Ativado Granulado

Tabela 5.2-Características do Carvão Ativado Granulado (DESOTEC ACTIVATED CARBON, 2009).

ORGANOSORB 10 é um carvão ativado especialmente desenvolvido para a purificação de águas residuais (ampla área de aplicações). A sua alta capacidade de adsorção permite uma boa eficiência na eliminação dos compostos orgânicos. Carvão do tipo granular betuminoso.

CAS: 7440-44-0
Fornecedor: DESOTEC, Bélgica

Tabela 5.2- Características do Carvão Ativado Granulado (DESOTEC ACTIVATED CARBON, 2009) (continuação).

Parâmetros	Qualidade	Valores Típicos
Superfície total (m ² /g)	min 950	1020
Número de iodo (mg/g)	min 950	1010
Teor de água (%)	min 190	210
pH	7-9	8,5
Dureza	min 90	96
Densidade	470 ± 30	
	8*30 (2,36–0,6 mm)	
Tamanho de partícula	12*40 (1,7–0,425 mm)	-
	20*50 (0,3 – 0,85 mm)	

5.1.3 Membranas Poliméricas

Na realização deste trabalho experimental no equipamento de Ultrafiltração utilizou-se uma membrana polimérica, correspondentes ao módulo NADIR® UP005 provenientes da empresa MICRODYN-NADIR. As principais propriedades das membranas estão resumidas na Tabela 5.3. A escolha desta membrana deve -se essencialmente ao facto de apresentar elevada resistência química a soluções ácidas e alcalinas.

Tabela 5.3-Principais características da membrana de UF (MICRODYN-NADIR GmbH, 2018).

Área da membrana (cm ²)	140
Espessura (µm)	210-250
Permeabilidade (LMH/bar)	≥10.0
Tolerância ao Cloro (ppm)	200 @ pH ≥10,5
Gama de pH	0.0-14.0
Material de fabrico	Polietersulfona (PES)

Material de apoio	Polipropileno
Temperatura de operação máxima (°C)	50
MWCO (kDa)	5

5.2 Procedimentos Experimentais

Nesta secção serão abordados todos os procedimentos usados neste trabalho, referentes ao processo de Fenton-UV, ao processo de filtração utilizado, a UF, assim como ao processo de adsorção com CAG.

5.3 Técnicas Analíticas

5.3.1 Carência química de oxigénio – CQO

▪ Determinação da CQO no Departamento de Engenharia Química

A carência química de oxigénio traduz a quantidade de matéria orgânica, presente num efluente, que pode ser oxidada. Para este procedimento é necessário preparar uma solução ácida de sulfato de prata (Ag_2SO_4) e uma solução de digestão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), que se encontra descrito no Anexo A.

A aplicação do método faz-se por adição de 1,2 mL de solução de digestão, 2,8 mL de solução ácida e 1 mL de amostra (efluente a analisar) em tubos da CQO que posteriormente são colocados num Termo-reator, previamente aquecido, onde ficam durante 2 horas a 150°C. De seguida, são retirados para um suporte e arrefecidos, ao escuro, devido à sua fotossensibilidade. Após uma hora, verifica-se se os tubos já estão frios e medem-se as absorvâncias num comprimento de onda de 605 nm, num fotómetro (*Photolab S6 WTW*).

Para converter as absorvâncias lidas em valores de CQO é previamente feita uma reta de calibração com base nas diferenças das concentrações de hidrogenoftalato de potássio (KHP), que corresponde a diferentes valores de CQO em $\text{mg O}_2/\text{L}$. A reta de calibração utilizada para as medições da CQO neste trabalho pode ser consultada no Anexo A.

▪ Determinação da CQO na Empresa

A sua determinação é feita através de kits preparados com uma amostra de água oxidada, uma solução sulfúrica de dicromato de potássio e sulfato de prata como catalisador. Os cloretos são mascarados com sulfato de mercúrio. A concentração de iões de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) não consumidos são então determinados fotometricamente.

Procedimento:

1. Após a recolha do efluente, este deve ser analisado no menor espaço de tempo possível, de modo a impedir a degradação da amostra. Caso não seja possível fazer a sua análise de imediato, o efluente deve ser preservado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) para que a leitura da CQO corresponda a uma leitura real. Portanto, para a sua preservação adicionam-se 2 mL de H_2SO_4 para cada L de efluente (A. D. Patwardhan, 2008). Esta adição é feita na hotte do laboratório com a ventilação ligada. O uso de equipamento de segurança é indispensável, nomeadamente luvas resistentes à corrosão do ácido, bata, óculos e máscara.
2. Antes de iniciar a análise laboratorial liga-se o termo-reactor (*Thermoreaktor CR2010 WTW*), Figura 5.2, bem como o fotómetro (*MERCK SQ 118*), Figura 5.1.



Figura 5.1-Fotómetro MERCK SQ 118.

3. Posteriormente, fazem-se as diluições necessárias do efluente em balões volumétricos.
4. Com a ajuda de uma pipeta graduada, retiram-se 2 mL de efluente de cada amostra que são adicionados ao respetivo balão volumétrico, devidamente identificado. De forma a não influenciar os resultados, inicia-se a recolha a partir da amostra de efluente com menor concentração até à mais concentrada, ou seja, a partir do efluente obtido na última etapa de

tratamento até à primeira etapa. Para cada uma destas recolhas é necessário limpar a pipeta com o devido efluente a recolher.

5. De seguida, adiciona-se água destilada a cada balão até perfazer o volume total.
6. Retiram-se 3 mL da solução preparada de cada balão e são adicionados aos vials, previamente preparados com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e sulfato de prata (Ag_2SO_4), como catalisador da reação.
7. Agitam-se todos os balões para obter uma solução homogénea.
8. Para além dos vials correspondentes ao efluente de cada etapa, utiliza-se outro com 3 mL de água destilada adicionados, denominado por branco da amostra. O branco da amostra tem uma matriz igual à da amostra, excluindo as substâncias que se pretendem analisar. O seu propósito é o de verificar a existência de interferências no procedimento analítico.
9. Agitam-se vigorosamente os vials, sempre com luvas de proteção devido ao aumento de temperatura instantâneo provocado pela reação.
10. Durante 2h e a uma temperatura constante de $148^\circ C$, os vials são colocados num termo-reactor.



Figura 5.2-Termo-reactor CR 2010.

11. Decorridas as 2h, desliga-se o Termo-reactor e colocam-se os vials num suporte próprio. Esperam-se 10 minutos pelo seu arrefecimento e seguidamente agitam-se. Os tubos de ensaio são colocados novamente no suporte por mais 20 minutos até arrefecerem totalmente.

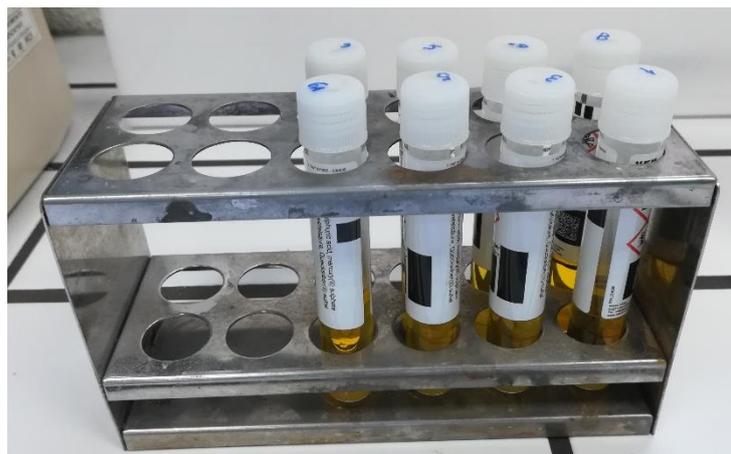


Figura 5.3-Vials no suporte metálico.

12. De seguida, procede-se à medição da concentração da CQO no fotómetro, iniciando-se a medição com o branco da amostra.
13. Após a sua leitura no fotómetro, o valor obtido tem de ser multiplicado pelo fator de diluição utilizado.

5.3.2 Biodegradabilidade

A biodegradabilidade relaciona-se com a CBO_5 e a CQO através da seguinte equação:

$$Biodegradabilidade = \frac{CBO_5}{CQO} \quad (5.1)$$

Se o valor da biodegradabilidade tender para zero indica que o tratamento biológico é difícil, por outro lado se tender para 1, este pode ser tratado biologicamente (Martins, 2015). Através de análises realizadas pela MAHLE, provou-se que o efluente em estudo apresenta uma taxa de biodegradabilidade muito baixa.

5.3.3 pH

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

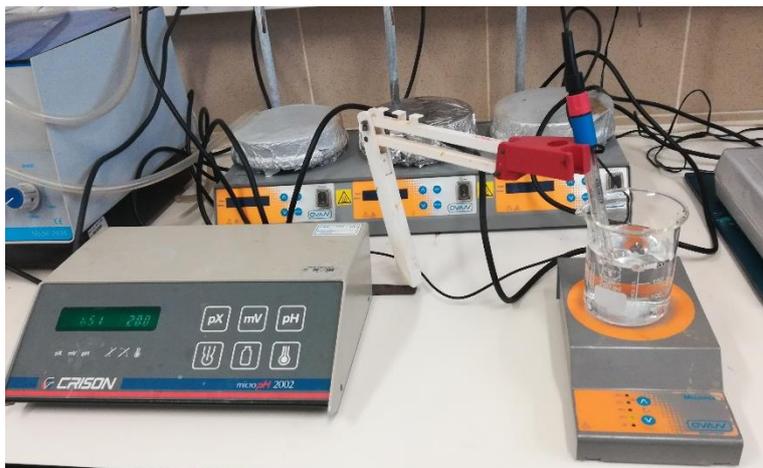


Figura 5.4-Medidor automático de pH.

6. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Receita Original (7 etapas)

No ano de 2011 implementou-se pela primeira vez o sistema do Fenton-UV na empresa, denominando-se a primeira “receita” do sistema de Oxidação-UV como a **Receita Original**, onde constam as quantidades de peróxido de hidrogénio, H_2O_2 (L/m^3), a quantidade do catalisador, tricloreto de ferro, $FeCl_3$ (L/m^3), a densidade energética das lâmpadas (kWh/m^3), as temperaturas máximas e mínimas ($^{\circ}C$) a que o sistema opera, como também o pH que se mantém durante o tratamento.

Este tratamento realiza-se durante 7 etapas e na tabela abaixo (se inserem os reagentes ou quando as lâmpadas encontram-se desligadas).

Tabela 6.1) é descrito o que ocorre em cada uma delas. O “S” indica que os reagentes (HCl , $NaOH$, H_2O_2 e $FeCl_3$) são inseridos nas etapas assinaladas, no caso das lâmpadas UV é quando estas são ligadas; quando consta a letra “N” significa que não se inserem os reagentes ou quando as lâmpadas encontram-se desligadas.

Tabela 6.1- Descrição das etapas de tratamento da Receita Original.

Receita Original (7 etapas)					
Etapas	HCl	NaOH	H_2O_2	$FeCl_3$	Lâmpadas UV
1	S	S	N	N	N
2	S	S	S	S	S
3	S	S	S	N	S
4	S	S	S	N	S
5	S	S	S	N	S
6	S	S	S	N	S
7	S	S	N	N	S

Na **etapa 1** é feito o ajuste do pH do efluente, com a adição de um ácido e uma base, o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, respetivamente. Este ajuste é indispensável, uma vez que para que as reações ocorram da forma desejada, o pH do efluente tem de se encontrar entre 2-3 (Ebrahiem, Al-Maghrabi and Mobarki, 2017).

Na **etapa 2** ocorre a adição do catalisador da reação, o tricloreto de ferro, como também é iniciada a adição do peróxido de hidrogénio. A adição do catalisador é feita de

uma só vez, enquanto que o H_2O_2 é adicionado gradualmente durante as etapas, desde a segunda até à penúltima etapa do tratamento.

A partir da **etapa 3** inicia-se a reação de oxidação até à etapa 6. A **etapa final** tem como objetivo consumir o peróxido residual. Quanto à intensidade das lâmpadas UV, esta é constante durante as etapas. A partir de cálculos realizados, sabe-se que a intensidade é de $4kW/m^3$, ou seja, para $6 m^3$ de efluente são gastos 24 kW (sendo que o sistema dispõe de 2 lâmpadas, cada uma com uma energia de 12 kWh).

6.1.1 Características do tratamento da Receita Original

O tanque de tratamento do efluente está dimensionado para tratar aproximadamente $7 m^3$ de efluente, no entanto o sistema está programado para atingir um limite máximo de 85% da capacidade total do tanque, ou seja, são tratados $6 m^3$ de efluente. Com as quantidades de H_2O_2 gradualmente injetadas ao longo das etapas de tratamento e de $FeCl_3$, os $6 m^3$ de efluente eram tratados em 41 horas e 25 minutos. A eficiência obtida na remoção da carência química de oxigénio era bastante elevada, sensivelmente de 96%, como se observa na Tabela 6.2, o que significa que ocorria uma elevada remoção da carga orgânica do efluente. A quantidade de catalisador adicionada é de 1L por m^3 de efluente tratado, o que corresponde a 6L.

Dado que o VLD do efluente após o seu tratamento é de $700 mg O_2/L$, isto é, o valor à saída da indústria tem de cumprir os $700 mg O_2/L$, constatou-se que os valores da CQO obtidos no final do tratamento eram demasiado baixos, por volta dos $200 mg O_2/L$. Para além do valor da CQO se encontrar tão abaixo do VLD, era gasta uma grande quantidade de peróxido de hidrogénio, aproximadamente 900 L. O tratamento do efluente ocorria naturalmente em condições ácidas, com um pH de 2,1.

Tabela 6.2- Eficiência de remoção da CQO, da Receita Original da MAHLE.

Etapas	Teste 1 CQO (mg O_2/L)	Teste 2 CQO (mg O_2/L)
Primeira Etapa	4700	5100
Etapa Final	180	230
η de remoção (%)	96,2 %	95,5 %
$\bar{\eta}$ (%)	95,9 %	

6.2 Receita Atual (6 etapas)

O tratamento atualmente implementado na MAHLE, que é utilizado desde 2015, diferencia-se do tratamento original, nomeadamente na quantidade injetada de H_2O_2 , que se encontra bastante abaixo da quantidade inicial, cerca de 470 L; quanto ao pH, este foi ajustado para 2,3. A quantidade de efluente tratado é exatamente a mesma, 6 m^3 , no entanto com esta receita o efluente é tratado em 6 etapas e num período de tempo bastante inferior, cerca de metade do tempo usado na receita original, 24h e 25 min.

Na tabela seguinte, Tabela 6.3, é explicado o que ocorre em cada etapa do tratamento, na mesma sequência do raciocínio da Tabela 6.1.

Tabela 6.3- Descrição das etapas de tratamento da Receita Atual.

Receita Atual (6 etapas)					
Etapas	HCl	NaOH	H_2O_2	$FeCl_3$	Lâmpadas UV
1	S	S	N	N	N
2	S	S	S	S	S
3	S	S	S	N	S
4	S	S	S	N	S
5	S	S	S	N	S
6	S	S	N	N	S

As **etapas 1 e 2** da Receita Atual são descritas no ponto 6.1. Receita Original (7 etapas) uma vez que são iguais às da Receita Original.

A partir da **etapa 3** inicia-se a reação de oxidação até à etapa 5. A **etapa final** tem como objetivo consumir o peróxido residual. Quanto à intensidade das lâmpadas UV, esta distribui-se de igual forma em todas as receitas que serão apresentadas.

Para estudar o tratamento aplicado fez-se vários testes com o objetivo de analisar o tratamento do efluente ao longo das 6 etapas, nomeadamente a análise da CQO. Após a recolha das amostras de efluente no fim de cada etapa de tratamento, analisou-se o comportamento da CQO, como também da quantidade injetada de H_2O_2 ao longo do tratamento. Neste tratamento foi adicionado a mesma quantidade de catalisador, $FeCl_3$, 1 L/m^3 de efluente. Na Figura 6.1 apresentam-se os resultados obtidos neste tratamento.

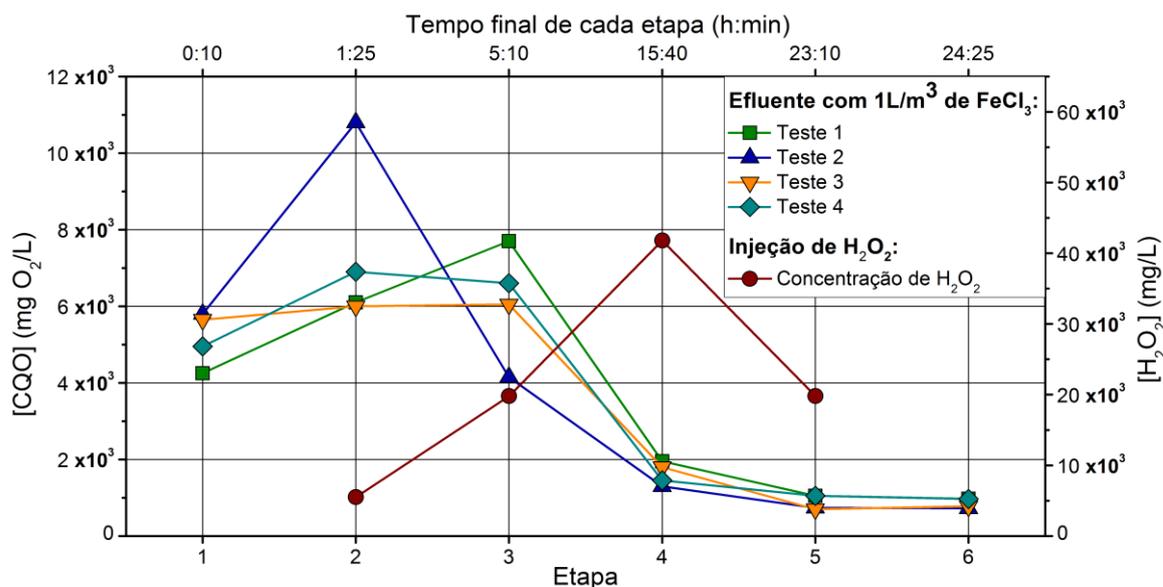


Figura 6.1- Análise de 4 testes realizados com a receita atualmente implementada, como também a quantidade de H₂O₂ injetada ao longo do tempo de tratamento.

Na etapa 2 do tratamento verifica-se que ocorre um aumento significativo na concentração da CQO, o que pode ser justificado pelo facto de se iniciar a reação de oxidação do H₂O₂ com o FeCl₃. A injeção de H₂O₂ aumenta claramente durante a etapa 4, o que promove deste modo uma grande redução da carência química de oxigénio.

A partir da Figura 6.1 vê-se também que o tempo de tratamento varia de etapa para etapa, sendo a etapa 4 a que apresenta maior tempo de duração. A partir de cálculos conclui-se que o caudal (L/h) de H₂O₂ injetado não é mais elevado na etapa 4, mas sim nas etapas 2 e 3, uma vez que juntas ocorrem num curto período de tempo (6h25) comparativamente à duração da etapa 4 (10h30). Isto é, injeta-se maior volume de peróxido de hidrogénio por hora.

Ainda com esta receita foram medidas as concentrações de H₂O₂ durante as 6 etapas e em vários pontos, para tal retiraram-se várias amostras em 4 pontos de recolha distintos: Ponto A- Tanque de Mistura do efluente; Ponto B- Entrada do efluente na primeira lâmpada UV; Ponto C- Entrada do efluente na segunda lâmpada UV e por fim Ponto D- Efluente à saída da 2^a lâmpada. Durante o tratamento, o efluente vai recirculando entre as lâmpadas. Os resultados das amostras recolhidas apresentam-se na Figura 6.2. Esta medição foi realizada através de testes rápidos dentro da gama de 0-100 mg H₂O₂/L (Merck KGaA Germany, 2016), sendo que o seu procedimento pode ser consultado no Anexo B – **Descrição da medição do H₂O₂ através de testes rápidos.**

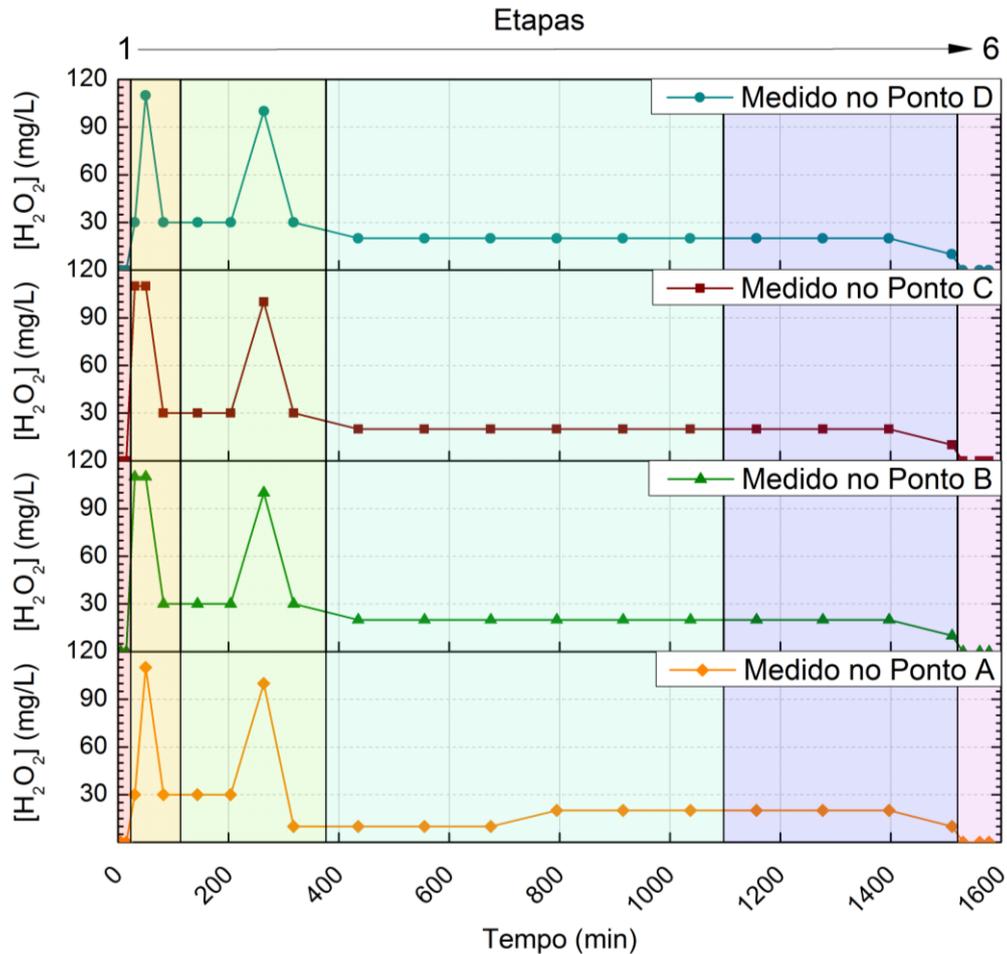


Figura 6.2- Análise da concentração do H_2O_2 ao longo das 6 etapas de tratamento do efluente.

Na Figura 6.2 encontram-se expostos os resultados e verifica-se que os picos da concentração de H_2O_2 ocorrem nas etapas 2 e 3, sendo a etapa 2 onde se inicia a sua adição.

Enquanto que na Figura 6.1 se apresenta a injeção total de H_2O_2 em cada etapa, através do gráfico da Figura 6.2 podemos comparar como é que a sua concentração se distribui ao longo de cada uma, como também no decorrer de todo o processo.

Seria de esperar que a etapa 4 apresentasse uma maior concentração de H_2O_2 , dado que é nesta etapa que se adiciona uma maior quantidade do reagente. No entanto, esta quantidade é distribuída de uma forma mais gradual, sendo a etapa com maior duração. Assim, uma vez que os caudais de H_2O_2 injetado são maiores nas etapas 2 e 3, os picos de concentração do reagente são verificados nas mesmas.

A concentração de H_2O_2 medida na última etapa do tratamento é sempre 0 mg/L, portanto conclui-se que o objetivo desta etapa final é cumprido, ou seja, o peróxido de hidrogénio residual é totalmente consumido.

6.3. Receita atual com uma quantidade diferente de FeCl_3 (6 etapas)

Nestes testes foi aplicada a receita atual com a única diferença que se utilizou uma quantidade de FeCl_3 distinta, neste caso de $0,5 \text{ L/m}^3$. O objetivo deste teste é analisar o comportamento do tratamento do efluente com menor quantidade de catalisador. Na Figura 6.3 vê-se que o comportamento do tratamento do efluente com metade do catalisador é bastante semelhante ao da receita anterior, contudo a eficiência de remoção da CQO mostra-se um pouco inferior.

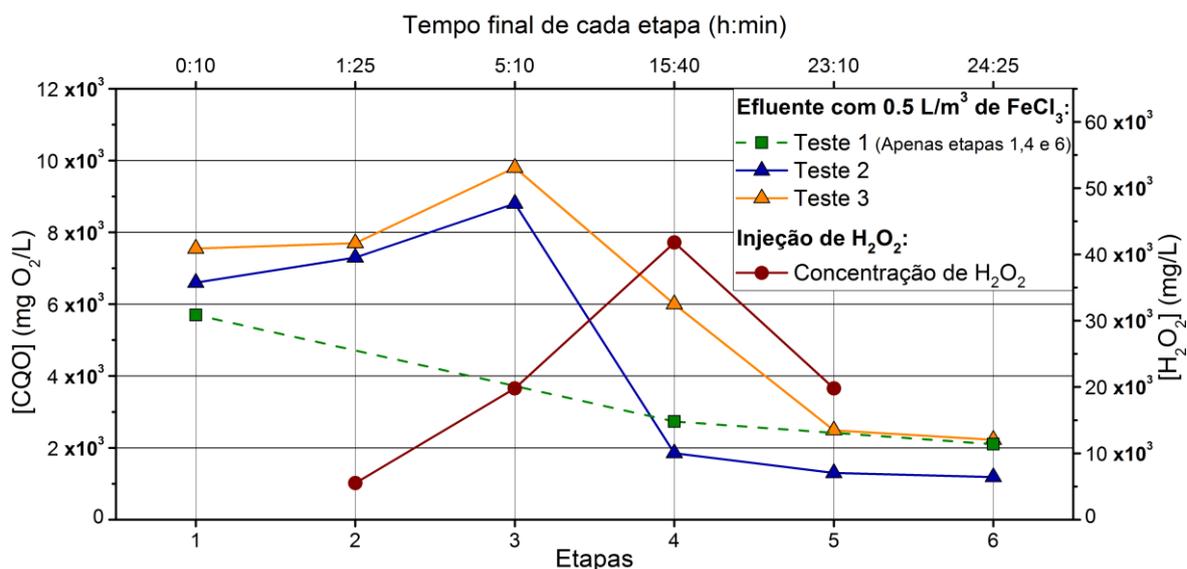


Figura 6.3-Análise de 3 testes realizados com $0,5 \text{ L/m}^3$ de FeCl_3 como também a quantidade de H_2O_2 injetada ao longo do tempo de tratamento.

Na Figura 6.4 pode-se verificar que a eficiência do tratamento com $\text{FeCl}_3 = 0,5 \text{ L/m}^3$ apresenta uma menor eficiência comparativamente ao tratamento com $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ L/m}^3$, aproximadamente 10%.

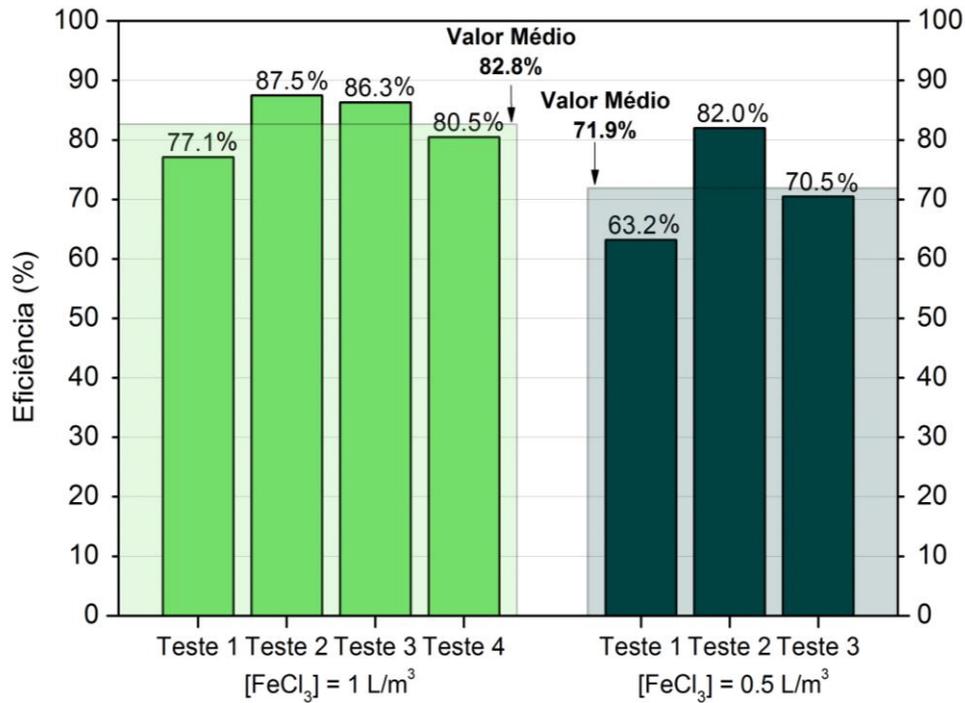


Figura 6.4- Eficiências de remoção da CQO conforme as quantidades de $FeCl_3$.

6.4. Receita atual (4 etapas)

Tendo em conta que se pretendia estudar a razão pela qual o tratamento atualmente aplicado na empresa se realiza em 6 etapas, decidiu-se aplicar uma nova receita com apenas 4 etapas. No entanto, as quantidades dos reagentes (H_2O_2 e $FeCl_3$), assim como a energia disponibilizada pelas lâmpadas foram exatamente as mesmas da Receita Atual, o que implica que o tratamento em si demore o mesmo período de tempo, as 24h e 25min. Na Tabela 6.4 é descrito o que ocorre em cada etapa do tratamento, na mesma sequência do raciocínio das tabelas anteriores, Tabela 6.1 e Tabela 6.3.

Tabela 6.4- Descrição das etapas de tratamento da Receita Nova.

Receita Nova (4 etapas)					
Etapas	HCl	NaOH	H_2O_2	$FeCl_3$	Lâmpadas UV
1	S	S	N	N	N
2	S	S	S	S	S
3	S	S	S	N	S
4	S	S	N	N	S

As **etapas 1 e 2** da Receita Nova são descritas no ponto 6.1. Receita Original (7 etapas), uma vez que são iguais às das receitas anteriores.

No entanto, a reação de oxidação ocorre apenas numa etapa, na **etapa 3**, implicando desta forma a introdução de grande parte de H_2O_2 nesta fase. A **etapa final** tem como objetivo consumir o peróxido residual.

Nos primeiros testes realizados apenas foram recolhidas amostras no início e fim do tratamento, onde foi medida a CQO e calculado a eficiência de cada um dos testes que se encontram representados na Figura 6.5. Em ambos os testes obteve-se uma eficiência de remoção da carga orgânica bastante elevada, em média de 86,5%.

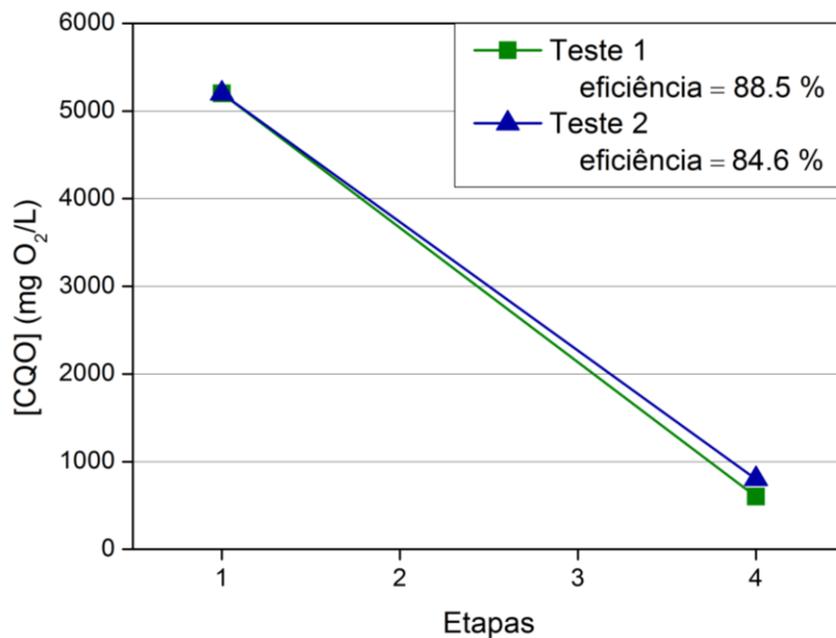


Figura 6.5- Representação da CQO inicial e final do tratamento e a eficiência correspondente a cada teste.

Na análise seguinte realizaram-se 3 testes, onde foi feita uma análise mais detalhada da CQO, uma vez que foram recolhidas várias amostras em diferentes pontos do tratamento. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 6.6.

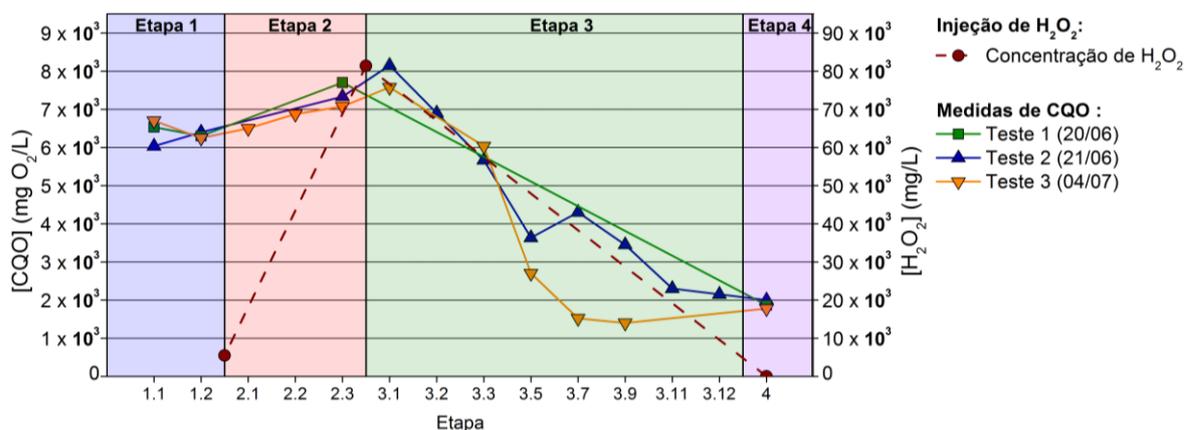


Figura 6.6- Análise da CQO ao longo de vários pontos do tratamento.

É novamente verificado que a CQO aumenta significativamente durante a etapa 2, dado que se inicia a reação de oxidação, isto é, são inseridos o H₂O₂ e o FeCl₃. Nessa etapa não ocorre qualquer degradação da matéria orgânica, uma vez que ainda não houve tempo para ocorrer a oxidação da mesma, pois é apenas a etapa de pré-oxidação. Como já foi referido anteriormente, é na etapa 3 deste processo de 4 passos, que se adiciona grande parte do peróxido de hidrogénio e onde ocorre maior remoção da CQO, dado que é a única etapa de oxidação com duração de 21 horas e 45 minutos.

A concentração de H₂O₂ apenas foi medida nos testes 2 e 3, como se observa na Figura 6.7. Relativamente ao teste 3, verificou-se novamente um maior aumento da sua concentração nas etapas 2 e 3, todavia no teste 2 não ocorreram estes picos de concentração, o que se pode dever a algum erro de leitura associado.

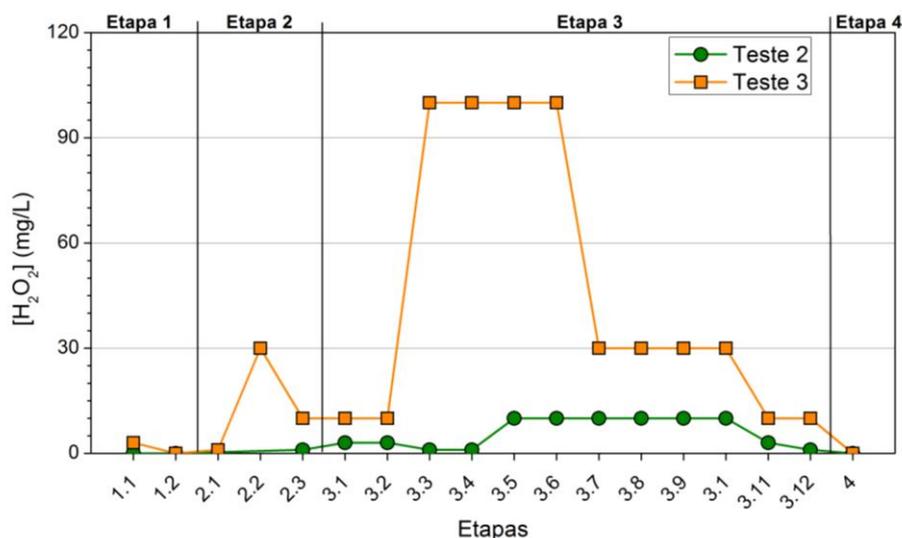


Figura 6.7- Análise ao longo das 4 etapas de tratamento do efluente.

6.5. Influência da precipitação das lamas de ferro na medição da CQO

De forma a analisar se os compostos de ferro influenciam na análise da CQO foi feita a precipitação dos compostos de ferro nas últimas etapas do tratamento. Para tal, foi adicionado hidróxido de sódio ao efluente, de forma a obter um pH entre 6,5-7,5, permitindo assim a precipitação do ferro sob a forma de hidróxido de ferro (Pintor, 2010). Deste modo, geraram-se lamas de ferro no efluente. Para a medição das amostras com precipitação das lamas de ferro é recolhido o sobrenadante da amostra de efluente com a ajuda de uma pipeta.

No caso da Receita Atual a sua precipitação foi realizada na etapa 6 e na Receita Nova na etapa 4. Uma vez que na etapa 2 verificava-se um aumento significativo na CQO, decidiu-se experimentar também se acontecia a precipitação nesta fase. Contudo, não foi possível verificar qualquer reação do NaOH com o efluente.

Nas figuras e tabelas que se seguem, são apresentados os valores da CQO inicial e final do efluente, assim como da CQO do efluente precipitado e a eficiência de cada processo. A Figura 6.8 e a Tabela 6.5- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 6 etapas. Tabela 6.5 correspondem ao tratamento do efluente com a Receita Atual com 6 etapas e a Figura 6.9 e a

Tabela 6.6 dizem respeito à Receita Atual com 4 etapas.

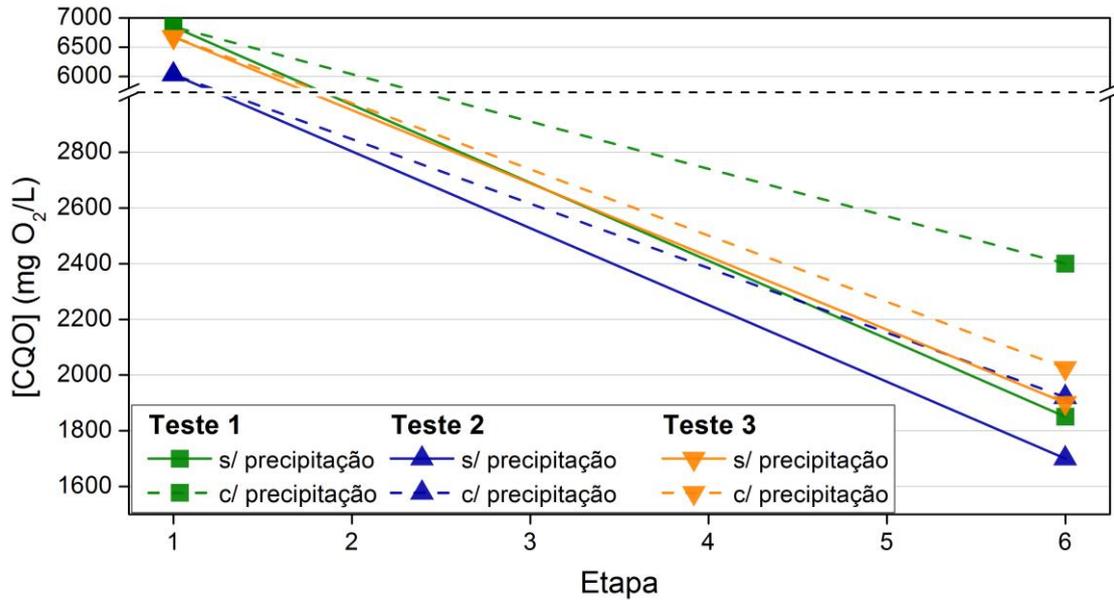


Figura 6.8- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 6 etapas.

Como se observa na Figura 6.8 em nenhum dos testes compensou realizar a precipitação do ferro, uma vez que as eficiências de remoção da CQO diminuíram. Na Tabela 6.5 é comprovada a sua diminuição.

Tabela 6.5- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 6 etapas.

	Receita Atual (6 etapas)		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3
CQO _i	6850	6033	6675
CQO _f	1850	1700	1900
CQO _p	2400	1920	2025
η ₁ de remoção (%)	73,0%	71,8%	71,5%
η ₂ de remoção (%)	65,0%	68,2%	69,7%

Notas:

CQO_p - com precipitação de lamas

η₁ - eficiência de remoção da CQO sem precipitação das lamas de ferro

η₂ - eficiência de remoção da CQO com precipitação das lamas de ferro

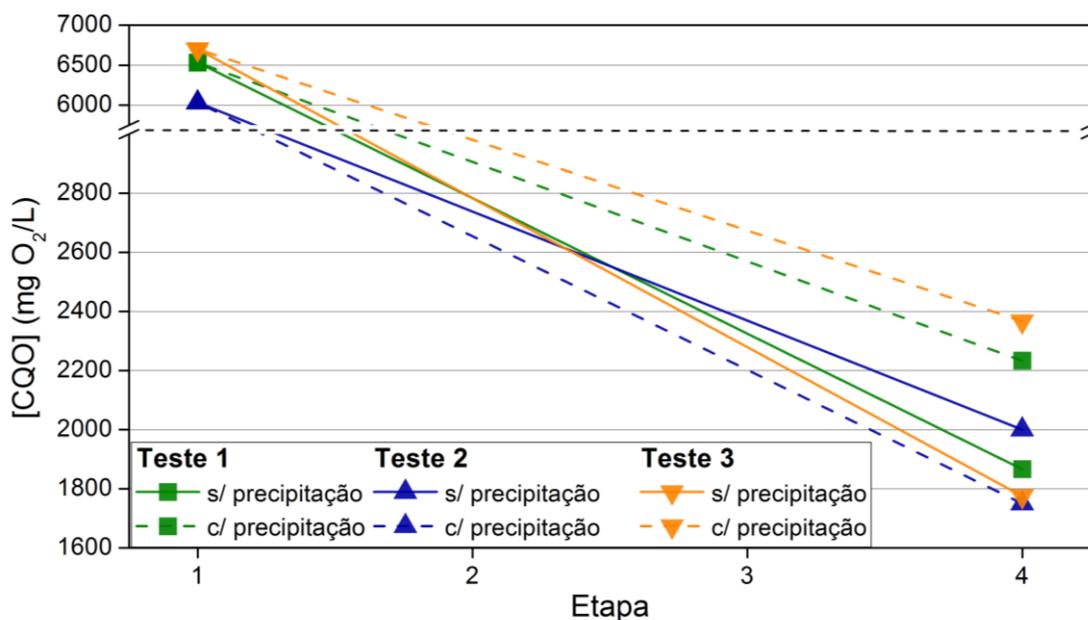


Figura 6.9- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 4 etapas.

Através da análise do gráfico apresentado na Figura 6.9, verifica-se que apenas no teste 2 é melhorada a eficiência de remoção da CQO. Na

Tabela 6.6. é comprovada a diminuição da eficiência do tratamento, com exceção do teste 2.

Tabela 6.6- Análise da influência da precipitação do ferro na eficiência de remoção da CQO da Receita Atual com 4 etapas.

	Receita Nova (4 etapas)		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3
CQO _i	6533	6033	6700
CQO _f	1866	2000	1775
CQO _p	2233	1750	2367
η ₁ de remoção (%)	71,4%	66,8%	73,5%
η ₂ de remoção (%)	65,8%	71,0%	64,7%

Notas:

CQO_p - com precipitação de lamas

η₁ - eficiência de remoção da CQO sem precipitação das lamas de ferro

η₂ - eficiência de remoção da CQO com precipitação das lamas de ferro

Nas figuras Figura 6.10 e Figura 6.11 são representadas as eficiências de remoção da CQO, da Receita Atual (6 passos) e da Receita Nova (4 passos), com e sem precipitação do ferro.

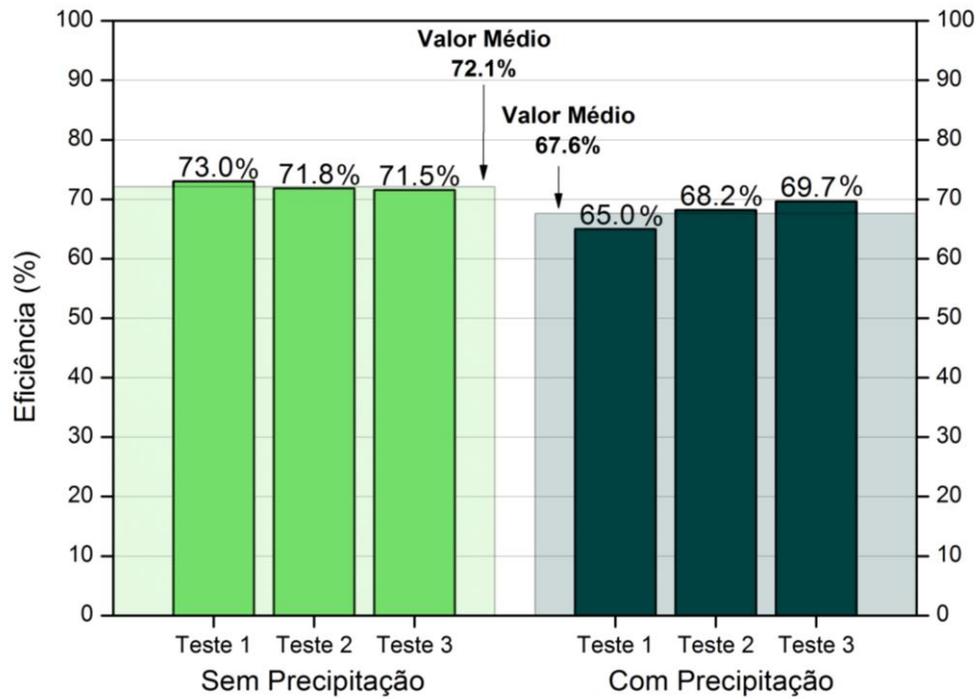


Figura 6.10- Comparação das eficiências de remoção obtidas com e sem precipitação de ferro (6 etapas).

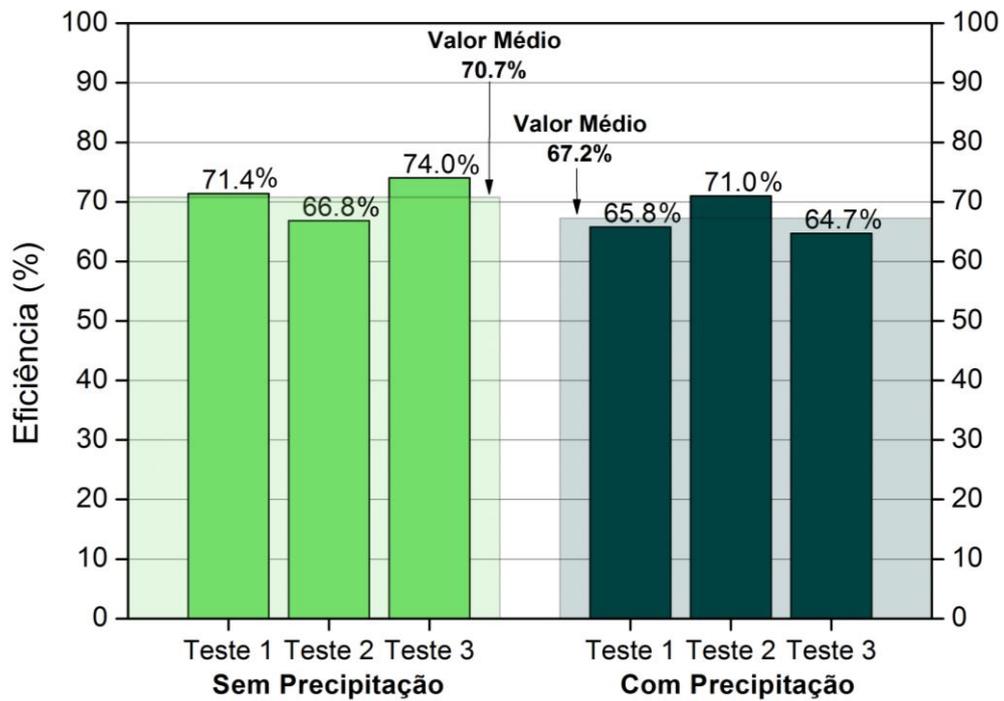


Figura 6.11- Comparação das eficiências de remoção obtidas com e sem precipitação de ferro (4 etapas).

6.6. Aplicação do método de Carvão Ativado

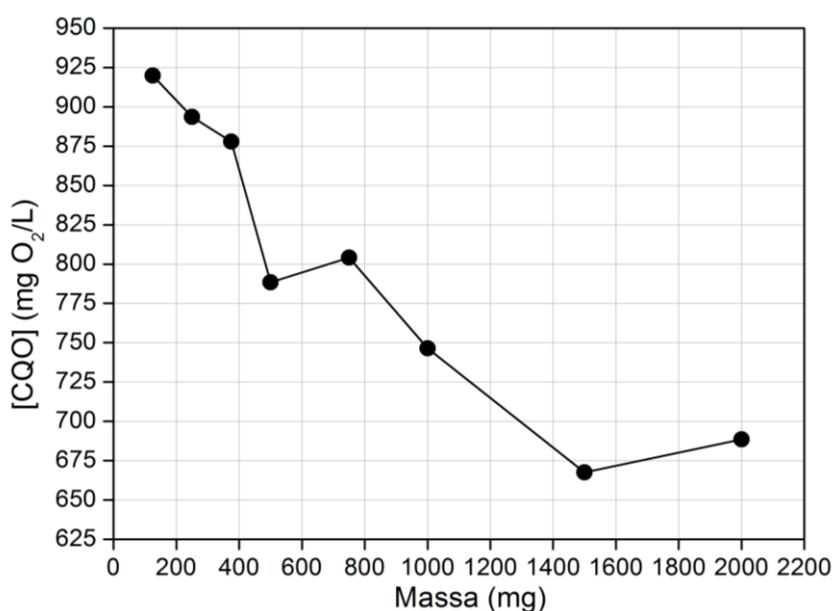
Este método foi testado no DEQ e subdividiu-se em 3 partes. No primeiro e segundo testes foram utilizadas iguais concentrações de carvão ativado, $0 \leq C_{CA} \text{ (g/L)} \leq 40$. No entanto, diferentes quantidades de massa, uma vez que o volume de efluente foi variado de um teste para o outro, de 50 mL para 40 mL como se observa nas seguintes tabelas, Tabela 6.7 e Tabela 6.9. Estes testes foram efetuados a partir de efluente recolhido na etapa final do tratamento na ETARI.

6.6.1 Primeiro Teste de adsorção

Tabela 6.7- Concentrações do Carvão Ativado e a respetiva massa (V= 50 mL).

	$C_{CA} \text{ (g/L)}$	$m_{CA} \text{ (g)}$
A	2,5	0,125
B	5,0	0,250
C	7,5	0,375
D	10,0	0,500
E	15,0	0,750
F	20,0	1,000
G	30,0	1,500
H	40,0	2,000

A partir dessas massas de CA inseridas em cada balão Erlenmeyer e com um volume de 50 mL de efluente, os resultados obtidos da medição da CQO foram os seguintes (Figura 6.12):



Neste teste a eficiência de remoção da CQO é considerada significativa, cerca de 25%, como é indicado na Tabela 6.8.

Figura 6.12- Análise da CQO com diferentes massas de CA e com um volume de efluente de 50 mL.

Tabela 6.8- Medição da CQO em cada balão e a respetiva eficiência do tratamento.

Balão Erlenmeyer	CQO _f
A	919,8
B	893,5
C	877,8
D	788,4
E	804,2
F	804,2
G	667,5
H	688,5
η de remoção (%)	25,1%

6.6.2 Segundo teste de adsorção

No segundo teste, as massas de CA foram inseridas em falcons com um volume de efluente de 40 mL. A concentração de CA e a massa respetiva de cada amostra encontram-se na Tabela 6.9.

Tabela 6.9-Concentrações do Carvão Ativado e a respetiva massa (V= 40 mL).

	C _{CA} (g/L)	m _{CA} (g)
A	2,5	0,1
B	5	0,2
C	7,5	0,3
D	10	0,4
E	15	0,6
F	20	0,8
G	30	1,2
H	40	1,6

Neste teste a eficiência de remoção desceu ligeiramente para os 23%, como se observa na Figura 6.13 e na Tabela 6.10.

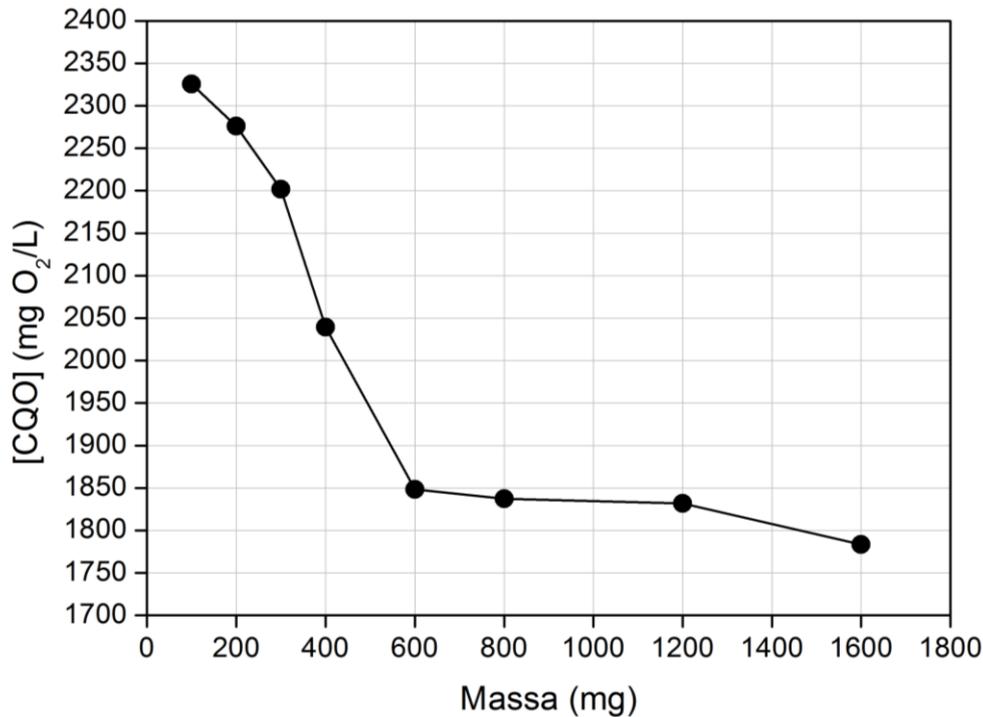


Figura 6.13- Análise da CQO com diferentes massas de CA e com um volume de efluente de 40 mL.

Tabela 6.10- Medição da CQO em cada falcon e a respetiva eficiência do tratamento.

Falcon	CQO _f
A	2325,7
B	2276,1
C	2201,8
D	2039,4
E	1848,2
F	1837,1
G	1831,6
H	1783,5
η de remoção (%)	23,3%

Constata-se que os valores da CQO deste teste são bastante mais elevados do que os valores do teste anterior. Apesar dos efluentes pertencerem a recolhas diferentes, não seria de esperar que a CQO final do tratamento fosse tão elevada. Estes valores podem dever-se ao facto da amostra de efluente não ter sido bem preservada (por lapso não foi adicionado nenhum preservante químico) e, desta forma, os compostos presentes no efluente reagiram entre si, alterando a composição do efluente. Para assegurar que não haja interferências na leitura do valor da CQO, o efluente deve ser medido no menor tempo possível após a sua

recolha. No entanto, para evitar qualquer deterioração do efluente existem preservantes químicos específicos. Para o caso da preservação da CQO é indicado o uso de ácido sulfúrico como preservante, que deve ser usado da seguinte forma: para cada L de amostra, neste caso de efluente, são usados 2 mL de H_2SO_4 (A. Patwardhan, 2008).

Para além disto, foi feita a precipitação do ferro presente no efluente com a adição de uma solução de NaOH, o que poderá também ter influenciado a deterioração do efluente, uma vez que este apenas foi analisado no dia seguinte à sua recolha e precipitação.

Contudo, verifica-se que a eficiência de remoção da CQO é bastante semelhante à do teste anterior, rondando os 23%.

6.6.3 Teste em coluna com CA

O último teste com Carvão Ativado foi feito em coluna em escala contínua com 10 g de CAG. Considerando que num espaço de tempo de 1 minuto o volume de efluente recolhido era de 10 mL, para um teste de 1h (60min) foram necessários 600 mL de efluente. Os resultados apresentam-se na Figura 6.14.

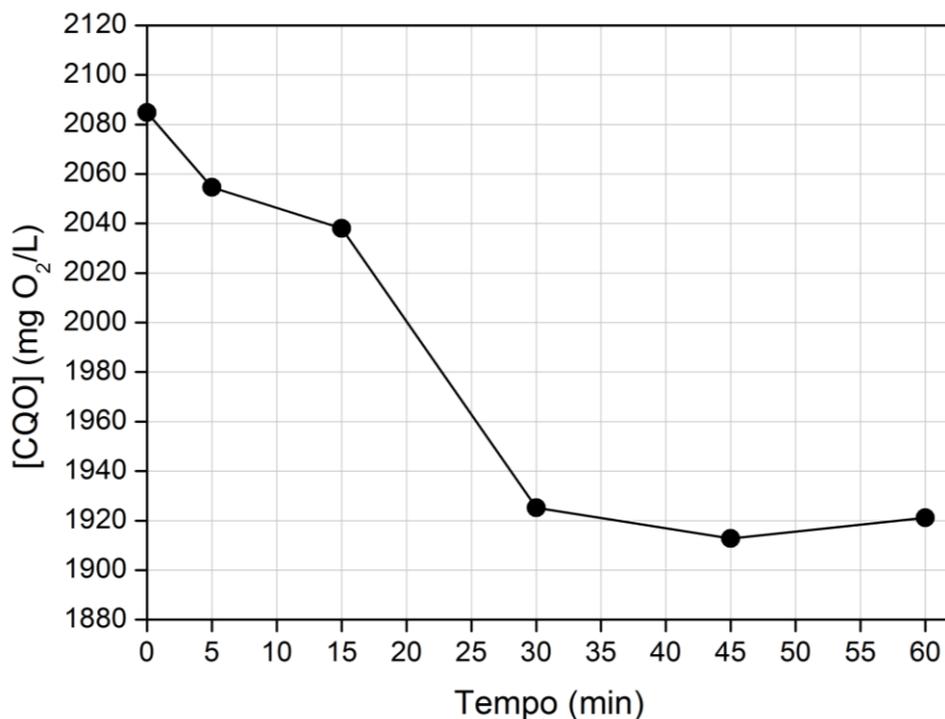


Figura 6.14- Teste na coluna de carvão ativado.

6.7. Aplicação do PSM, Ultrafiltração

No processo de separação por membranas foram feitos 2 testes, com e sem precipitação do ferro, que se encontra presente na composição do efluente.

O primeiro teste foi feito sem precipitação, o que rapidamente permitiu que a membrana entupisse com lamas de ferro. Isto foi possível verificar através do comportamento do fluxo do permeado, que se apresentava bastante baixo, bem como aquando da limpeza da membrana, uma vez que esta continha lamas férricas. Dado que o tipo de membrana escolhida retém macromoléculas e como o ferro apresenta uma massa molar bastante elevada, a membrana reteve-o. Os resultados do primeiro teste apresentam-se na Tabela 6.11.

Tabela 6.11- Apresentação dos resultados obtidos no primeiro teste de UF (sem precipitação).

P(bar)	Tempo (s)	Q_p (m ³ /s)	J_s (m/s)
10	131,09	2,29E-08	1,63E-06
9	159,08	1,89E-08	1,35E-06
7	211,08	1,42E-08	1,02E-06
5	291,04	1,03E-08	7,36E-07
4	376,07	7,98E-09	5,70E-07
3	1580,00	1,90E-09	1,36E-07

Quanto ao segundo teste, este realizou-se com a precipitação das lamas de ferro, o que permitiu desde logo obter um fluxo de permeado maior, como se verifica na Tabela 6.12.

Tabela 6.12- Apresentação dos resultados obtidos no segundo teste de UF (com precipitação).

P(bar)	Tempo (s)	Q_p (m ³ /s)	J_s (m/s)
2,5	74,07	4,05E-08	2,89E-06
4	72,03	4,16E-08	2,97E-06
5	53,09	5,65E-08	4,04E-06
6	52,06	5,76E-08	4,12E-06
7	51,09	5,87E-08	4,19E-06

De seguida, na Figura 6.15 apresentam-se os dois testes de membrana realizados, onde o fluxo de permeado, J_s (m/s), está em função da pressão usada, P (bar).

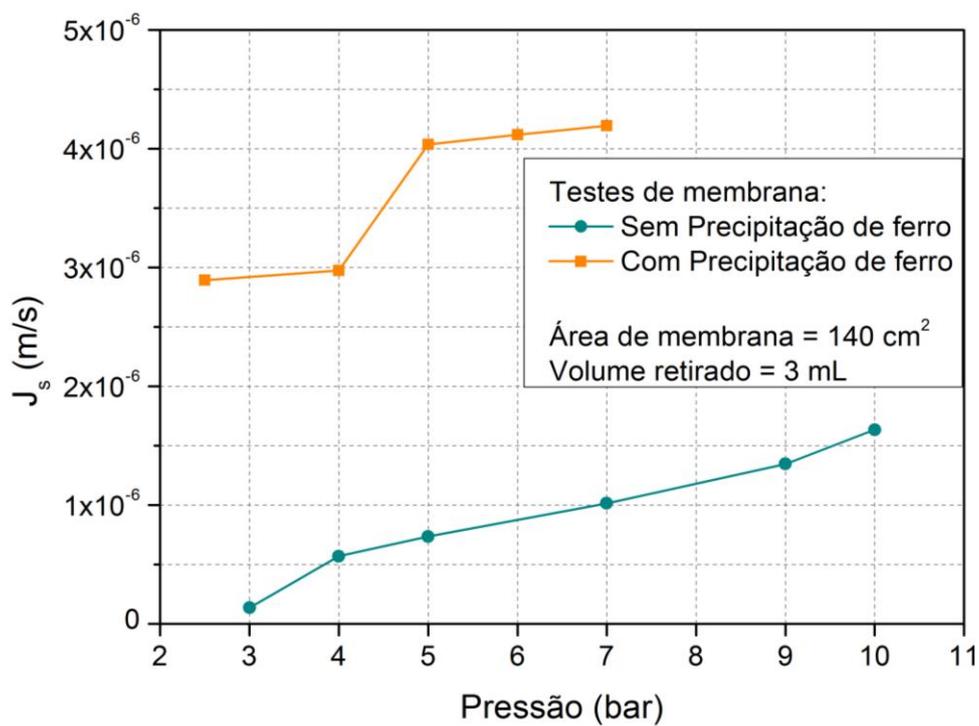


Figura 6.15- Análise do fluxo de permeado em função da pressão.

7. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho envolveu a aplicação de três processos de tratamento, a aplicação de um processo de oxidação avançada, o Fenton-UV complementado com os processos de adsorção por carvão ativado e de separação por membranas (ultrafiltração), com o intuito de otimizar o processo de tratamento do efluente industrial gerado na empresa.

A produção dos anéis de pistão gera uma elevada quantidade de águas residuais industriais que devido às suas características, nomeadamente o elevado teor de carga orgânica, a baixa biodegradabilidade e a elevada toxicidade, torna-se essencial o seu tratamento na ETARI.

A primeira fase do estudo foi a aplicação do processo Fenton-UV com o objetivo de reduzir a carga orgânica presente. Foram feitas várias análises com este processo e testaram-se várias receitas com o intuito de analisar qual a mais eficiente. Conclui-se que a receita atualmente implementada apresenta taxas de remoção da CQO bastante elevadas, na ordem dos 80%. No entanto, de forma a verificar se a quantidade de catalisador influenciava na eficiência de remoção da carga orgânica, testou-se metade da quantidade do catalisador usada na Receita Atual. Verificou-se que ocorreu um decréscimo da eficiência de aproximadamente 10%.

Quanto ao processo de adsorção por carvão ativado granulado, foram analisadas várias amostras do efluente após tratamento na ETARI, através da adição de diferentes massas de CAG, bem como de volume do efluente. Com este processo complementar foi possível concluir que o CAG ajudava na remoção da CQO, cerca de 20%.

Por último, recorreu-se a um processo de separação por membranas, a ultrafiltração. Neste processo foram analisadas as eficiências de remoção com e sem precipitação das lamas de ferro, tendo-se concluído que a ultrafiltração não aumenta nem diminui a eficiência do tratamento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

a.c.k., A. C. G. (2018) *RECO - REactorCOntroller*. Available at: http://www.aquaconcept.de/no_cache/en/uv-technology/uv-reactors-for-uv-oxidation/reco-controlling-the-power.html?sword_list%5B0%5D=lamp (Accessed: 4 September 2018).

Almeida, M. S. De (2016) *Valorização de efluentes de lagares de azeite integrando processos de membranas e de oxidação avançada*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Amilcar Machulek Jr. *et al.* (2013) ‘Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants’, in *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, pp. 141–166. doi: 10.5772/53188.

Aquapor Serviços, S. A. (no date) *Aquapor*. Available at: <https://www.aquaporservicos.pt/pages/10-utilizacao-racional-da-agua?locale=pt> (Accessed: 20 August 2018).

Assembleia da República (1998) ‘Decreto-Lei n.º 236/98 , de 1 de agosto de 1998’, *Diário Da República*, 176, pp. 3676–3722.

Assembleia da República (2005) ‘Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro’, *Diário da República: I Série*, 249, pp. 7280–7310.

Assembleia da República (2010) ‘Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro’, *Diário da República, I Série-n.º187-24 de Setembro fr 2010*, pp. 4289–4296.

Assembleia da República (2011) ‘Decreto-Lei n.º 83/2011 de 20 de junho’, *Diário da República, 1.ª série — N.º 117 — 20 de Junho de 2011*, p. 2000.

Azevedo, B. M. de B. de (2015) *Ultrafiltração de Concentrados de Soro de Leite de Mistura para Fabrico de Requeijão*. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014) ‘A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 2(1), pp. 557–572. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.

Badawy, M. I. and Ali, M. E. M. (2006) ‘Fenton’s peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater’, *Journal of Hazardous*

Materials, 136(3), pp. 961–966. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.

Barbusinski, K. (2009) ‘HENRY JOHN HORSTMAN FENTON - SHORT BIOGRAPHY AND BRIEF HISTORY OF FENTON REAGENT DISCOVERY’, *Institute of water and wastewater Engineering*, (1), pp. 101–105.

Brito, N. N. and Silva, V. B. M. (2012) ‘Advanced Oxidative Process and Environmental Application’, *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, 1(3), pp. 36–47.

Cabral, S. R. (2015) *Otimização da ultrafiltração em modo de diafiltração para redução do teor de lactose em concentrados proteicos*. Instituto Superior Técnico- Universidade de Lisboa.

Chao, G. *et al.* (2018) ‘A Review of Ultrafiltration and Forward Osmosis: application and modification’, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 128, pp. 0–7. doi: 10.1088/1755-1315/128/1/012150.

CUF Químicos Industriais (2008) *Ficha de dados de segurança Ácido Clorídrico*.

CUF Químicos Industriais (2014) *Ficha de Dados de Segurança Ficha de Dados de Segurança Hidróxido de Sódio*.

D’Inverno, G. *et al.* (2017) ‘Water pollution in wastewater treatment plants: An efficiency analysis with undesirable output’, *European Journal of Operational Research*. Elsevier B.V., 269(1), pp. 24–34. doi: 10.1016/j.ejor.2017.08.028.

DESOTEC ACTIVATED CARBON (2009) ‘ORGANOSORB 10’. Belgium, p. 1.

Dewil, R. *et al.* (2017) ‘New perspectives for Advanced Oxidation Processes’, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 195, pp. 93–99. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.

Dickhout, J. M. *et al.* (2017) ‘Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective’, *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 487, pp. 523–534. doi: 10.1016/j.jcis.2016.10.013.

Ebrahiem, E. E., Al-Maghrabi, M. N. and Mobarki, A. R. (2017) ‘Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology’, *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 10, pp. S1674–S1679. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.012.

Ferella, F. (2017) ‘Optimization of a plant for treatment of industrial waste solutions: Experimental and process analysis’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 6(1), pp. 377–385. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.018.

GOLIN, D. M. (2007) *REMOÇÃO DE CHUMBO DE MEIOS LÍQUIDOS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM VEGETAL E RESÍDUOS VEGETAIS*. Universidade Federal do Paraná.

Gomes de Sousa, M. P. (2009) *APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES TO WASTEWATER TREATMENT*. University of Trás-os-Montes and Alto Douro.

Gomes, S. *et al.* (2010) ‘Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis’, *Elsevier*, 254(1–3), pp. 80–89. doi: 10.1016/j.desal.2009.12.010.

Habert, A. C., Borges, C. P. and Nobrega, R. (2006) *Processos de Separação por Membranas*. Edited by E. S. E. Ltda. Rio de Janeiro.

Inova – Empresa de Desenvolvimento Económico e Social de Cantanhede, E. M.-S. A. (2011) *Regulamento de Serviços de Saneamento de Águas Residuais Urbanas*. Município de Cantanhede.

Instituto Nacional de Estatística (2007) *Classificação Portuguesa das Actividades Económicas Rev.3*. Edited by I. P. Instituto Nacional de Estatística.

Jerónimo, C. E. M. (2012) *Aplicação de processos de oxidação na degradação de efluentes de lagares de azeite*. UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR.

Justino, M. F. (2006) *Faculdade de Ciências e Tecnologia Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente DESCARGA DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS NOS SISTEMAS PÚBLICOS . CASO DE ESTUDO : MUNICIPIO DO CARTAXO* Por Manuela Ferreira Justino *Dissertação apresentada na Faculdade de*.

Krishnan, S. *et al.* (2017) *Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants*, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. doi: 10.1088/1757-899X/206/1/012089.

Kyriacou, A. *et al.* (2005) ‘Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater’, *Process Biochemistry*, 40, pp. 1401–1408. doi:

10.1016/j.procbio.2004.06.001.

Lamoglia, M. S. (2017) ‘Marcela Silva Lamoglia’, p. 138.

Louro, A. P. S. de S. (2004) *Redução da camada de crómio em anéis para pistões*.

Lucas, M. P. G. de S. (2009) *Application of advanced oxidation processes to wastewater treatment*. University of Trás-os-Montes and Alto Douro.

Lucas, M. S. and Peres, J. A. (2009) ‘Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton’s reagent: Kinetic study’, *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), pp. 1253–1259. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.002.

MAHLE (2018a) ‘ANÉIS DE PISTÃO « Formação básica inicial »’, p. 13.

MAHLE (2018b) ‘Catálogo 2017/2018’.

MAHLE GmbH, S. (2018a) *Jobs & Career PT | História da MAHLE em Portugal*. Available at: <https://www.jobs.mahle.com/portugal/pt/mahle-in-portugal/history/> (Accessed: 10 August 2018).

MAHLE GmbH, S. (2018b) *MAHLE Jobs & Career PT | MAHLE em Portugal*. Available at: <https://www.jobs.mahle.com/portugal/pt/mahle-in-portugal/> (Accessed: 24 August 2018).

MAHLE GmbH, S. (2018c) *MAHLE Jobs & Career PT | Produtos para competição*. Available at: <https://www.jobs.mahle.com/portugal/pt/mahle-in-portugal/products-for-racing/> (Accessed: 24 August 2018).

MAHLE GmbH, S. (2018d) *MAHLE Jobs & Career PT | Trabalhar a nível Internacional*. Available at: <https://www.jobs.mahle.com/portugal/pt/mahle-in-portugal/working-internationally/> (Accessed: 24 August 2018).

MAHLE GmbH, S. (2018e) *MAHLE Jobs & Career PT | O que fazemos – uma visão geral da MAHLE*. Available at: <https://www.jobs.mahle.com/portugal/pt/working-at-mahle/what-we-do/> (Accessed: 24 August 2018).

Martins, P. J. M. (2015) *Processos de vitivinícolas tratamento de*. Universidade de Coimbra.

Merck KGaA Germany (2016) ‘Peroxide Test’, p. 1.

Ministério do Ambiente (1997) ‘Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho de 1997’, *Diário da*

República - 1 Série-A, N° 139, pp. 2959–2967.

Monte, H. M. do and Albuquerque, A. (2010) *Reutilização de Águas Residuais*. Edited by E. R. dos S. de Á. e Resíduos and I. S. de E. de Lisboa.

Morais, L. C. D. P. (2005a) *Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Morais, L. C. D. P. (2005b) *AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CURTUMES POR OXIDAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Moreira, F. C. *et al.* (2017) ‘Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 202, pp. 217–261. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.

Neyens, E. and Baeyens, J. (2003) ‘A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique’, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), pp. 33–50. doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.

Patwardhan, A. (2008) *Industrial Waste Water Treatment*. New Delhi: Asoke K. Ghosh.

Patwardhan, A. D. (2008) *Industrial Waste Water Treatment*. New Delhi: Asoke K. Ghosh. doi: 10.1016/B978-1-85617-233-2.50014-3.

PEREIRA, I. D. O. (2009) *Análise e otimização do processo de ultrafiltração do soro de leite para produção de concentrado proteico*. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB. doi: 616.89-008.47:616-.

Pignatello, J. J., Oliveros, E. and MacKay, A. (2007) ‘Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry’, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), pp. 1–84. doi: 10.1080/10643380500326564.

Pintor, A. M. A. (2010) *Tratamento de Águas Residuais da Indústria Corticeira por Processos Combinados Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

PUC- Rio (2006) ‘3 Adsorção Em Carvão Ativado E Outros Materiais 3.1.’, in *Australian Journal of Soil Research*, pp. 34–52. doi: 10.1071/SR04049.

QuimiTécnica (2012) *Ficha de Segurança Peróxido de Hidrogénio*.

QuimiTécnica (2013) *FICHA DE SEGURANÇA Tricloreto de Ferro*.

Reis, P. M. (2016) ‘Estudo de processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite’, *Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra*.

Sabença, S. (2013) *Gestão da água na indústria - Reutilização de água para a rega na PSA Peugeot Citroën Mangualde*. Instituto Politécnico de Viseu- Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu.

Salahi, A. *et al.* (2010) ‘Chemical Cleaning of Ultrafiltration Membrane after Treatment of Oily Wastewater’, *Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 7*, 7(3), pp. 17–28.

Satayeva, A. R. *et al.* (2018) ‘Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water’, *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 630, pp. 1237–1245. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.329.

Sohaimi, K. S. A. *et al.* (2017) ‘Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 5(2), pp. 1415–1422. doi: 10.1016/j.jece.2017.02.002.

Synder Filtration, I. (2018) *Molecular Weight Cut Off*. Available at: <http://synderfiltration.com/learning-center/articles/membranes/molecular-weight-cut-off/> (Accessed: 6 September 2018).

Teixeira, C. P. D. A. B. and Jardim, W. D. F. (2004) *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.*, *Caderno Temático*. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.

Üner, O. *et al.* (2017) ‘Adsorptive Removal of Rhodamine B with Activated Carbon Obtained from Okra Wastes’, *Chemical Engineering Communications*. Taylor & Francis, 204(7), pp. 772–783. doi: 10.1080/00986445.2017.1319361.

UNESCO (2017) *Facts and Figures Water pollution is on the rise globally*. Available at: <http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution/> (Accessed: 7 September 2018).

Wong, S. *et al.* (2018) ‘Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review’, *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 175, pp. 361–375. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059.

Xavier, J. L. N. (2012) *Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários*. Universidad Politécnica de Valencia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ANEXOS

Anexo A - informação adicional das técnicas analíticas usadas para análise das amostras líquidas.

CQO – Solução ácida e solução de digestão

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

Solução de digestão – Pesam-se 14 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e leva-se à estufa a 105°C por 2 horas. Após retirado da estufa e levado ao exsiccador a fim de atingir peso constante, pesam-se 10,210 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) diluindo-se em 500 mL de água destilada num balão de 1 L. De seguida, adiciona-se 167 mL ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e 33,3 g de HgSO_4 . Por fim, deixa-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente e com água destilada perfaz-se o volume total de 1 L.

CQO – Curvas de calibração

A curva de calibração foi construída a partir da leitura da absorvância correspondente a amostras da CQO conhecido. Essas amostras foram preparadas com KHP, onde 1 mg corresponde a 1,176 mg O_2/L . Foram necessárias fazer duas soluções de digestão, portanto foram feitas duas curvas de calibração, a primeira gama da CQO utilizada foi 500 – 2000 mg O_2/L (Figura A.1) e a segunda foi de 500-3000 mg O_2/L (Figura A.2.). Ao valor médio da absorvância de cada dois vials subtraiu-se o valor médio da absorvância do branco, o que resultou nas curvas de calibrações utilizadas para determinar o CQO das amostras originais e provenientes do processo Fenton.

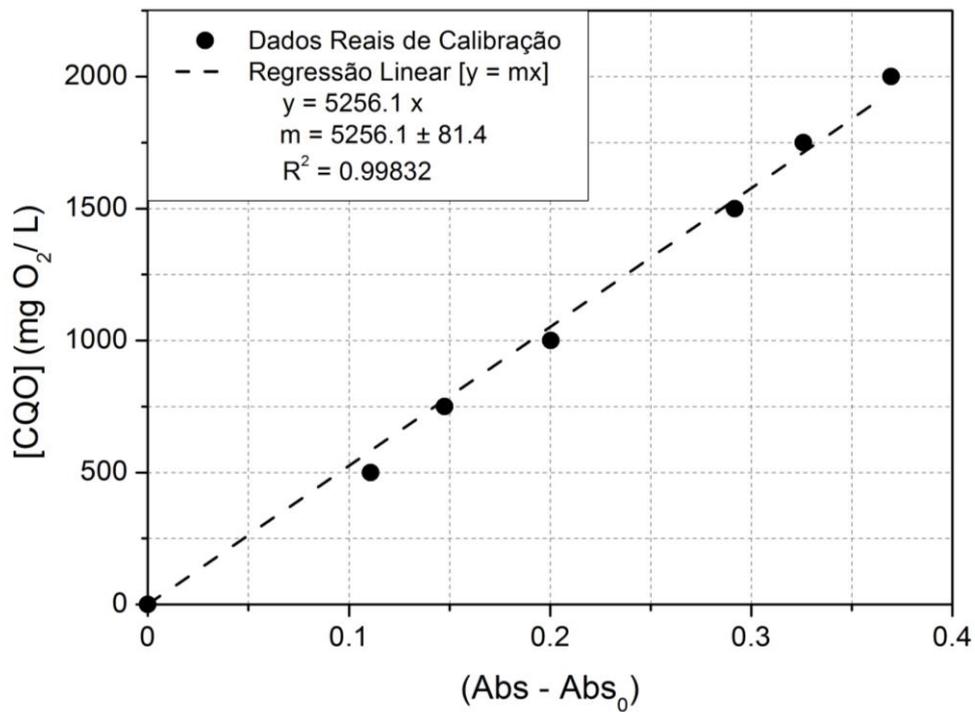


Figura A.1- Primeira curva de calibração para a solução de digestão com [500 – 2000 mg O₂/L].

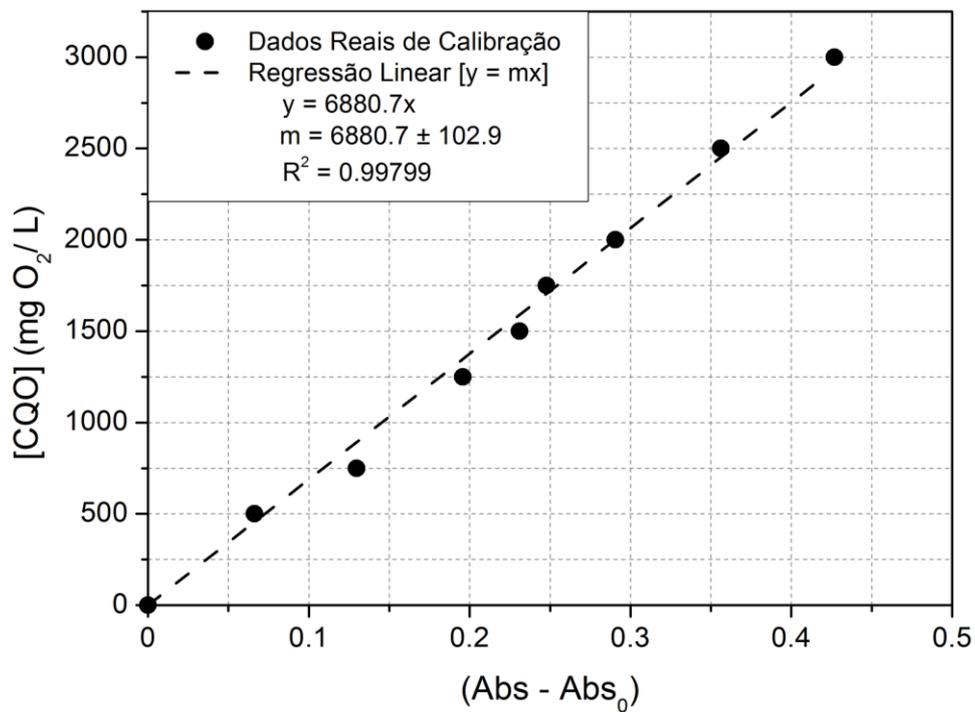


Figura A.2 - Segunda curva de calibração para a solução de digestão com [500-3000 mg O₂/L].

Anexo B – Descrição da medição do H_2O_2 através de testes rápidos.

A sua análise é muito semelhante aos testes rápidos do pH. Estes testes rápidos medem a concentração numa gama de 0-100 mg H_2O_2 /L (Merck KGaA Germany, 2016). Segue-se assim o seu procedimento, representado pelas figuras B.1. e B.2.:

1. Mergulhar ambas as zonas de reação da tira de teste na amostra pré-tratada (15 - 25 °C) por 1 segundo.
2. Retire o excesso de líquido da tira e, após 30 segundos, determine com que campo de cor no rótulo a cor da zona de reação H_2O_2 coincide.



Figura B.1- Exemplificação da medição da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ com testes rápidos.

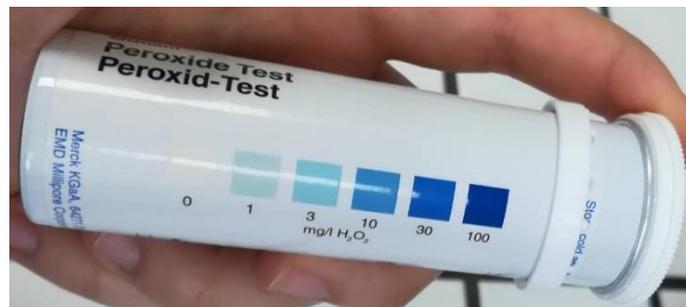


Figura B.2- Gama da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, 0-100 mg/L.

Otimização do Tratamento de Águas Residuais Industriais da MAHLE
