



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Fábio Ribeiro Rodrigues

**PROCESSO DE FENTON NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE LAGARES DE AZEITE, UTILIZANDO
CATALISADORES DE BAIXO CUSTO**

Dissertação no âmbito na área da Engenharia Química, do ramo “Processo, Ambiente e Energia”, orientada pelo Professor Doutor Rui Carlos Cardoso Martins e pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

julho de 2020

"Let's be aware of the impact we have, in all ways, and not just those ways we wish."

- **Donald T. Iannone**

Agradecimentos

Gostaria de destacar a oportunidade de fazer parte desta grande Academia da Universidade de Coimbra e a todos que fizeram parte desta aventura de constantes emoções, aprendizagens e, acima de tudo, memórias.

Em primeira mão, é importante agradecer ao projeto SERENA (POCI-01-0247-FEDER-033193) financiado pelo Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional (FEDER) no âmbito do COMPETE2020, onde a minha dissertação foi executada.

Com grande apreço, quero agradecer aos meus orientadores Doutor Rui Martins e Doutora Margarida Quina, pela mais que boa receptividade à minha vontade de trabalhar neste grupo de investigação. Obrigado, pela disponibilidade, pela orientação ao longo destes meses, pela confiança e autonomia dada. Agradeço também à investigadora Eva Domingues, pela orientação, por todas as dúvidas esclarecidas e pela boa disposição. Também ao Eryk Fernandes, do grupo de laboratório, pelo apoio em superar sempre que algum obstáculo surgisse.

Também importante, agradecer à Doutora Mara Braga, do laboratório B.18, pela disponibilidade em usufruir do equipamento do seu grupo de investigação.

De todo menos importante, quero agradecer aos meus pais e irmão, por todo o apoio, pois sem eles esta oportunidade não seria possível. Um eterno obrigado! Um grande obrigado aos meus amigos de Vila Real, pelo apoio, especialmente durante este período de confinamento que estiveram ao meu lado. Obrigado pelos momentos de descontração e pela companhia de trabalho. E aos que não são de Vila Real, não me esqueço de vocês, um obrigado pelo apoio à distância e pela oportunidade de vos conhecer!

Mais uma vez, obrigado a todos, a Coimbra, a todos que fizeram parte dela, e que venha a próxima etapa desta longa, espero eu, jornada da vida.

Fábio Ribeiro Rodrigues

Abstract

The olive oil industry has experienced a tremendous growth in the past decades with high population demand for its products and derivatives. Like any large-scale production, there is an increase almost proportional to the amount of solid waste and effluents. Therefore, this type of industrial effluent poses a major threat to the environment, due to the character of danger to ecosystems. Then, it is important the study of alternative treatment processes, to achieve the legal standard limits for its discharge in natural aquatic environments. In this dissertation, the main goal is to explore new alternatives for Fenton-type oxidation processes, with the objective of reducing operating costs and the negative effects of treated water on the environment.

First, the experimental tests consisted in the heterogeneous Fenton reaction, using as a catalyst and a source of Fe (III), the Red Mud, applied to a simulated effluent (mixture of 5 phenolic acids). In order to study the effect of hydrogen peroxide on the reaction, for avoiding the scavenging effect, the periodic addition of this reagent was tested and compared with its total introduction at the beginning of the reaction. For a concentration of 100 mg/L of H₂O₂, 1 g/L of Red Mud, pH 3 and room temperature, it was possible to achieve about 100% removal of pollutants and less residual H₂O₂, by introducing the total amount of H₂O₂ at the beginning of the reaction. Regarding the degradation of the phenolic acids, there were higher levels of degradation for trans-cinnamic acid (about 99%), while the most difficult to remove was 4-hydroxybenzoic (75%).

Finally, after optimizing operating conditions, the next step was the study of the reaction behavior using volcanic rock from the Azores island and volcanic rock from the Canary as a solid catalyst. Regarding the residual amount of H₂O₂, volcanic rock from the Azores ends up with the lowest amount, compared to the Red Mud. In contrast, the removals of phenolic content reached by the Red Mud continue to be higher, compared to volcanic rocks from the Azores and the Canary, with 72% and 74.6% respectively. In view of these results, it is important to investigate in the future what are the physical-chemical characteristics of the catalysts that determine the observed behavior. Despite of the reduction of organic load (COD) in about 26%, the legal limits are not fulfilled, and thus, the effluent cannot be discharged into the natural water resources.

Keywords: Olive Mill Wastewaters; Heterogeneous Fenton; Red Mud; Azores volcanic rock; Canary volcanic rock; Circular economy

Resumo

A indústria do azeite tem sofrido um enorme crescimento nas últimas décadas com uma elevada procura dos seus produtos e derivados. Como qualquer produção à grande escala, existe um aumento quase proporcional para a quantidade de resíduos e efluentes. No que diz respeito aos efluentes líquidos provenientes desta indústria, atendendo à elevada carga orgânica com baixa biodegradabilidade, os mesmos representam perigosidade para os ecossistemas naturais. Assim, é relevante o estudo de processos alternativos aos tratamentos convencionais. Nesta dissertação, o principal objetivo é investigar novas alternativas para o processo de oxidação do tipo Fenton, com o objetivo de minimizar os custos de operação e os impactes das águas tratadas no meio ambiente. Primeiramente, os ensaios laboratoriais consistiram na reação de Fenton heterogéneo, utilizando como catalisador a *Red Mud*, como fonte de ferro, num efluente simulado (mistura de 5 ácidos fenólicos). Com o objetivo de estudar o comportamento do peróxido de hidrogénio na reação, de modo a evitar o efeito *scavenging*, foi testada a adição periódica deste reagente ao invés da sua introdução total no início da reação. Para a concentração de 100 mg/L de H₂O₂, 1 g/L de *Red Mud*, pH 3 e temperatura ambiente, foi possível atingir cerca de 100% de remoção dos poluentes e menor quantidade de H₂O₂ residual, quando foi injetada a totalidade de H₂O₂ no início da reação. Relativamente à degradação individual dos 5 ácidos fenólicos, verificaram-se maiores níveis de degradação para o ácido trans-cinâmico enquanto que o mais difícil de remover foi o 4-hidroxibenzóico.

Finalmente, após otimização das condições de operação, foi também avaliada a possibilidade de utilizar como catalisador sólido, pedra vulcânica dos Açores e pedra vulcânica das Canárias. Relativamente à quantidade residual de H₂O₂ no final da reação, a pedra vulcânica dos Açores conduz a menor quantidade, comparativamente à *Red Mud*. Em contrapartida, as remoções de conteúdo fenólico atingidas pela *Red Mud* continuam a ser superiores, comparativamente às pedras vulcânicas dos Açores e das Canárias, com 72% e 74.6% respetivamente. Face a estes resultados, é importante investigar no futuro quais são as características físico-químicas dos catalisadores que determinam o comportamento observado. Quanto à degradação da carga orgânica (CQO), foi atingida uma redução de cerca de 26%. Contudo, a concentração excede o limite legal, pelo que o efluente não pode ser descarregado para os recursos hídricos naturais.

Palavras-chave: Efluente de lagares de azeite; Fenton Heterogéneo; *Red Mud*; Pedra vulcânica dos Açores; Pedra vulcânica das Canárias; Economia circular

Índice

Abstract

Resumo

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Capítulo 1 : Introdução.....	1
1.1 Motivação do trabalho.....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Estrutura da dissertação.....	5
Capítulo 2 : Enquadramento teórico.....	7
2.1. Indústria do azeite na Europa e no mundo.....	7
2.2. Efluentes de lagares de azeite (OMWW).....	9
2.2.1. Caracterização dos efluentes de lagares de azeite.....	9
2.2.2. O impacte ambiental de OMWW: ecotoxicidade e influência dos compostos fenólicos.....	11
2.2.3. Efluente simulado: caracterização química de ácidos fenólicos.....	13
2.3. Tratamento de OMWW: processos de oxidação avançados.....	14
2.3.1. Processo Fenton homogéneo.....	15
2.3.3. Fenton heterogéneo.....	18
Red Mud.....	18
Rocha vulcânica das Canárias e Rocha vulcânica dos Açores.....	19
2.3.4. Foto-Fenton.....	19
Capítulo 3 : Estado da arte.....	21
3.1. Fenton homogéneo.....	21
3.1.1. Efluente simulado.....	21
Efeito do catalisador.....	21
Efeito da razão $H_2O_2/Fe(II)$	22
Influência do pH e da temperatura.....	23

Injeções periódicas de peróxido de hidrogénio.....	25
3.1.2. Efluente real	26
3.2. Fenton heterogéneo	30
3.2.1. Efluente simulado.....	30
3.2.2. Efluente real	33
3.3. Avaliação económica.....	35
Capítulo 4 : Métodos e protocolos experimentais	37
4.1. Efluente simulado.....	37
4.2. Catalisadores: Red Mud e Pedra vulcânica dos Açores e Canárias	37
4.3. Processo de Fenton.....	38
4.4. Técnicas analíticas.....	38
4.4.1. Determinação do peróxido de hidrogénio residual.....	38
4.4.2. Determinação do conteúdo fenólico total	39
4.4.3 Determinação da concentração de ácidos fenólicos	39
4.4.4. Carência química de Oxigénio	39
Capítulo 5 : Apresentação e discussão dos resultados	41
5.1. Fenton heterogéneo	41
5.1.1. Caracterização dos catalisadores	41
5.1.2. Análise do efeito do modo de injeção do H ₂ O ₂	42
5.1.3. <i>Screening</i> de catalisadores de baixo custo	46
5.1.4. Degradação de matéria orgânica (CQO).....	49
Capítulo 6 : Conclusões e trabalhos futuros	53
Conclusões.....	53
Trabalhos Futuros	54
Capítulo 7 : Bibliografia.....	57
Capítulo 8 : Anexos.....	63
Anexo A: Curvas de calibração	63

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Características dos efluentes de lagares de azeite para os diferentes tipos de extração de óleo.	10
Tabela 2.2 - Ácidos fenólicos utilizados para a simulação de efluente de lagares de azeite...	13
Tabela 3.1 – Condições de operação para processos de Fenton homogéneo, aplicado a efluentes simulados.	25
Tabela 3.2 – Condições de operação para processos de Fenton homogéneo, aplicado a efluentes de lagares de azeite.	28
Tabela 3.3 - Condições de operação para processos de permuta iónica, aplicada a efluentes de lagares de azeite.	30
Tabela 3.4 - Condições de operação ótimas para processos de oxidação heterogénea, aplicada a efluentes simulados de lagares de azeite.	33
Tabela 3.5 - Condições de operação ótimas para processos de oxidação heterogénea, aplicada a efluentes reais de lagares de azeite.....	34
Tabela 3.6 - Custos de tratamento de efluentes para processos de Fenton e Fenton-like, bem como a dimensão da aplicabilidade destes.	36
Tabela 5.1 - Resultados das análises CQO, em % de remoção, para os diversos ensaios com diferentes injeções. Com pH = 3.0, [Catalisador] = 1g/L e [H ₂ O ₂] = 100 mg/L.....	49

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Emissões de NO _x na China, antes e depois do confinamento. (Fonte: NASA, 2020).	2
Figura 1.2 - Distribuição do consumo de água fresca e a respetiva produção de efluente em diversos setores. (Fonte: AQUASTAT).....	3
Figura 2.1 - Produção anual de azeite, na Europa e no Mundo, no período de 2018/2019 (Fonte: Delgado et al., 2019)......	7
Figura 2.2 - Esquema representativo dos métodos de extração de azeite e produção de efluente.	8
Figura 5.1 - Evolução de peróxido de hidrogénio residual, com diferentes injeções, ao longo de 60 min de reação. Com pH = 3.0 e [Catalisador] = 1 g/L.	43
Figura 5.2 - Remoção de compostos fenólicos, para 1, 2, 3 e 4 injeções periódicas, ao fim de 60 min, a partir do método Folin-Ciocalteu. Com [H ₂ O ₂] = 100 mg/L, pH = 3.0 e [Fe(II)] = 1 g/L.	44
Figura 5.3 - Degradação dos 5 ácidos fenólicos, para as diferentes injeções de peróxido de hidrogénio, a partir de análises HPLC. Com [H ₂ O ₂] = 100 mg/L, pH = 3.0 e [Fe(II)] = 1 g/L.	45
Figura 5.4 - Evolução da quantidade residual de H ₂ O ₂ , ao longo do tempo, para RM-1, PVA-1 e PVV-1. Com [H ₂ O ₂] = 100 mg/L, pH = 3.0 e [Fe(II)] = 1 g/L.....	47
Figura 5.5 - Degradação total de conteúdo fenólico, para a RM-1, PVA-1 e PVV-1, a partir do método Folin-Ciocalteu. Com pH = 3.0, [Catalisador] = 1g/L e [H ₂ O ₂] = 100 mg/L.	48
Figura 8.1 - Curva de calibração de H ₂ O ₂ , para a gama de 0 a 8.5 mgH ₂ O ₂ /L.....	63
Figura 8.2 - Curva de calibração do conteúdo fenólico, para a gama de 0 a 7.5 mg ácido gálico/L.....	63
Figura 8.3 - Curva de calibração de COD, para a gama de 500-5000 mgO ₂ /L.....	64

Acrónimos

AIE – Agência Internacional da Energia

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO – Carência Química de Oxigénio

GEE – Gases de Efeito Estufa

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

NASA – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço (*National Aeronautics and Space Administration*)

OMM – Organização Meteorológica Mundial

OMWW – Efluentes de Lagares de Azeite (*Olive Mill Wastewaters*)

POA – Processos de Oxidação Avançados

PVA – Pedra vulcânica dos Açores

PVV – Pedra vulcânica vermelha das Canárias

RM – Red Mud

S_{BET} – Área superficial BET

SEM – Microscópio Eletrónico de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)

TOC – Carbono Orgânico Total (*Total Organic Carbon*)

TPh – Conteúdo Fenólico Total (*Total Phenolic content*)

WWAP – Programa Mundial de Avaliação da Água da UNESCO (*World Water Assessment Programme*)

ZVI – Ferro Zerovalente (*Zero-Valent Iron*)

Capítulo 1 : Introdução

1.1 Motivação do trabalho

A atividade do Homem e a procura constante em satisfazer as necessidades do seu dia-a-dia são objetivos fulcrais na sociedade dos tempos modernos. Esta atividade progressiva levou à revolução industrial no século XVIII, que possibilitou o crescimento exponencial da economia global e da dinâmica social. Devido ao crescimento económico, incluindo todo o desenvolvimento de infraestruturas, a criação de serviços, o avanço tecnológico, isto é, todos os meios disponíveis para suprimir as necessidades de cada um, apresentam por vezes, impactes negativos que se refletem mais tarde no desequilíbrio dos ecossistemas, comprometendo o desenvolvimento sustentável das gerações futuras.

Do ponto de vista do setor ambiental, diversas indústrias apresentam impactes diretos e/ou indiretos no meio ambiente. Esta pressão antropogénica resulta do rápido crescimento da população mundial, e tem levado a que nas últimas décadas, o efeito destas atividades seja visível num curto período. Em pleno século XXI, além do aparecimento da crise financeira, vive-se também uma crise de alterações climáticas, onde se inclui a subida lenta da temperatura média da atmosfera, com consequências nefastas no meio ambiente e nas condições de vida na Terra.

O uso de combustíveis fósseis, nos tempos de hoje, é intensivo e insustentável. De acordo com a *International Energy Agency*, em 2017, cerca de 81% da procura global de energia advém de derivados de hidrocarbonetos como o gás natural, diesel, gasolina, metanol e carvão. Estes consideram-se fontes não renováveis, atingindo emissões de 33.1 Gt de carbono em 2018. Da eletricidade produzida, 30% tem origem na combustão de carvão, sendo este o responsável pelo aumento de, pelo menos, 0.3 °C na temperatura média da Terra (Agência Internacional de Energia, 2019).

Parte do carbono libertado é devolvida aos ciclos naturais, mas a restante parte é acumulada na atmosfera. De facto, os gases de efeito de estufa (GEE), provocam um aumento da temperatura média da superfície terrestre. Segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM), este efeito pode conduzir à subida do nível das águas do mar (aumento em 5 mm/ano de 2014 a 2019); ao descongelamento dos glaciares (contando já com uma perda de 252 Gt/ano até 2017) e a condições climáticas instáveis (90% dos desastres naturais estão relacionados

com as condições climáticas). O período de 2015-2019 foi registado como o mais quente, com grandes ondas de calor e secas contínuas que levam à perda de vidas humanas, intensificação de incêndios florestais e desflorestação. No final de 2019, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera foi contabilizada em 410 ppm (WWAP, 2019).

Neste contexto, importa referir o efeito da atual situação de pandemia (resultante do vírus COVID-19 em 2019/2020), que levou à estagnação de comércio e indústria em diversos países. Estima-se que o efeito da pandemia gerou uma redução de emissões de gases NO_x em mais de 30% (NASA, 2020). Em particular, a China emitiu em 2018 cerca de 9.5 Gt de carbono e outros 80 Mt de gases de combustão (Agência Internacional de Energia, 2019). A Figura 1.1 mostra uma diferença significativa nos níveis de emissões de NO_x para a atmosfera, antes e após o surto pandémico, relacionada com a quebra na produção industrial.

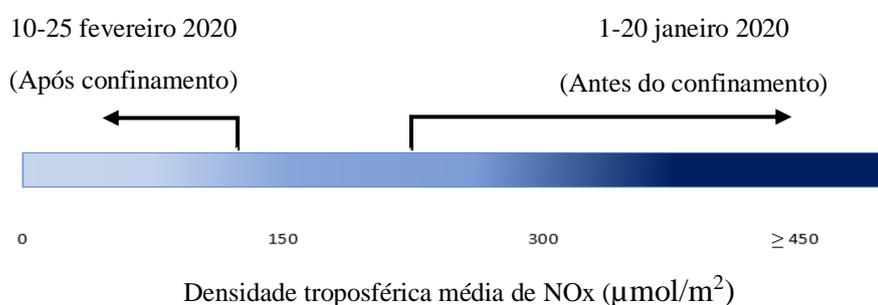


Figura 1.1 - Emissões de NO_x na China, antes e após o confinamento. (Fonte: NASA, 2020).

Paralelamente às alterações climáticas e relacionado com o desequilíbrio natural, existem problemas ligados aos recursos hídricos, por vezes designada “crise hídrica”. Também esta se deve ao crescimento exponencial da população mundial e posterior urbanização e expansão territorial. Ora, este crescimento vai requerer maior disponibilidade de água fresca, sendo geradas grandes quantidades de efluentes em diversos setores. Primeiramente, de modo a perceber a problemática do uso excessivo deste recurso, é importante evidenciar o destino da água fresca. Segundo a base de dados da AQUASAST, anualmente, 44% da água fresca disponível globalmente é usada para consumo (na agricultura, ao nível doméstico, e na indústria) e a restante parte corresponde à fração descarregada no ambiente como efluente resultante da atividade de vários setores. O estudo evidencia que os efluentes que evidenciam que os setores que apresentam maior produção provêm da agricultura (32%), da indústria (16%) e dos efluentes municipais (8%). Estes valores são relativos à quantidade de água fresca que

estes setores consomem anualmente, com o intuito de entender que se produz mais efluente contaminado do que o consumo de água fresca, como evidencia a seguinte Figura 1.2.

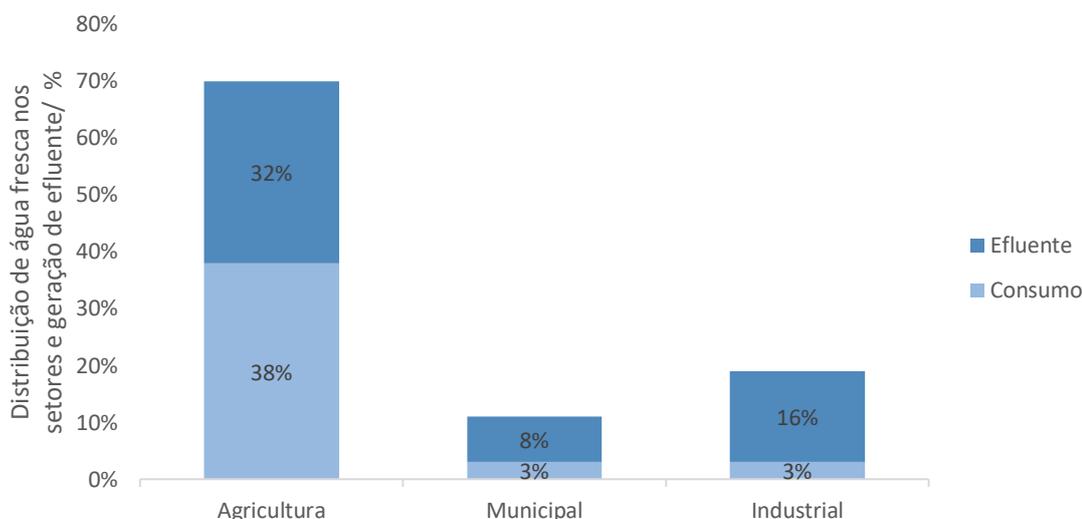


Figura 1.2 - Distribuição do consumo de água fresca e a respectiva produção de efluente em diversos setores. (Fonte: AQUASTAT)

Na prática, existe uma panóplia de impactes ambientais e sociais gerados, associados à descarga não controlada das águas residuais. Como exemplo, pode referir-se o aparecimento excessivo de nutrientes (fósforo e azoto) que levam à eutrofização de água fresca; O uso inadequado de fertilizantes que leva à contaminação química dos solos, etc. As regiões mais afetadas, a nível de grandes cargas de matéria orgânica (medida, por exemplo, através da carência química de oxigénio - CQO), são o Norte e Sul de África, Ásia e América do Sul. Curiosamente, estas regiões pertencem ao grupo dos países que apresentam maiores períodos de seca. Como mencionado anteriormente, este facto explica o aparecimento de algumas zonas aquáticas em muito má condição, sem oxigénio suficiente para manter a vida, prejudicando as comunidades que vivem da piscicultura. (WWAP, 2019)

Em suma, as atividades antropogénicas, por mais que cumpram o seu propósito, atingem a capacidade máxima num determinado tempo, levando à rutura da integridade dos sistemas de suporte vitais, resultando na necessidade de devolver alguma ordem a esta entropia causada pela atividade humana. Apesar de todo o desenvolvimento tecnológico e a gradual consciencialização para a preservação da natureza, as repercussões desses longos anos de atividade intensa, afeta-nos ainda hoje. Como o crescimento e a evolução são variáveis/fatores que se desenvolvem quase independentemente do impacto que possam ter, é considerável o incentivo à investigação de técnicas e processos alternativos, em que seja possível minimizar a dispersão de resíduos, além de melhorar a eficiência energética e processual. Desta forma

mitigam-se os impactes negativos da poluição, e contribui-se para a sustentabilidade dos sistemas produtivos, que é transversal aos setores ambientais, económicos e sociais. É desta problemática que surge a ideia subjacente a esta tese de mestrado que assenta no desenvolvimento de sistemas avançados de tratamento de efluentes.

Tendo em conta que os processos avançados de oxidação são considerados tecnologias simples, algumas são de baixo custo, com baixos impactes no meio ambiente e no homem, além de serem aplicáveis numa gama alargada de efluentes, tornam o seu estudo um interessante desafio científico. Por outro lado, considerando a prevalência dos efluentes de lagares de azeite (OMWW) na Península Ibérica e a importância desta indústria na economia de Portugal, é fulcral investigar tecnologias alternativas para o seu tratamento.

1.2 Objetivos

Este trabalho vem na sequência de uma tese de mestrado anterior (Assunção, 2019), onde se testou o processo de Fenton heterogéneo utilizando como catalisador sólido o resíduo *Red Mud* (subproduto da indústria de alumina).

Quando se trata de processos avançados de oxidação, qualquer que seja o processo, apresenta várias etapas, que devem ser estudadas ao longo do processo reacional. Este trabalho, visa testar diferentes catalisadores, partindo como referência das condições de operação já otimizadas anteriormente, de modo a estudar a sua viabilidade para depurar efluentes de lagares de azeite. Na componente experimental, testam-se os parâmetros reacionais em efluente sintético (ácidos fenólicos tipicamente encontrados no efluente de lagares de azeite).

O processo de Fenton é um processo que classicamente utiliza um catalisador homogéneo para promover a reação. Isto constitui uma desvantagem, uma vez que implica a separação do catalisador do meio reacional o que não permite a sua reutilização e promove a formação de lamas com impacte ambiental negativo. Assim, um dos principais objetivos deste trabalho foi o de selecionar um catalisador heterogéneo capaz de promover a reação e que fosse facilmente reutilizável. Numa perspetiva de economia circular, os catalisadores selecionados são ou resíduos industriais ou materiais naturais. Dos variados catalisadores selecionados, a *Red Mud* é um material residual da indústria do alumínio que apresenta propriedades interessantes ao ser reintegrado como fonte de ferro. Além da *Red Mud*, foram também testadas outras fontes naturais de ferro, como pedra vulcânica dos Açores (PVA) e pedra vulcânica das Canárias (PVV).

Além da seleção do catalisador, este trabalho tem como objetivo otimizar as condições operatórias, nomeadamente o modo de injeção do peróxido de hidrogénio que é utilizado como oxidante no processo de Fenton. A evolução da sua concentração ao longo do tempo reacional foi também tida em conta, uma vez que este reagente tem um elevado peso económico nos custos totais do processo.

A eficiência do tratamento teve em consideração não apenas a degradação dos compostos fenólicos, mas também a biodegradabilidade do efluente tratado numa perspetiva de integração do tratamento de Fenton com processos biológicos.

1.3 Estrutura da dissertação

Na presente dissertação, a estrutura do trabalho divide-se essencialmente em seis capítulos. O primeiro capítulo trata de contextualizar o âmbito do projeto, evidenciando as principais razões e objetivos para desenvolver este tema. O segundo, reúne informação teórica, fornecendo conceitos básicos para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido. De seguida, é apresentado o estado da arte, com referência a diversas fontes bibliográficas de modo a evidenciar os estudos já realizados especificamente nesta área de tratamento de efluentes. O quarto capítulo, foca-se nos materiais, métodos de análise e equipamentos utilizados. Por último, no quinto capítulo, discutem-se os resultados experimentais obtidos, e no capítulo 6, resumem-se as principais conclusões e as perspetivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2 : Enquadramento teórico

2.1. Indústria do azeite na Europa e no mundo

O azeite é um produto agrícola bastante utilizado na alimentação humana em muitos países devido às suas características naturais. A indústria do azeite representa um peso considerável ao nível social, económico e ambiental de certos países (e.g. Itália, Grécia, Espanha, Portugal, etc.). Mundialmente, existem cerca de 800 milhões de oliveiras, e admitindo que cada árvore tem capacidade para produzir entre 15-40 kg de azeitonas por ano, estima-se que a produção anual atinja uma quantidade superior a 12 Mt de azeitonas, que vai originar cerca de 2,0 Mt de azeite (Khdaïr et al., 2019; Souïlem et al., 2017).

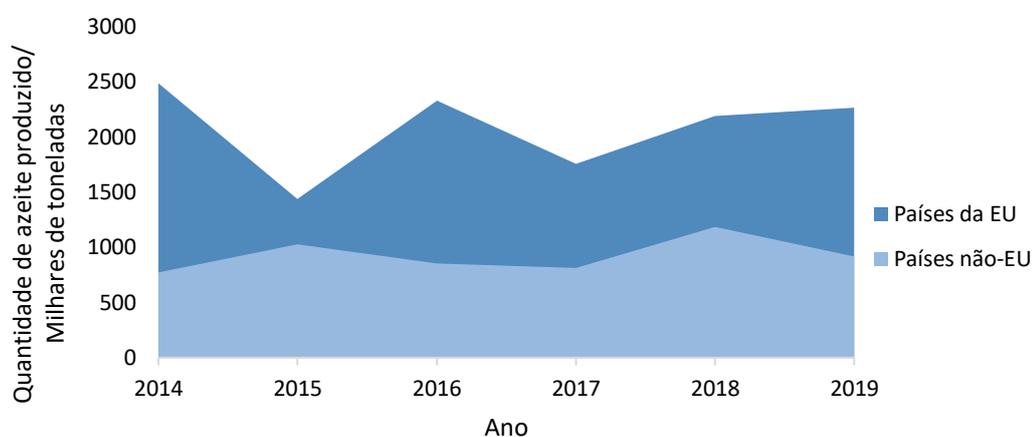


Figura 2.1 - Produção anual de azeite, na Europa e no Mundo, no período de 2018/2019 (Fonte: Delgado et al., 2019).

O processo de extração do óleo da azeitona não só é importante para a qualidade do azeite produzido, como também todos os subprodutos daí resultantes podem adquirir propriedades diferentes. Antes de mais, é importante explorar os métodos de produção de azeite, pois como referido acima, têm influência na gestão económica e ambiental de uma determinada instalação.

Existem diferentes etapas quando finalizada a colheita do fruto, como: a remoção da folha, a lavagem da azeitona, o esmagamento do fruto, a reação de malaxação e, posteriormente, a extração do óleo dando origem ao azeite. Apesar das primeiras etapas serem comuns no processamento da azeitona, é na fase da extração do óleo dos restantes componentes, que se obtém diferentes subprodutos e, conseqüentemente, com diferentes características. No processo de separação do óleo de azeitona dos restantes subprodutos, que à partida não têm valor

acrescentado, existem 2 formas distintas. Primeiro, um sistema de pressão em descontínuo, método tradicional mais recorrente em pequenas instalações e, em segundo, um sistema de extração em contínuo por centrifugação, sendo este um método alternativo ao convencional. A Figura 2.2 esquematiza as etapas na produção de azeite com especial atenção nos subprodutos originados pelos diferentes métodos de extração (Souilem et al., 2017).

O método tradicional é característico de pequenas instalações, reconhecidas por produzir um azeite de elevada qualidade. Relativamente ao processo de extração do óleo, este origina um substrato húmido (emulsão composta por azeite e água residual) e uma corrente líquida. A jusante, o óleo é separado da água por decantação ou centrifugação vertical (Souilem et al., 2017). Em relação à extração em contínuo, esta consiste na integração de um decantador e uma centrífuga, que se podem diferenciar entre duas ou três fases. Estes processos surgiram à escala industrial, permitindo maior capacidade de processamento e eficiência de extração.

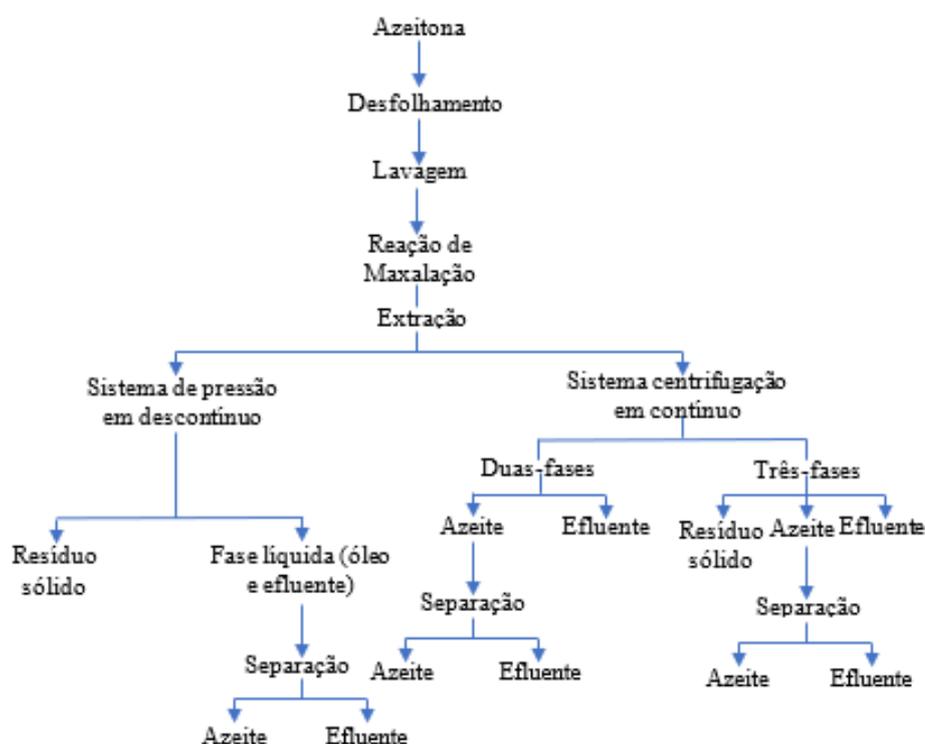


Figura 2.2 - Esquema representativo dos métodos de extração de azeite e produção de efluente.

Cronologicamente, o método de três fases surgiu como a tecnologia mais inovadora, com grandes consumos de água fresca, conseqüentemente maior produção de OMWW, bem como com maiores custos, devido ao maior número de etapas processuais. Ao longo do tempo ocorreu a intensificação destes processos, originando o sistema de duas fases, possibilitando a redução em 75% de efluentes de lagares de azeite produzidos (*Olive Mill Wasterwaters – OMWW*) (Roig et al., 2006).

A maioria das unidades de extração ainda utilizam a centrifugação em três fases ou o método tradicional, cujo OMWW é constituído maioritariamente por água resultante da própria fruta e das várias etapas do processo. O estudo apresentado por Amirante et al., (2002), salienta que a diluição da pasta resultante do esmagamento das azeitonas afeta as características do azeite, isto é, influencia a separação dos fenóis hidrofílicos entre a água e o óleo de azeite. Este fenómeno leva a uma maior transferência de compostos fenólicos para a fase líquida (efluente), diminuindo o conteúdo fenólico no azeite produzido. Este facto, resulta na perda de propriedades, como o seu sabor peculiar e propriedades antioxidantes (importante para a estabilidade e conservação do azeite) (Masella et al., 2009).

2.2. Efluentes de lagares de azeite (OMWW)

2.2.1. Caracterização dos efluentes de lagares de azeite

Tal como referido no capítulo anterior, o azeite é um produto bastante utilizado diariamente. Nos últimos 25 anos, o consumo mundial de azeite aumentou em 73%, evidenciando um aumento significativo da procura e produção deste produto (Granitto, 2016). Bem como em qualquer outro processo, além do produto final, existem correntes secundárias, que à partida não apresentam valor, e deste modo são descarregados para o meio ambiente ou, na melhor das hipóteses, são armazenados para posterior tratamento.

Neste caso, na indústria do azeite, os resíduos denominam-se efluentes de lagares de azeite (*Olive Mill Wastewaters* – OMWW). Estas águas residuais necessitam de uma maior atenção uma vez que provocam impactes negativos significativos no meio ambiente, como se irá discutir mais à frente. As estatísticas mostram que anualmente se geram cerca de 30 milhões m³ de OMWW e, apenas ¼ deste recebe tratamento apropriado (McNamara et al., 2008). Em geral, um efluente típico de lagares de azeite é constituído aproximadamente por 83% de água, 15% de matéria orgânica e 2% de compostos inorgânicos (Esteves et al., 2018). Os impactes no ambiente são significativos, devido às seguintes características: pH~5, elevada carga orgânica (CQO pode atingir valores superiores a 170 gO₂/L), compostos fenólicos (0.5 – 24 g/L) e longas cadeias de ácidos gordos, bem como a presença de compostos inorgânicos como metais e alguns minerais/nutrientes (Chatzisyneon et al., 2013). Com base nestas propriedades e atendendo a que se trata de um efluente sazonal (descarga de grandes cargas orgânicas num período limitado), durante o armazenamento podem ocorrer reações de oxidação e polimerização entre os ácidos fenólicos e lignina, originando compostos recalcitrantes, conferindo coloração escura

e maus odores. Estes compostos tóxicos têm efeitos negativos em microrganismos e plantas. Assim, os tratamentos biológicos não são adequados para depurar este tipo de efluentes.

A composição destes efluentes varia consoante a variedade de azeitona em colheita, os métodos de cultivo, a maturação do fruto, as condições climatéricas durante o cultivo e as condições de operação na unidade de extração (por exemplo, a quantidade de água adicionada e temperatura). Todos estes parâmetros vão originar OMWW com características diferentes que poderão condicionar o tipo de tratamento para o efluente que daí resulta. Segundo Khdair et al., (2017), para a mesma base de quantidade de azeitona processada, é possível verificar que o tipo de processamento consome diferentes quantidades de água e gera quantidades de resíduos muito distintas. Apesar de a quantidade de azeite produzida ser semelhante em todos os sistemas, a tecnologia de três fases gera maior quantidade de OMWW, comparativamente com as restantes. A Tabela 2.1 compara as características de diversos OMWW provenientes de diferentes processos de extração.

Tabela 2.1 - Características dos efluentes de lagares de azeite para os diferentes tipos de extração de óleo de azeite.

Referência	Sistema de extração	pH /-	TPh/ mg. L ⁻¹	CQO/ mgO ₂ .L ⁻¹	SST/ mg. L ⁻¹	Consumo de água/ L.ton ⁻¹	OMWW prod./ L.ton ⁻¹
(Amaral-Silva et al., 2016)	Duas-fases	10	547	12.2 x10 ³	2060	-	-
(Khdair et al., 2019)	Duas-fases	-	0.078	370	180	325	375
(Amaral-Silva et al., 2017)	Três-fases	4.9	21	6450	-	-	-
(Khdair et al., 2019)	Três-fases	-	12	50	23	950	985
(Reis et al., 2018)	Tradicional	5.48	591	8545	-	-	-
(Khdair et al., 2019)	Tradicional	-	38	105x10 ³	52	400	500

A observação dos dados permite verificar que o elevado conteúdo fenólico no efluente obtido pelo método tradicional pode dever-se à eficiência de extração ser baixa e o consumo excessivo de água no processo de separação. Além disso, é o método que produz maior carga orgânica, seguido da separação em três fases e, por último, em duas fases (mais sustentável no que diz respeito ao OMWW produzido). Também, o consumo de água fresca é maior na separação em três fases e menor na de duas fases.

Contudo, é no método de duas fases que se produz a maior fração de resíduo sólido, que se revela uma desvantagem para este processo, uma vez que este apresenta elevado conteúdo em humidade que, juntamente com açúcares presentes na sua composição e a fração sólida, origina um resíduo “pastoso”, limitando o manuseamento e o transporte (Suzzi e Tofalo, 2009).

2.2.2. O impacte ambiental de OMWW: ecotoxicidade e influência dos compostos fenólicos.

Os impactes ambientais negativos associados a esta atividade estão fortemente relacionados com a composição do efluente, e por se tratar de uma produção sazonal. Na prática, geralmente entre os meses de outubro a março, são gerados grandes volumes destes efluentes. Por limitação de espaço de armazenagem, há a necessidade de desenvolver processos de tratamento rápidos, simples, eficientes e com baixos custos para facilitar a sua implementação à escala industrial. Frequentemente, os efluentes são armazenados em lagoas, onde por ação do sol, vão diminuindo o teor em humidade por evaporação. (Nieto et al., 2011) Estes efluentes da indústria do azeite estão entre os de maior impacto ambiental do setor agroalimentar, por apresentarem grande variedade de contaminantes, como álcoois, lípidos, ácidos gordos, ácidos fenólicos e ácido tânico (Souilem et al., 2017). Adicionalmente, contêm também compostos inorgânicos como metais, tais como vestígios de ferro (Fe), crómio (Cr), chumbo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni), cádmio (Cd), zinco (Zn) e manganês (Mn) (Paredes et al., 2005; Pavlidou et al., 2014).

De modo a perceber a relevância de tratar adequadamente efluentes líquidos, importa salientar que apesar de mais de 70% da superfície terrestre estar coberta por água (oceanos, rios, lagos), apenas 3% está disponível como água fresca. Uma vez que, a maior parte da água doce está congelada nos glaciares, apenas 1% está disponível para consumo nos diversos setores que necessitem deste recurso natural vital à vida. À medida que aumenta a densidade populacional, é exigida cada vez mais o consumo deste recurso, o que leva à sua escassez em algumas zonas, comprometendo a qualidade de vida dessas comunidades. Desta forma é de salientar a importância dos recursos hídricos na sociedade, que é muitas vezes subestimado, sendo necessária a sua preservação e/ou regeneração a fim de minimizar o seu desperdício e contaminação. Assim, os efluentes gerados pela indústria, devem ser tratados de modo a evitar a poluição excessiva dos recursos hídricos escassos. Este facto leva a um acréscimo nos custos de investimento e operação das indústrias, que optam muitas vezes pela descarga no meio ambiente. Neste âmbito, a legislação e fiscalização são fundamentais para assegurar que um

determinado efluente é descarregado de modo a que o impacto ambiental para os ecossistemas seja aceitável. A legislação ambiental é bastante restritiva, quanto à descarga de OMWW no meio ambiente, em países como Espanha. Já nos restantes países da Europa, é permitida a descarga parcial do efluente em zonas adequadas (Kapellakiset al., 2008; Pulido, 2016).

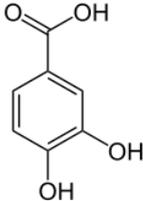
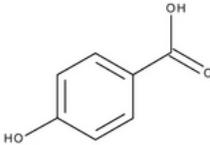
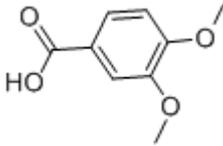
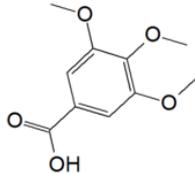
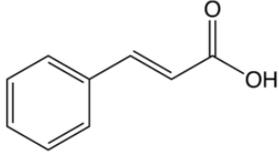
A descarga deste tipo de efluentes afeta diversos recetores, cerca de 58% é descarregado em rios e lagos, 12% é diretamente no oceano e os restantes 19% infiltra-se nos solos (Goula et al., 2017). O elevado conteúdo fenólico das OMWW confere a este efluente características fitotóxicas, resistência à biodegradação e, portanto, perigosidade para o ambiente. Relativamente a parâmetros como CQO e CBO₅, estes efluentes contêm maior carga orgânica (80-200 g O₂ /L) comparativamente aos efluentes domésticos (350-750 mg O₂/L), pelo que não podem ser encaminhados diretamente para estações de tratamento por processos biológicos (Butler, D. and Davies, 2004). Por outro lado, a riqueza dos OMWW em nutrientes como fósforo, azoto e potássio é bastante problemática, uma vez que garantem condições para o desenvolvimento e proliferação de microrganismos, e a sua fermentação natural emite gases pungentes (fenóis, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogénio), levando à libertação de maus odores. Neste sentido o uso de lagoas de evaporação para a gestão deste efluente leva ao desconforto da população envolvente. A presença de fósforo nos efluentes, potencia fenómenos de eutrofização de meios aquáticos, que perturbam os ecossistemas. O aumento da atividade microbiana tem efeitos adversos na contaminação das águas de superfície, bem como das reservas aquáticas subterrâneas (Sierra et al., 2007).

Em contrapartida, o elevado conteúdo em matéria orgânica e minerais/nutrientes indica que este efluente poderá ser utilizado como fertilizante, desde que utilizado com precaução, e de preferência após estabilizar a matéria orgânica. Como estes efluentes apresentam elevada carga orgânica, ao irrigar os solos com quantidades de efluente, vai aumentar a atividade microbiana que leva à mineralização dos compostos fenólicos presentes no efluente. Assim, a aplicação deste efluente em solos, leva à redução do consumo de água fresca (El Hassani et al., 2020). No entanto, o seu uso excessivo leva à sua infiltração e contaminação de lençóis freáticos. A mudança no processo de extração de azeite tem prejudicado o ambiente nas últimas duas décadas, gerando-se mais 60% de OMWW relativamente ao processo tradicional, devido à produção de azeite a uma maior escala, aumentando a produção de efluente num curto período (Karaouzas et al., 2011; Pavlidou et al., 2014). Neste sentido, a excessiva produção deste efluente não permite que tudo o que é gerado possa ser utilizado de maneira segura em terrenos agrícolas. Desta forma, é fulcral desenvolver tecnologias capazes de minimizar o impacto destas águas residuais.

2.2.3. Efluente simulado: caracterização química de ácidos fenólicos

Para a realização dos ensaios, em primeiro lugar é importante testar as condições de operação em efluente simulado. Deste modo é possível garantir que as características iniciais do efluente são sempre as mesmas. Neste caso, o efluente sintético pode ser constituído por uma mistura de 5 ácidos fenólicos, como apresentado nos estudos de Domingues et al., (2019) e Martins et al., (2010a) , e que estão descritos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Ácidos fenólicos utilizados para a simulação de efluente de lagares de azeite.

Ácido fenólico	Fórmula química	Estrutura molecular
3,4 – Dihidroxibenzóico	$C_7H_6O_4$	
4 – Hidroxibenzóico	$C_7H_6O_3$	
3,4 – Dimetoxibenzóico	$C_9H_{10}O_4$	
3,4,5 – Trimetoxibenzóico	$C_{10}H_{12}O_5$	
Trans-cinâmico	$C_9H_8O_2$	

2.3. Tratamento de OMWW: processos de oxidação avançados

Como referido no tópico anterior, o encaminhamento de OMWW para as estações de tratamento convencionais (tratamento biológico) não demonstra ser um processo eficiente para cumprir os limites legais estabelecidos. Além de apresentar baixa biodegradabilidade, estes efluentes durante o armazenamento apresentam uma coloração escura e libertam odores para a atmosfera. O tratamento de OMWW, de modo a que seja mais facilmente implementado numa indústria, deve ser eficiente, com baixos custos operacionais tendo em conta o carácter sazonal.

Antes de mais, importa salientar que existem diversas metodologias para a gestão de OMWW. Por exemplo, para a minimização de resíduos produzidos, pode optar-se pelo método de separação em duas fases em vez de três fases. Por outro lado, a depuração destes efluentes pode atingir-se recorrendo a tratamentos químicos adequados. A reciclagem ou recuperação dos subprodutos para posterior valorização, pode ser também uma via a seguir. Nesta dissertação vai ser dado destaque aos tratamentos para descontaminação, uma vez que se apresentam como uma solução mais abrangente face os variados resíduos produzidos pelos diferentes processos de extração industriais.

Como visto anteriormente, os efluentes de lagares de azeite, podem ser encaminhados para lagoas, que têm o objetivo principal reduzir o volume do efluente através de evaporação do conteúdo em água. Contudo, depois de algum tempo de armazenamento é intensificada a atividade de microrganismos e, conseqüentemente, o odor libertado. Estes efeitos adversos no armazenamento de OMWW, acabam por se revelar uma agravante para regiões que tenham problemas de escassez de água, tratando-se de correntes difíceis de manipular, de modo a alcançar os limites legais para a descarga destes no meio ambiente (Kirmaci et al., 2018). A maioria dos tratamentos disponíveis visam a redução da abundância em matéria orgânica presente em OMWW, bem como a degradação dos compostos fenólicos (Mameri et al., 2000).

Existem tratamentos físico-químicos que são úteis como pré-tratamento para a remoção de sólidos suspensos e para a diminuição de volume, nomeadamente a coagulação/floculação e filtração. Contudo, não são eficientes devido aos elevados custos operacionais associados, à produção de grandes cargas de lamas, fraca remoção de cor e dos compostos tóxicos nela presentes. Como alternativa, surgem os tratamentos biológicos e químicos, que são aplicados na medida em que diminuem a carga orgânica do efluente. Os tratamentos biológicos são frequentemente utilizados no tratamento de efluentes urbanos (por exemplo nas estações de tratamento de águas residuais – ETAR), devido às vantagens relativamente aos baixos custos

de operação e à eficiência na remoção de matéria orgânica. Contudo, na presença de elevadas cargas orgânicas e compostos tóxicos, esta via torna-se inviável. Segundo Rahmanian et al., (2014), tratamentos físico-químicos (neutralização, precipitação, etc.) são vias de tratamento mais baratas, mas requerem a integração de um tratamento posterior, o que aumenta o tempo de processamento. Por outro lado, processos de oxidação avançados (POA) mostram ser mais efetivos na degradação de contaminantes orgânicos dissolvidos em água, apesar do custo ser superior.

Portanto, a integração de processos pode melhorar a eficiência global na despoluição deste tipo de efluentes, ou seja, podem utilizar-se processos físico-químicos seguidos de tratamento biológico. Estudos recentes mostram que os POA permitem atingir maior biodegradabilidade do OMWW, devido ao elevado poder de oxidação dos agentes químicos utilizados. Estes processos já são comumente utilizados na indústria, sendo o processo Fenton o mais atrativo devido aos baixos custos de operação e à não seletividade das espécies oxidadas. Atualmente, este processo já é aplicado numa vasta gama de indústrias como: resíduos de laboratório, efluentes industriais (farmacêutica, pasta e papel, cosmética e cortiça) e degradação de efluentes com fenóis (Rivas et al., 2003).

Deste modo, tendo em conta a grande carga orgânica dos efluentes de lagares de azeite bem como a presença de compostos fenólicos, é necessário atingir os limites legais da gestão destes resíduos, sendo que a opção em estudo é a reação de Fenton de forma a avaliar a sua eficiência na mineralização dos compostos fenólicos.

2.3.1. Processo Fenton homogéneo

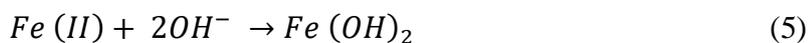
A reação de Fenton foi referida pela primeira vez pelo cientista Henry John Horstman Fenton, no final do século XIX, e surgiu do estudo da oxidação do ácido tártrico em ácido dihidroximaleico, na presença de peróxido de hidrogénio (oxidante) e iões Fe^{2+} (catalisador) (Fenton, 1984). Esta metodologia é mais comumente usada na depuração de efluentes agroindustriais, característicos de produções sazonais que geram efluentes com elevada toxicidade, como por exemplo, a indústria vinícola (Rivas et al., 2001; Ahmed et al., 2011; Gomes et al., 2018; Kallel et al., 2009).

Segundo o mecanismo de Haber e Weiss (1930), este apresenta vários pontos reacionais importantes para a compreensão do processo de Fenton. A decomposição de H_2O_2 , dada pela equação (1), por ação catalítica dos iões $Fe(II)$ originando radicais hidroxilo ($OH\cdot$), em meio ácido. O peróxido de hidrogénio, é uma fonte de radicais hidroxilo, altamente reativa e não-

seletiva, com uma vasta gama de atuação em diversos poluentes orgânicos (Walling, 1975). Este passo reacional, evidencia os mecanismos de decomposição de H_2O_2 , essenciais para promover a mineralização dos compostos refratários presentes em OMWW. A equação (2), segue um mecanismo de decomposição de H_2O_2 , reconhecido como o processo de regeneração do catalisador, isto é, redução de Fe^{3+} em Fe^{2+} (Giannakis et al., 2017). Por outro lado, as equações (3) e (4) representam o efeito *scavenger* (reações paralelas), que afetam a eficiência do processo, tendo em conta que os radicais estão a ser consumidos para formar outros compostos, mas com menor poder oxidativo (radicais hidroperóxido) e água (Bautista et al., 2008; Martins et al., 2010). Em particular, a equação (4), evidencia o consumo de radicais hidroxilo com Fe(II), responsável pela formação de aniões OH^- (outra fonte do efeito *scavenging*).



Assim, é evidente a importância de ajustar as dosagens de reagentes do ponto de vista da dinâmica da reação, ou seja, de modo a evitar fenómenos *scavenging* e maximizar a eficiência do processo. Como referido anteriormente, a reação de Fenton, é favorecida em meio ácido (pH entre 2.5 e 3.0), de modo a prevenir o aumento dos valores deste parâmetro (concentração de aniões OH^- aumenta), que provoca a precipitação de ferro ($Fe(OH)_2$), como evidencia a equação (5) (Ltaïef et al., 2017).



De acordo com Neyens & Baeyens, (2003), o processo é eficiente em condições ambiente (pressão e temperatura), sendo o tempo de reação relativamente curto face a outros processos existentes. Os reagentes envolvidos não apresentam perigosidade ao utilizador nem requerem a utilização de equipamentos específicos. Relativamente à degradação de compostos orgânicos revela-se uma técnica promissora, resultando na diminuição da carga orgânica (CQO e CBO_5) e o aumento da capacidade de beneficiar a biodegradabilidade do efluente final (aumento de CBO_5/CQO). Este indicador permite determinar se o efluente pode ser degradado por meio de um processo biológico.

A eficiência da reação de Fenton está dependente de determinados parâmetros como: a razão oxidante/catalisador ($H_2O_2/Fe(II)$), importante para otimizar as quantidades de reagentes de modo a obter o maior grau de biodegradabilidade e uma menor quantidade de peróxido residual; o pH do meio (valores entre 2.5 e 4.5), Peres et al., 2004); temperatura; e a presença de radiação. De facto, o processo é mais eficiente quando conduzido em meio ácido, para permitir a solubilização do catalisador na fase líquida e promover a decomposição de H_2O_2 . Além disso, caso a reação seja de carácter homogéneo (utilização de catalisadores solúveis), esta exige a integração de uma etapa posterior de separação, para remover o catalisador dissolvido no líquido através da promoção da formação de lamas ($Fe(OH)_3$) insolúveis. Normalmente, a quantidade de ferro utilizada é superior à legalmente decretada (2 mg/L) aquando da descarga do efluente nos recursos hídricos. Sendo assim, é necessário neutralizar o meio (pH entre 6.5-7.0), levando à precipitação de ferro sob a forma de lamas (Reis et al., 2018). Importa referir que estes resíduos podem tornar-se numa nova fonte de poluição (precipitam outros compostos poluentes além de ferro), o que é indesejável para a minimização do impacto ambiental. Adicionalmente, o aumento de ferro residual influencia a eficiência da reação bem como o aumento da condutividade do meio (Domingues et al., 2018).

A utilização de sais solúveis de ferro como catalisador, leva a que no final da reação, existam limitações para o encaminhamento direto para estações de tratamento biológicas. Deste modo, é necessária uma etapa de separação das lamas de $Fe(OH)_3$ (hidróxidos de ferro insolúveis), precipitado formado pela adição de uma base ao meio (necessária para a neutralização do efluente). Estas lamas são posteriormente removidas após a sedimentação. Diversos estudos, testaram a possibilidade de usar diretamente lamas de ferro como catalisador para tratamentos posteriores (Kishimoto et al., 2013). Assim, o ferro recuperado poderia ser reencaminhado para o processo de Fenton, minimizando o desperdício deste e, por conseguinte, os custos de operação (Qiang et al., 2002). Como a reação de Fenton é frequentemente utilizada na indústria, quantidades consideráveis de lamas são produzidas e que requerem gestão adequada.

Uma das alternativas promissoras, é a recuperação de ferro por permuta iónica (PI) de modo a recuperar o catalisador e a fim de evitar a formação de lamas de ferro. Fundamentalmente, esta técnica consiste na troca de iões presentes no sólido por iões de ferro em fase líquida, numa proporção estequiométrica, que garante a estabilidade/neutralidade do sólido e do líquido. Em comparação com outros tratamentos físico-químicos (por exemplo, precipitação, osmose reversa e adsorção), a PI mostra ser uma tecnologia simples e eficiente na remoção de iões (Valverde & Rodríguez, 2006). O desempenho deste processo está dependente

de vários fatores, como o tempo de contacto (entre a resina e a fase líquida), condições de temperatura e pressão, valor de pH, o caudal de líquido em contacto com a resina, a carga de iões a remover e acima de tudo, do tipo de resina (Caetano & Cortina, 2009). Geralmente, recorre-se a resinas comerciais, pois algumas revelam uma grande afinidade com iões de ferro, como: Diaion CR11, Amberlite IRC 748, Amberlite IR-120H, Dowex Marathon C, entre outras.

2.3.3. Fenton heterogéneo

Em alternativa aos processos homogéneos, existe a possibilidade de utilizar catalisadores sólidos. Deste modo, a operação passa a ser heterogénea e deixa de existir a limitação evidenciada pela necessidade de remoção de ferro solubilizado. À partida este tipo de operação permite uma melhor recuperação do catalisador para reutilização em vários ciclos, sem acrescer custos de operação (Domingues et al., 2018). Outro aspeto interessante é a possível não acidificação do meio para assegurar a solubilização do catalisador. No entanto, o pH poderá continuar a ser um parâmetro importante para garantir operações eficientes.

Neste método, o conteúdo do catalisador sólido deve ser rico em ferro ou outros elementos com propriedades catalíticas semelhantes, de modo a promover o poder oxidativo de H_2O_2 . Nesta dissertação, irá ser estudado o comportamento da reação de Fenton com a utilização de catalisadores como: *Red Mud*, pedra vulcânica das Canárias (de cor vermelha) e dos Açores (de cor preta). Segundo os estudos apresentados por Domingues et al., (2019) e Martins et al., (2013), estes materiais apresentam conteúdo férrico considerável e sem necessidade de modificações, mostrando-se à priori materiais com potencial a aplicar no processo de *Fenton*. Assim, o foco é atingir um reduzido impacte ambiental, promover economia circular e com baixos custos, a partir do uso de resíduos da indústria metalúrgica e outros disponíveis na natureza, como catalisador. Ao integrar-se um subproduto de uma indústria como catalisador num outro processo distinto, estende-se o ciclo de vida do material, podendo diminuir-se os impactes ambientais.

Red Mud

A *Red Mud* é um resíduo sólido da indústria metalúrgica, rico em ferro, originado pela digestão de bauxite e soda cáustica para a produção de alumina (Al_2O_3), pelo processo Bayer (Sutar, 2014). Segundo Liu et al., (2011), cerca de 35 a 40% do minério de bauxite transforma-se num resíduo alcalino (*Red Mud*), apresentando valores de pH entre 10 e 12.5. Contabiliza-se que para cada tonelada de alumina produzida, cerca de 0.8 a 1.5 t de *Red Mud* são libertadas

para o meio ambiente, sendo globalmente geradas cerca de 70 Mt deste resíduo sólido. A *Red Mud* é constituída por partículas finas e com outros metais na sua composição, sendo que quando libertados no meio ambiente, podem acarretar sérios impactes negativos nos ecossistemas. Tais impactes são a acumulação de metais nos meios aquáticos colocando em risco os aquíferos e animais que neles habitem, contaminação de solos e, potenciais danos para a saúde humana (pela suspensão de pós no ar). A somar a todos estes fatores está o custo elevado da gestão da *Red Mud*, para a indústria metalúrgica. Deste modo, é muito relevante encontrar novas soluções para a reutilização deste resíduo (Sutar, 2014).

Ao longo dos últimos anos, foram sendo desenvolvidas algumas aplicações para este material, tais como: adsorventes para a remoção de metais pesados, preparação de materiais cerâmicos, cimento, catalisadores, entre outros. Esta última aplicação é interessante para a reação de Fenton heterogéneo, promissor a nível económico e com benefícios a nível ambiental.

Rocha vulcânica das Canárias e Rocha vulcânica dos Açores

De acordo com alguns estudos, o uso de materiais de origem vulcânica como catalisador, poderia ser uma mais valia em processos de tratamento de efluentes. Alguns casos de estudo têm sido investigados. Valdés et al., (2008) recorreu a areia vulcânica como catalisador heterogéneo em processos de ozonólise. Martins et al., (2014a) estudou a utilização de pedras vulcânicas na descontaminação de efluentes de lagares de azeite. Estes materiais de origem natural, têm a vantagem de existirem em elevadas quantidades e poderem ser considerados catalisadores de baixo custo. As pedras vulcânicas, são constituídas maioritariamente por metais e apresentam elevada porosidade, como irá ser discutido nos capítulos posteriores (Gomes et al., 2018). Este material é tipicamente encontrado em regiões próximas de atividade vulcânica. Neste caso foram recolhidas pedras vulcânicas da região dos Açores (pedra preta) e da região das Ilhas das Canárias (pedra vermelha).

2.3.4. Foto-Fenton

Durante a reação de Fenton, ocorre a oxidação de Fe(II), conduzindo à acumulação de Fe(III), que influencia a eficiência do processo, uma vez que os iões Fe(II) são mais reativos na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio (equação (1)). A oxidação de Fe(II) torna-se uma problemática a considerar quando se otimiza a dosagem de H₂O₂ e este, ao mesmo tempo, acarreta custos de operação ao processo. Assim, o uso de radiação (fotões) pode ser uma via que permite a foto-redução dos iões de Fe(III) em Fe(II), sob a forma de $Fe(OH)^{2+}$, como

indica a equação (6). Além desta vantagem, também a ação da radiação promove a fotólise do peróxido de hidrogénio, de modo a originar mais espécies de radicais hidroxilo, equação (7). (Oliveira et al., 2007)



Os materiais utilizados como catalisadores, devem ser foto sensíveis (maior facilidade na absorção de radiação), bem como a utilização de materiais de baixo custo é uma abordagem interessante do ponto de vista económico. Também o foto-Fenton apresenta melhores resultados em meios com pH igual a 3, devido à maior solubilidade dos complexos hidroxilo, $Fe(OH)^{2+}$, e ao aumento da foto atividade dos mesmos. Estudos revelam que o processo de foto-Fenton é, na maioria das vezes, mais eficiente que o processo normal de Fenton. A utilização de lâmpadas UV pode ser uma via para aumentar a taxa de degradação. Já a radiação solar não apresenta valores de degradação tão promissores, apesar de diminuir os custos de operação (Domingues et al., 2018).

Capítulo 3 : Estado da arte

Como referido anteriormente, de modo a que os processos de depuração de efluentes OMWW atinjam um maior nível de eficiência, é necessário otimizar diversos parâmetros importantes para garantir as condições de operabilidade. Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura, baseada em estudos onde foram aplicados processos de oxidação avançados, com especial foco em efluentes de lagares de azeite.

Esta síntese de informação, passa pela comparação do processo de Fenton homogéneo e heterogéneo, comparando a sua aplicação tanto em efluentes simulados (simulação de OMWW a partir de um conjunto de ácidos fenólicos) como em efluentes reais de OMWW, quando utilizados diferentes tipos de catalisadores. Além dos processos de depuração destes efluentes, também foi abordada a integração de processos de separação para a remoção de catalisador (reutilização).

3.1. Fenton homogéneo

3.1.1. Efluente simulado

Efeito do catalisador

Como discutido no capítulo anterior, no processo de Fenton homogéneo utiliza-se como catalisador sais de ferro (*counter ion*), nomeadamente sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Assim, os próprios efluentes e catalisadores contêm alguns aniões, por exemplo iões Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- e SO_4^{2-} , que segundo alguns autores podem afetar a eficiência global da reação. Este facto, deve-se ao papel fundamental na promoção de reações em cadeia e a degradação dos componentes poluentes, por ação de radicais hidroxilo. Esteves et al., (2018) indicaram que não se verifica uma diferença significativa na remoção de compostos fenólicos entre os 3 catalisadores (remoções superiores a 97%). Contudo, evidenciam-se diferenças significativas nas remoções de carbono orgânico total (TOC). O sulfato de ferro exibiu melhores resultados na remoção de TOC, atingindo uma remoção de 44%, comparativamente ao cloreto de Fe(III) e nitrato de Fe(III), que chegaram a 41% e 39% respetivamente. Resultados semelhantes foram apresentados por Martins et al., (2010a) e Lucas & Peres, (2009) para as remoções de conteúdo fenólico e TOC, nas mesmas condições de operação. Siedlecka et al., (2007) referem uma menor eficiência na

degradação de MTBE, relacionada ao uso de sais de cloreto e nitrato, que pode ser explicada pela conversão mais lenta de Fe(III) em Fe(II), equação (2) do Capítulo 2, e/ou promoção da formação de espécies de radicais menos reativas, diminuindo o poder de oxidação. De Laat et al., (2006) mostraram que a presença de íões cloreto leva à formação de complexos de Fe(III) e cloro e originam radicais $Cl_2\cdot$ (efeito *scavenging* a pH=3), tendo estes um menor poder oxidativo e, conseqüentemente, menor eficiência na oxidação dos compostos orgânicos.

Efeito da razão $H_2O_2/Fe(II)$

As concentrações de peróxido de hidrogénio e Fe(II) são parâmetros importantes na eficiência do processo de Fenton. Em particular, vários autores destacam a razão oxidante/catalisador ($H_2O_2/Fe(II)$), no que diz respeito ao grau de mineralização dos compostos orgânicos e à remoção da cor do efluente (Hodaifa, 2018; Kirmaci et al., 2018). Outro aspeto importante relacionado com estes reagentes, prende-se com os custos acrescidos ao processo, maioritariamente associados ao H_2O_2 . Tendo em conta que cerca de 75% do custo total de operação advém deste reagente, tornando-se fundamental a otimização deste parâmetro (Domingues et al., 2018; Rivas et al., 2001).

De modo a otimizar as quantidades de oxidante e catalisador, ou seja, atingir o maior grau de degradação dos compostos orgânicos (para cumprir os limites legais de descarga) e reduzir as quantidades residuais de peróxido (fomentando menores custos de operação), adota-se a estratégia da oxidação parcial dos poluentes em compostos intermédios com menor impacto ao invés de promover a mineralização total. A razão estequiométrica (teórica) de 2.125 g de H_2O_2 por grama de CQO removido (Lucas & Peres, 2009) ou 3 mol de H_2O_2 por mol de CQO, indicado por Rivas et al., (2001), são valores de referência. Por outro lado, a dosagem real de peróxido é relativamente superior devido ao efeito de *scavenging*, equação (3) e (4), de modo a maximizar a produção de radicais hidroxilo (Martins et al., 2010a; Zazo et al., 2009).

Segundo Martins et al., (2010a), através um estudo para avaliar que variáveis têm maior impacto na eficiência de degradação, concluíram que existe uma forte relação entre as quantidades de H_2O_2 e Fe(II). Esta relação mostra um maior impacto na remoção de TOC, onde se revela substancial a ligação entre a dosagem de ferro utilizada e a mineralização dos compostos fenólicos atingida. Portanto, quando é estudado o processo apenas alterando uma das variáveis, verifica-se que o aumento de H_2O_2 leva a uma diminuição na remoção de TOC, inibindo a regeneração de Fe(III), para formar complexos com este (nomeadamente $Fe(OH)_3$). Já com o aumento da quantidade de Fe(II), atinge-se um maior grau de mineralização e

degradação de matéria orgânica, uma vez que o ferro tem a capacidade de acelerar a conversão de H_2O_2 em radicais hidroxilo, minimizando o aparecimento do efeito *scavenging*. Importa referir que o aumento de Fe(II) é vantajoso até a uma determinada quantidade, pois um excesso deste promove o aparecimento do efeito referido anteriormente, uma vez que existe o aumento da quantidade de Fe(III), inibindo a regeneração do Fe(II). Este comportamento não contribui para a remoção de matéria orgânica (CQO) em efluentes de lagares de azeite, Hodaifa et al., (2013).

Esteves et al., (2018) e Martins et al., (2010a) verificam também que a maior taxa de degradação ocorre nos primeiros 30 min de reação seguida de um crescimento mais atenuado até ao final de 180 min. Sugerem também que o aumento da quantidade de ferro promove maior degradação de compostos fenólicos. Em relação à dosagem de H_2O_2 , à medida que se aumenta este parâmetro, a mineralização de compostos orgânicos é incrementada. Portanto, a degradação total de compostos fenólicos foi sempre superior ($\geq 90\%$) ao valor de TOC removido (valor máximo de 57.8%), quando se aumenta a quantidade de ferro (desde $[Fe(II)] = 25$ até 100 mg/L e com o aumento de $[H_2O_2] = 2.0, 3.0$ e 4.0 g/L). Este comportamento deve-se à decomposição dos compostos fenólicos em compostos refratários, com menor peso molecular, devido à insuficiência do poder oxidativo por parte das espécies OH^\cdot , para estes compostos refratários (Kallel et al., 2009; Martins et al., 2011).

Influência do pH e da temperatura

O potencial de oxidação dos radicais hidroxilo diminui com o aumento do pH, uma vez que o H_2O_2 estabiliza-se como $H_3O_2^+$, devido à interação de H_2O_2 com iões H^+ , que conseqüentemente, inibe a reação deste com Fe(III) (e mais tarde a regeneração de Fe(II)). A diminuição do potencial de oxidação, em meios menos ácidos, leva à formação de complexos como $Fe(OH)_3$, que poderão precipitar. Por conseguinte, a eficiência global do processo vai diminuir, comprometendo o tratamento destes efluentes.

Segundo Esteves et al., (2018), são obtidos melhores resultados de degradação de TOC quando o valor do pH sobe de aproximadamente 3.7 para pH=5.0, atingindo remoções de conteúdo fenólico superior a 99% e remoções de TOC de 52.8% para 56.6%. Já a pH 7, a percentagem de remoção de TOC e compostos fenólicos diminui drasticamente. Desta forma, tende a formar complexos férricos por precipitação, ou a autodecomposição do H_2O_2 em O_2 e H_2O , catalisada por $Fe(OH)_3$ (inibindo a geração de radicais hidroxilo), ou até à redução do potencial oxidativo das espécies oxidantes. De facto, a maior remoção de TOC (56.6%) ocorre

a pH igual a 5.0, com diminuição da acidez do meio após alguns minutos do início da reação. Nieto et al., (2011) verificaram que para valores de pH superiores a 3 obtêm-se maiores remoções de conteúdo fenólico bem como de CQO. Em relação à degradação dos compostos fenólicos, atingiram-se valores até 97.7%. Em contrapartida, em processos de *Fenton-like*, concluem que este é sensível para valores acima de pH 3, com a formação de complexos $Fe(OH)_3$, afetando a eficiência global (Wang et al., 2016).

Este comportamento foi igualmente sugerido por Hodaifa (2018). Por estas razões, tendo em conta as características acídicas típicas de efluentes de lagares de azeite, torna a aplicabilidade da reação de Fenton economicamente atrativa, uma vez que a etapa de ajuste de pH é suprimida.

Em relação ao efeito da temperatura na reação de Fenton, mostra-se complexa a sua análise devido ao impacto desta variável na degradação do peróxido de hidrogénio em subprodutos como H_2O e O_2 . Alguns estudos científicos sugerem que a eficiência do processo pode ser melhorada pelo aumento de temperatura, na medida em que a barreira da energia de ativação é mais facilmente ultrapassada (Xu et al., 2014). Contudo, Esteves et al., (2018), sugeriram que a temperatura de 50 °C conduz a menor remoção de TOC, comparativamente com os ensaios realizados a 30 e 40 °C, onde se atingiram remoções de 54.4% e 56.5-57.5%, respetivamente. Para temperaturas inferiores, 20 °C, foram obtidos os valores de remoção mais baixos, ou para obter resultados equivalentes, o tempo de reação teria de ser estendido além dos 300 min. Deste modo, conclui-se que a temperatura ótima de operação é cerca de 30°C, devido à diferença mínima no valor de TOC final incluindo a minimização dos gastos energéticos para aumento de temperatura. Conclusões semelhantes foram retiradas a partir do trabalho realizado por Nieto et al., (2011), onde foram realizadas experiências para diferentes valores de temperatura, verificando-se que o valor ótimo é de 30 °C. Neste caso, foram obtidas remoções de CQO entre 77% e 88.9% e quantidades residuais de H_2O_2 (aproximadamente zero). Foi também verificado, que a temperaturas mais baixas, as taxas de remoção são inferiores, bem como as quantidades residuais de peróxido são significativas. Deve notar-se que à escala industrial, pode não ser necessário o controlo de temperatura devido à natureza exotérmica da reação, podendo esta ser operada a condições ambiente (pressão e temperatura). Pode assim admitir-se que o aumento de temperatura influencia mais a degradação de peróxido em água e oxigénio do que a degradação dos compostos orgânicos.

Injeções periódicas de peróxido de hidrogénio

A procura pela diminuição de peróxido de hidrogénio residual no final da reação, é importante na medida em que o reagente não estará a ser desperdiçado. Tal como foi referido anteriormente, a temperatura tem influência na conversão de H_2O_2 . Deste modo, será importante avaliar se a injeção periódica deste reagente, desfasada ao longo do período de reação, tem um efeito positivo no processo. No trabalho realizado por Martins et al., (2010a) sugere-se que a injeção desfasada de H_2O_2 ao longo do tempo de reação, promove a remoção de TOC no final. Neste estudo foram testados 3 modos de injeção diferentes: i) introdução da quantidade total no início da reação; ii) injeção desfasada em 6 tempos diferentes; e iii) 12 injeções com 30 min de intervalo entre cada. Os resultados mostraram que se podiam obter mineralizações de 55.7%, 61.4% e 67%, respetivamente. Estes resultados podem estar fortemente relacionados com o efeito *scavenging* se a quantidade de oxidante estiver em concentração elevada em solução, ou seja, à medida em que são introduzidas pequenas frações de H_2O_2 ao longo da reação, este é consumido para gerar radicais hidroxilo, fundamentais para a degradação de compostos fenólicos não se acumulando e evitando o efeito *scavenger*. Por último, importa salientar que a quantidade de H_2O_2 diminui quando se aumenta a razão $H_2O_2/Fe(II)$, ou seja, quando se aumenta a quantidade de catalisador, proporciona-se o consumo do H_2O_2 e, conseqüentemente, uma diminuição do valor de CQO (Hasan & Wan Daud, 2012).

Na Tabela 3.1 resumem-se alguns estudos científicos onde foi aplicada a reação de Fenton em efluentes simulados.

Tabela 3.1 – Condições de operação para processos de Fenton homogéneo, aplicado a efluentes simulados.

Referência bibliográfica	Características do efluente	Condições de operação	Observações
(Esteves et al., 2018)	pH = 3.7 TOC = 321.4 mg C/L TPh = 361.9 mg C/L CQO = 805.9 mg O_2 /L CBO ₅ = 207.3 mg O_2 /L CBO ₅ /CQO = 0.26	pH = 5.0 T = 30°C [catalisador] = 100 ppm [H_2O_2] = 2.0 g/L	Remoções: TPh > 99% TOC > 56% CBO ₅ /CQO Final = 0.37
(Martins, Rossi, et al., 2010)	TOC = 370 ppm TPh = 350 mg/L CQO = 978 mg O_2 /L CBO ₅ = 291 mg O_2 /L CBO ₅ /CQO = 0.30	pH = 3.0 T = 25°C [catalisador] = 271 mg/L [H_2O_2] = 488 mM	Remoções para 12 injeções periódicas: TOC = 67% CQO ≈ 82% CBO ₅ ≈ 50% CBO ₅ /CQO Final = 0.80

3.1.2. Efluente real

Quando se trata de efluente real de lagares de azeite, uma das principais diferenças entre este e o sintético (simulado) é o aumento da carga orgânica e da complexidade de moléculas por unidade de volume. Tal como referido no subcapítulo 2.2, as características do efluente variam de acordo com diversos fatores, como a região de colheita e o processo de extração, realçando-se que as condições de efluente não são sempre constantes ao longo do tempo. Anteriormente foi avaliada, de acordo com estudos da literatura, a dinâmica do processo de um efluente simulado, onde são considerados baixas cargas orgânicas, efluente incolor e sem odor. Contudo, todas estas condições devem ser também estudadas para efluentes reais. Por outro lado, é essencialmente ser bem determinada a proveniência do efluente que está a ser objeto de estudo, uma vez que esta tem impacto significativo nas suas características.

A Tabela 3.2 resume alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo a aplicação do processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite. A partir desta informação, é possível verificar que o pH do meio é bastante variável e, acima de tudo, a maioria dos efluentes apresentam pH acima de 5. Como averiguado anteriormente, um efluente simulado apresenta um pH próximo de 3, que é o ideal para proceder à reação de degradação de compostos fenólicos através do reagente de Fenton, não requerendo de ajuste e implicando um menor custo associado ao processo.

Já numa situação real, nestas condições a eficiência do processo não é maximizada, exigindo um ajuste da acidez do meio de modo a possibilitar a solubilização do catalisador e, por conseguinte, a degradação dos compostos poluentes por ação dos radicais livres. No entanto, Amaral-Silva et al., (2017) apresentaram uma alternativa interessante que envolveu o condicionamento do efluente de lagar de azeite, implementado uma etapa de pré-coagulação (utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), promovendo a remoção até 40% de sólidos suspensos totais (SST) e diminuição de CQO até 38%. Este condicionamento permitiu a diminuição do pH do efluente (devido ao agente coagulante utilizado), suprimindo a necessidade do ajuste desta variável quando encaminhado para o processo de oxidação. É importante realçar que à medida que se aumenta a dosagem de coagulante, maior é a percentagem de remoção de CQO, mas em excesso leva à diminuição do valor de pH para valores inferiores a 3, afetando posteriormente a eficiência do processo Fenton.

Relativamente ao processo de oxidação, no estudo da reação aplicada ao efluente simulado, verificou-se que o catalisador com maior capacidade na remoção de compostos fenólicos seria o sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), tendo em conta a sua capacidade em originar

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

radicais livres (Esteves et al., 2018). Transpondo para a utilização do processo em efluente real de lagares de azeite, este catalisador mostra também resultados promissores, uma vez que Kiril Mert et al., (2010) e Reis et al., (2018) removeram mais de 80% de conteúdo fenólico e compostos orgânicos. A elevada razão de $H_2O_2/Fe(II)$ originou maiores valores de remoção de carga orgânica e o efluente final apresentou condições para ser posteriormente depurado num processo biológico (coeficiente de biodegradabilidade – CBO_5/CQO = de 0.38 para 0.50). Já quando se foram testados os processos de Fenton convencional e o Fenton-*like*, mostrou-se que o uso de $FeCl_3$ como catalisador garante maiores remoções de compostos fenólicos e CQO, cerca de 91% e 88% ($[H_2O_2] = 3500$ mg/L; $[FeCl_3] = 2500$ mg/L).

Nieto et al., (2011) sugeriram razões mássicas de $Fe(III)/H_2O_2$ entre 0.02 e 0.04, pois permite atingir remoções de matéria orgânica e compostos fenólicos acima dos 90%. Além de apresentar melhores resultados, o processo Fenton-*like* reduz a formação de lamas (apesar de serem mais compactas), comparativamente aos processos de coagulação/floculação. Contudo, várias estudos mostraram que a taxa de mineralização é maior em processos de Fenton convencional relativamente a Fenton-*like*, devido à capacidade do catalisador ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) na formação imediata de radicais hidroxilo (Kiril Mert et al., 2010).

Tabela 3.2 – Condições de operação para processos de Fenton homogêneo, aplicado a efluentes de lagares de azeite.

Referência bibliográfica	Características do efluente	Condições de operação	Observações
(Hodaifa et al., 2013)	pH = 6.1 TPh = 66.2 mg/L CQO = 4017 mgO ₂ /L CBO ₅ = 207.3	pH = 3.0 T = 25°C [catalisador] = 346 mg/L [H ₂ O ₂] = 17.322 mg/L H ₂ O ₂ /Fe(II)= 0.058	Remoções: TPh = 99% CQO = 97%
(Nieto et al., 2011)	pH = 7.24 TPh = 44.0 mg/L CQO = 4017 mg O ₂ /L CBO ₅ = 1672.9 mg O ₂ /L	pH = 3.0 T = 30°C [H ₂ O ₂] = 100 g/dm ³ Catalisador/ H ₂ O ₂ = 0.04	Remoções: TPh = 99.8% CQO = 92.6
(Kiril Mert et al., 2010)	pH = 5.2 TPh = 5.58 g/L CQO = 115 g O ₂ /L CBO ₅ = 207.3 mg O ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.26	[catalisador] = 2500 mg/L [H ₂ O ₂] = 3000 mg/L	Remoções: TPh = 86% CQO = 81% V _{lomas} = 350 mL/L
		[catalisador] = 3000 mg/L [H ₂ O ₂] = 3500 mg/L	Remoções: TPh = 91% CQO = 88% V _{lomas} = 300 mL/L
(Amaral-Silva et al., 2017)	pH = 4.9 TPh = 21 mg/L CQO = 6450 mg O ₂ /L CBO ₅ = 2130 mg O ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.33	pH = 3.4 [catalisador] = 1500 mg/L [H ₂ O ₂] = 4500 mg/L H ₂ O ₂ /catalisador = 10	Remoções: TPh = ND CQO = 75% CBO ₅ /CQO = 0.37
(Reis et al., 2018)	pH = 5.48 TPh = 591 mg/L CQO = 8545 mg O ₂ /L CBO ₅ = 3285 mg O ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.38	pH = 3.5 T = 25°C [catalisador] = 50 mg/L Catalisador/ H ₂ O ₂ = 0.002	Remoções: TPh = 97.3% CQO = 80.7% CBO ₅ /CQO = 0.50
(Amor et al., 2015)	pH = 4.8 TPh = 2.10 g/L CQO = 92.5 g O ₂ /L CBO ₅ = 32.1 g O ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.35	pH = 3.5 T = 30°C [catalisador] = 2 g/L [H ₂ O ₂] = 18700 mg/L H ₂ O ₂ /catalisador = 15.0	Remoções: TPh = 81.7% CQO = 17.6%

A permuta iônica é um processo que permite a remoção de íons do seio de fluidos. Neste sentido, pode ser utilizado no seguimento de um processo de Fenton homogêneo de forma a remover o ferro da solução, promovendo a sua recuperação. Diversos fatores estão associados à eficiência da permuta iônica: tipo de resina e respectivas dosagens, condições de temperatura, pH e caudal. O essencial nesse tópico é discutir a disponibilidade de resinas que apresentam melhores resultados na depuração de efluentes de lagares de azeite.

Víctor-Ortega et al., (2016), apresenta um estudo onde analisa a eficiência de 2 resinas em efluente simulado e posteriormente em efluente real. Tais resinas são: Dowex Marathon C (catiônica, eficiente numa gama estendida de pH entre 0 e 14) e Amberlite IRA-67 (aniônica, funcional numa gama de pH entre 0 e 7). As condições de operação ótimas são foram 25°C e um caudal de 10 L/h. Do trabalho resulta que a configuração mais promissora é a resina

catiônica seguida de resina aniônica (C+A), atingindo o equilíbrio ao final de 20 min. Quando adotando uma configuração alternativa (A+C), o equilíbrio é apenas atingido ao final de 40 min, em ambos os efluentes, uma vez que a resina catiônica é ativa em toda a gama de valores de pH. A partir destas condições verificam-se remoções próximas de 100% aquando avaliada a condutividade do meio tratado, isto é, remoções significativas de ferro (níveis abaixo dos limites máximos legais). Por fim, dosagens superiores a 20 g/L e 30 g/L, Dowex Marathon C e Amberlite IRA-65 respetivamente, reduzem a eficiência do processo mostrando-se ser um parâmetro chave. Em relação à temperatura do meio, verificaram ser um parâmetro importante para a eficiência do processo. Primeiramente, para a remoção de ferro, a temperatura não mostrou ser um fator chave, uma vez que obtiveram remoções de 100% para a gama de temperaturas (25° a 45°C). Em contrapartida, para a remoção de compostos fenólicos, já se verifica uma forte relação, onde o estudo evidencia melhores resultados para temperaturas mais baixas (25 °C) do que para temperaturas superiores (45 °C), com eficiências de 60% e 40%, respetivamente. Também Roostaei & Tezel, (2004) realçaram este efeito na eficiência de permuta iónica com o aumento da temperatura, na medida em que a capacidade de adsorção da resina diminui com o aumento de temperatura.

Reis et al., (2018) integraram a permuta iónica após tratamento oxidativo de Fenton, de modo a evitar a alcalinização do meio e, assim, não precipitar o ferro que leva à formação de lamas ferrosas. Este estudo foi realizado utilizando uma resina catiônica fraca, Lewatit TP 207, com o intuito de avaliar a influência da carga orgânica do efluente na eficiência de remoção do conteúdo férrico. As cargas orgânicas até 1000 mg O₂/L favoreceram a remoção de ferro, isto é, os compostos como ácidos orgânicos têm influência na interação entre os iões de ferro e a superfície da resina. O estudo indica também que a afinidade é maior entre a resina e iões de Fe(III) em vez de Fe(II), atingindo remoções de 100% e 35%, respetivamente. Tal fenómeno é explicado pela maior carga dos iões Fe(III) que promovem as interações eletrostáticas mais fortes com a superfície da resina. Portanto, com cargas de resina superiores a 40 g/L é possível obter remoções acima dos 90% de ferro e a integração de permuta iónica com este processo oxidativo revela-se promissor para evitar a produção de lamas de ferro. Esta informação é apresentada em síntese, na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de operação para processos de permuta iónica, aplicada a efluentes de lagares de azeite.

Referência bibliográfica	Características do efluente	Condições de operação	Observações
(Reis et al., 2018)	pH = 5.48 TOC = 309 mg/L TPh = 591 mg/L CQO = 8545 mgO ₂ /L	pH = 3.5 T = 25°C [resina] = 40 g/L Lewatit TP 207 - Resina ácida e fraca; - Extração de metais pesados; - Gama pH = 0 a 14;	Integrado ao processo Fenton; Eficiência de remoção ferro = 90%
(Víctor-Ortega et al., 2016)	pH = 7.78-8.17 TOC = 309 mg/L TPh = 0.39-0.98 mg/L CQO = 120.5-226-6 mgO ₂ /L [Fe] = 0.04-0.4 mg/L	T = 25°C Caudal = 10 L/h [resina Dowex] = 20 g/L [resina Amberlite] = 30g/L Dowex (H⁺) - pH = 0-14 - Capacidade de permuta = 1.80 eq/L Amberlite (OH⁻) - pH = 0-7 - Capacidade de permuta = 1.60 eq/L	Eficiência de remoção iões = 90-100% Eficiência de remoção fenóis ≥ 70%

3.2. Fenton heterogéneo

3.2.1. Efluente simulado

De acordo com o discutido no Capítulo 2, em alternativa ao carácter homogéneo do processo de Fenton tradicional, surge a procura de catalisadores alternativos, de menor custo e com eficiências de remoção semelhantes. Diversas investigações mostram que a reintegração de resíduos ricos em ferro, como catalisador sólido na degradação de compostos fenólicos contribui para a valorização de resíduos, integrando-os na economia circular e promovendo a aplicabilidade desta metodologia de modo a contribuir para a sustentabilidade do planeta.

No estudo de Martins et al., (2013), testaram-se catalisadores diferentes: ZVI (praticamente composto por ferro metálico – *stainless steel*), sepiolite (com 2% de ferro) e rocha vulcânica vermelha (com 6% de ferro). Para pequenas quantidades de catalisador (1-10 g/L) e pH 3, no final de 120 min, verificou-se que as remoções de TOC, CQO e conteúdo fenólico não apresentam diferenças significativas para qualquer um dos sólidos. Posteriormente, com aumento da quantidade de catalisador para 40 g/L e [H₂O₂] = 35 mM, ZVI resultou numa eficiência superior quando aplicado a efluentes sintéticos (87% degradação dos compostos fenólicos, relativamente a 65% da sepiolite). Como este catalisador apresenta alto teor em ferro, e o peróxido de hidrogénio é facilmente decomposto na presença de ferro, os autores sugerem uma diminuição de CQO e TOC significativas, com remoções de 50% e 60% respetivamente.

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

Adicionalmente, o ZVI promove a redução de Fe(III) em Fe(II) na sua superfície, o que facilita a regeneração do catalisador durante o processo sem o consumo de H_2O_2 . Neste processo também resulta que todo o H_2O_2 tenha sido consumido ao final de 120 min de reação e o pH final rondava valores de 6 (fortemente relacionado com o consumo de H^+ por parte do catalisador na degradação dos ácidos fenólicos – Deng & Englehardt, 2008). A rocha vulcânica vermelha e a sepiolite, devido ao seu baixo conteúdo férrico não mostram ser suficientemente ativos para decompor o H_2O_2 , atingindo baixas remoções (Tabela 3.3).

Uma das desvantagens do Fenton heterogéneo é a possível adsorção de carbono na superfície do catalisador, levando à desativação do mesmo, comprometendo a eficiência. Isto deve-se ao facto de que parte do carbono não é oxidada, ficando adsorvida na superfície sólida do ferro, que pode levar à inatividade do catalisador, comprometendo o processo. Contudo, este pressuposto não se verificou no estudo considerado. Outro ponto importante a referir é a possibilidade de ocorrer lixiviados do catalisador para a solução, para concentrações iguais ou superiores a 35 mM de oxidante.

Outro exemplo, apresentado por Martins et al., (2010b), tem que ver com a utilização de 1 g/L de Fe-Ce 70/30 e $[H_2O_2] = 244$ mM a pH = 3.0 e condições de temperatura ambiente. Os trabalhos experimentais evidenciam que a proporção Fe/Ce de 70/30 no catalisador sólido é a que mais favorece a eficiência de remoção. As taxas de degradação de compostos fenólicos são superiores a 50% e remoções de TOC próximas de 57% ao final de 2 h. Este estudo é interessante, do ponto de vista da rápida taxa de degradabilidade no início, proporcionado pelo cério, permitindo estabilidade ao ciclo redução/oxidação de ferro, favorecendo o mecanismo de oxidação, seguida de uma desaceleração.

Outro aspeto importante, é a possibilidade da desativação do catalisador após longos períodos de utilização devido à adsorção de carbono e à lixiviação dos metais ativos. Apesar de o efluente final não apresentar as características necessárias para a descarga no meio ambiente, o coeficiente de biodegradabilidade final é cerca de 0.95, ao contrário dos restantes catalisadores testados com diferentes proporções de ferro e cério.

Uma outra alternativa mais económica e que emprega conceitos como economia circular é a utilização de *Red Mud*. Segundo Domingues et al., (2019), as condições ótimas na degradação de efluente simulado são: pH igual a 3.4, $[Red\ Mud] = 1$ g/L e $[H_2O_2] = 100$ mg/L, durante 1 h. O estudo sugere total degradação de compostos fenólicos e 25% de mineralização. Contudo, testes de toxicidade revelam que as elevadas quantidades de H_2O_2 residual têm um efeito negativo sobre os microrganismos testados. Portanto será necessário promover a remoção

do peróxido de hidrogénio residual antes de descarregar o efluente tratado para os cursos hídricos. A informação relativa às percentagens de remoção, estão resumidas na Tabela 3.4.

O estudo de Sanchez et al., (2012) considerou a degradação de um efluente simulado (composto por 6 ácidos fenólicos), face à utilização de limalhas de ferro (ZVI) como catalisador. Este estudo avaliou a capacidade de degradabilidade de diversos compostos fenólicos em 2 modos: verificar a remoção de cada ácido individualmente e a remoção destes quando todos misturados em solução. Na globalidade, e em concreto no caso do ácido cinâmico, este revelou maiores conversões na presença de outros compostos orgânicos (remoção em 100%), contrariamente quando degradado isoladamente (60% de remoção). Segundo o autor, este comportamento deve-se possivelmente ao efeito sinérgico, isto é, o ácido cinâmico tem a capacidade de retirar os radicais livres à medida que os outros compostos geram estas espécies oxidantes. Também, Rossi et al., (2014), verificou este efeito sinérgico na degradação de ácidos fenólicos quando misturados numa solução. Este utilizou como catalisador ferro dopado com cobre (Fe-Cu-O 50/50), em efluente simulado com 6 e 7 ácidos fenólicos. Importante realçar que os melhores resultados se obtiveram para a solução com mais ácidos fenólicos, com os melhores resultados na redução de CQO (51%) e conteúdo fenólico (100%).

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

Tabela 3.4 - Condições de operação ótimas para processos de oxidação heterogénea, aplicada a efluentes simulados de lagares de azeite.

Referência bibliográfica	Características do efluente	Condições de operação	Observações
(Martins et al., 2013)	TOC = 301.6 ppm TPh = 358 ppm CQO = 1055 mgO ₂ /L CBO ₅ = 372 mgO ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.35	pH = 3.0 [catalisador] = 40 mg/L [H ₂ O ₂] = 35 mM	Remoções: TPh = 94.4% CQO = 52.4% TOC = 59.8% CBO ₅ /CQO = 0.43
(Domingues et al., 2019)	pH = 4.0-5.2 TPh = 2-15 g/L CQO = 45-180 gO ₂ /L CBO ₅ = 25-100 g/L	pH = 3.4 [catalisador] = 1 g/L [H ₂ O ₂] = 100 mg/L	Remoções: TPh ≈ 100% TOC = 25%
(Martins et al., 2010b)	TOC = 370 ppm TPh = 350 ppm CQO = 970 mgO ₂ /L CBO ₅ = 291 mgO ₂ /L	pH = 3.0 [catalisador] = 1 g/L [H ₂ O ₂] = 244 mM	Remoções: TPh ≈ 100% TOC = 57% CQO = 49% CBO ₅ /CQO = 0.95
(Rossi et al., 2014)	TPh = 610 mg/L CQO = 1250 mgO ₂ /L CBO ₅ = 544 mgO ₂ /L	pH = 3.0 [catalisador] = 1 g/L [H ₂ O ₂] = 244 mM	Remoções: TPh ≈ 100% CQO = 51%.

3.2.2. Efluente real

Depois da análise de efluentes simulados, em que é possível garantir que as condições iniciais são determinantes para se avaliar a eficiência dos catalisadores aplicados a um efluente real de OMWW. Apenas desta maneira será possível sugerir a utilização deste processo à escala real.

Martins et al., (2013) refere que o processo de Fenton é mais rápido quando se trabalha com efluente real, devido à maior carga orgânica apresentada, em relação ao efluente sintético. O facto de possuir maior carga orgânica, acelera inicialmente a degradação dos compostos. Ao final de 30 min, mais de 90% do conteúdo fenólico terá sido removido assim como degradações de 39% e 44% em CQO e TOC, respetivamente. Estes resultados, como sugere o estudo, são semelhantes aos obtidos com o efluente simulado, contudo quando testado em efluente real há maior lixiviação de ferro, possivelmente devido à presença de uma variedade de outros compostos. Importante também referir que não se deteta quantidades de H₂O₂ residual (consumido na totalidade em 30 min) e o pH final do meio é próximo da neutralidade.

Também, o catalisador Fe-Ce-O 70/30 estudado para o efluente simulado, foi utilizado em efluentes reais de lagares de azeite (Martins et al., 2010b). Para 1.5 g/L de catalisador,

[H₂O₂] = 115 mM e pH 4 ocorreu remoção total do conteúdo fenólico, mas baixa eficiência na remoção de matéria orgânica (CQO = 22%) em relação a outros estudos apresentados. Contudo, refere-se também a ocorrência de lixiviação de ferro (cerca de 0.12 mg/L) que compromete a estabilidade do catalisador. No entanto, nestas condições, o efluente atingiu maior coeficiente de biodegradabilidade (0.54) no final do tratamento, o que indica que poderá ser encaminhado para sistema de lamas ativadas.

Uma outra alternativa interessante a referir foi descrita pelo estudo de Hodaifa et al., (2017), onde se utilizou FeCl₃ em base de sílica-gel como catalisador sólido. Apesar de FeCl₃ ser referenciado anteriormente como um sal que se solubiliza na fase aquosa, neste caso este está fixado a sílica-gel, não permitindo a solubilização. O estudo foca-se no tratamento de um efluente real por meio de radiação Ultra-Violeta (UV), com resultados promissores na remoção de turbidez, acima de 90%, na presença de 0.01 g/L de catalisador. Os restantes resultados, associados à remoção de conteúdo fenólico total e carga orgânica, encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições de operação ótimas para processos de oxidação heterogénea, aplicada a efluentes reais de lagares de azeite.

Referência bibliográfica	Características do efluente	Condições de operação	Observações
(Martins et al., 2013)	TOC = 1150 ppm TPh = 332 ppm CQO = 2065 mgO ₂ /L CBO ₅ = 567 mgO ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.26	pH = 3.0 [catalisador] = 40 mg/L [H ₂ O ₂] = 35 mM	Remoções: TPh ≥ 90.0% CQO = 39% TOC = 44% CBO ₅ /CQO = 0.35
(Martins et al., 2010b)	pH = 6.3 TOC = 309 mg/L TPh = 180 mg/L CQO = 1700 mgO ₂ /L CBO ₅ = 473 mgO ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.28	pH = 4.0 [catalisador] = 1.5 g/L [H ₂ O ₂] = 115 mM	Remoções: CQO = 24% CBO ₅ /CQO = 0.56
(Hodaifa et al., 2017)	TOC = 4942 mg/l TPh = CQO = 16 500 gO ₂ /L CBO ₅ = 473 mgO ₂ /L CBO ₅ /CQO = 0.28	pH = 3.0 T = 20°C [catalisador] = 0.01 g/L [H ₂ O ₂] = 0.024 mM	Remoções: TPh = 82.6-93.5% CQO = 48.3-73.5% TOC = 40.1-87.5%

3.3. Avaliação económica

Os estudos mais inovadores e promissores para o tratamento de efluentes industriais, e principalmente em efluentes de lagares de azeite, apenas têm contribuição a nível laboratorial. Portanto, de um ponto de vista da engenharia, é fundamental uma avaliação económica do processo de Fenton quando aplicado a uma escala maior antes de propor essa solução. De um modo geral, os custos de operação incluem, gastos energéticos, reagentes (oxidantes, catalisadores e outros agentes de controlo da reação). De acordo com Amaral-Silva et al., (2017), com um estudo da reação de Fenton, verifica que as necessidades energéticas contam com cerca de 14% dos custos de operação totais, consumindo cerca de 0.38 € por metro cúbico de efluente tratado. Alguns estudos referem a reduzida necessidade energética, uma vez que é possível operar em condições ambiente o que poderá diminuir os custos finais. No entanto, há que considerar a necessidade de agitação mecânica do reator, assim como o funcionamento das bombas de alimentação e saída dos reagentes e efluente da unidade de tratamento. Posto isto, os custos fixos de tratamento, à escala industrial, por metro cúbico de efluente são, em média, cerca de 2.32 €, comparativamente aos custos aquando testado a nível laboratorial (7.87 €). Também, (Pliego et al., 2013) defende que a diferença dos custos de tratamento destes efluentes varia de acordo com a carga orgânica (CQO), e portanto, com quantidade de oxidante necessária.

Relativamente à catálise homogénea, como visto anteriormente, os custos podem divergir de acordo com o catalisador utilizado. No trabalho realizado por Mert et al., (2010), é feita uma comparação económica relativamente a processos de Fenton e Fenton-like. Deste modo, quando utilizado cloreto de ferro (III) como catalisador, a eficiência global é ligeiramente superior, mas os custos associados são menores (2.69 €/m³), comparativamente a 3.21 €/m³ utilizando FeSO₄.7H₂O. Isto deve-se ao custo acrescido do sulfato de ferro. Estes valores encontram-se resumidos na Tabela 3.6, com o custo individual de cada reagente e o custo total de tratamento por cada metro cúbico de efluente tratado.

Tabela 3.6 - Custos de tratamento de efluentes para processos de Fenton e Fenton-*like*, bem como a dimensão da aplicabilidade destes.

Referência bibliográfica	FeSO ₄ .7H ₂ O /(€/kg)	FeCl ₃ /(/€/kg)	H ₂ O ₂ /(/€/kg)	H ₂ SO ₄ /(/€/kg)	NaOH /(/€/kg)	Eletricidade de /(/€/kWh)	Custo total / (€/m ³ efluente tratado)	
							Lab.	Indust.
(Amaral-Silva et al., 2017)	0.20	-	0.45	0.10	0.80	0.38	7.87	2.32
(Mert et al., 2010)	0.41	0.38	0.48	0.32	0.30	0.116	Fenton 3.21	Fenon- <i>like</i> 2.69

Apesar das diferenças nos custos dos reagentes, verifica-se que o custo associado ao catalisador apresenta um peso considerável na totalidade dos custos, numa gama entre 0.20 a 0.41 €/kg. Uma das grandes premissas deste trabalho é contribuir para a minimização dos custos do processo de Fenton, daí dar uso ao conceito de economia circular quando se reutiliza resíduos industriais ou naturais como catalisadores.

Capítulo 4 : Métodos e protocolos experimentais

4.1. Efluente simulado

Para a realização dos ensaios laboratoriais, e em particular para a avaliação das condições de operação para os diferentes catalisadores em estudo, foi utilizada uma mistura de ácidos fenólicos, de modo a simular um efluente típico de lagares de azeite. Os compostos fenólicos que constituem esta solução são: ácido trans-cinâmico, ácido 3,4-dihidroxibenzóico, ácido 4-hidroxibenzóico, ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico e o ácido 3,4-dimetoxibenzóico. Esta solução contém igual quantidade de cada um (100 mg/L). Estes compostos foram adquiridos à Sigma-Aldrich e são dissolvidos em água ultrapura. Posteriormente, para uma melhor solubilização dos compostos, a solução é colocada num banho de ultrassons.

Feitas as reações, realizam-se as análises ao efluente tratado, de modo a verificar a quantidade de peróxido residual (amostras retiradas ao longo da reação) e avaliar a remoção e compostos fenólicos. As medições de conteúdo fenólico são realizadas de 2 modos: primeiramente pelo método de *Folin-Ciocalteu* que indica o conteúdo fenólico total, em segundo, pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) que permite o acompanhamento da concentração de cada ácido individualmente. Para estas análises são utilizados como reagentes, Metanol e ácido fosfórico (*orthophosphoric acid*), adquiridos à Sigma-Aldrich.

4.2. Catalisadores: Red Mud e Pedra vulcânica dos Açores e Canárias

A *Red Mud* é proveniente de uma indústria metalúrgica na Grécia, após um tratamento de acondicionamento do catalisador. Este tratamento consiste na secagem a 105°C por um período de 24 h, formando-se um pó com tom avermelhado (Assunção, 2019). Em relação à pedra vulcânica (preta), proveniente da ilha de São Miguel nos Açores, e pedra vulcânica das Canárias (vermelha), estas sofrem um processo de acondicionamento como descrito no estudo realizado por Gomes et al., (2018).

4.3. Processo de Fenton

A reação de Fenton foi realizada num reator esférico de vidro e em descontínuo, com 500 mL de volume. Inicialmente, colocam-se no reator 500 mL da solução de efluente sintético, agitando-se magneticamente com uma velocidade de 300 rpm. De seguida, adiciona-se a quantidade de catalisador desejada, e ajusta-se o pH (aproximadamente 3.0), com auxílio do equipamento CRISON micropH2000. O pH é controlado com a adição de algumas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), fornecido pela Honeywell. A partir desta fase, adiciona-se a quantidade de peróxido de hidrogénio necessária, com 56% w/V, adquirido à Panreac. Em vários momentos do tempo de reação, são retiradas amostras de 10 mL através de uma seringa. Estras amostras são filtradas através de um filtro de membrana de 1 μm de porosidade de forma a remover as partículas sólidas. Uma vez que poderá existir uma parte residual de H_2O_2 no final da reação, adicionam-se gotas de NaOH (1.0 M), até atingir valores de pH entre 11 e 12, degradando-se o H_2O_2 residual. O tempo de reação é de 60 min, considerando-se as etapas de mistura de catalisador na solução antes dos 0 min, ou seja, a partir do momento que se injeta o H_2O_2 , inicia-se a contagem do tempo de reação. Relativamente às condições de temperatura e pressão, estas consideram-se em condições ambiente.

4.4. Técnicas analíticas

4.4.1. Determinação do peróxido de hidrogénio residual

A concentração de peróxido de hidrogénio residual foi determinada através da medição da absorvância a 400 nm num espectrofotómetro PGINstruments. O método consiste na mistura de 500 μL de solução de titanato, 500 μL de amostra de efluente, 1500 μL de água ultrapura e, por fim, agitar para garantir homogeneidade, os quais são colocados numa cuvete de análise. É também preparado um branco (referência) em que a amostra é substituída por água ultrapura. Posteriormente, os valores de absorvância medidos são convertidos em concentração, com base numa curva de calibração, obtida a partir de soluções padrão de H_2O_2 .

A curva de calibração, Figura 8.1 presente no Anexo A, foi preparada com base na leitura da absorvância de amostras de H_2O_2 com concentrações numa gama de 0 a 8.5 mg H_2O_2/L .

4.4.2. Determinação do conteúdo fenólico total

A determinação do conteúdo fenólico total (TPh) é feita com base no método de Folin-Ciocalteu. Este consiste na mistura e homogeneização de 40 µL de amostra de efluente, 1580 µL de água destilada, 100 µL de reagente de *Folin-Ciocalteu*, 300 µL de carbonato de sódio (Na₂CO₃). A mistura é colocada numa cuvete para análise, sendo mantida no escuro durante 2 h para reação. No final, é medida a absorvância no espectrofotómetro (PGinstruments), num comprimento de onda de 765 nm. É também preparado um branco onde a amostra é substituída por água ultrapura. Os valores de absorvância obtidos são convertidos em concentração, com base numa curva de calibração que foi preparado usando soluções padrão de ácido gálico. Assim, os valores de concentração de TPh são reportados em mg/L de equivalente de ácido gálico.

A curva de calibração, Figura 8.2 em Anexo A, foi preparada com base na leitura da absorvância de amostras de conteúdo fenólico conhecido (ácido gálico), sendo que estas foram preparadas usando soluções de concentração conhecidas de 0 a 7.5 mg ácido gálico/L.

4.4.3 Determinação da concentração de ácidos fenólicos

A determinação da concentração individual de cada ácido fenólico, foi realizada através de HPLC (SHIMADZU), utilizando uma coluna C18 (SILICHRUM) à temperatura de 40 °C. A fase móvel consiste numa mistura, com proporções 50:50, de metanol e água acidificada com 0.1% de ácido fosfórico. A determinação é realizada num comprimento de onda de 255 nm.

Os compostos fenólicos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção com soluções padrão previamente preparadas através da dissolução dessas em acetonitrilo. Os tempos de retenção (em minutos) são os seguintes: 7.33 para o ácido 3,4-dihidroxibenzóico, 8.90 para o ácido 4-hidroxibenzóico, 12.58 o ácido 3,4-dimetoxibenzóico 15.53 o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico e 29.26 para o ácido trans-cinâmico.

4.4.4. Carência química de Oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO), é um parâmetro que funciona como medida da quantidade de matéria orgânica passível de ser oxidada por meios químicos existentes numa amostra líquida, sendo esta expressa em mg O₂/L. Para a degradação da matéria orgânica utiliza-se dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), como oxidante, em condições ácidas (H₂SO₄). De

modo a proceder à análise das amostras foram preparados tubos onde foram adicionados solução de digestão, solução ácida e amostra, pela ordem mencionada. As quantidades empregues para cada uma das soluções para a gama de 500-5000 mg O₂/L foram: 1,2 mL de solução digestão, 2,8 mL de solução ácida e 1,0 mL de amostra. Após a preparação dos tubos, estes sofreram uma agitação suave e de seguida foram colocados no termoreactor (HANNA Instruments) a 150 °C durante 2 h. De seguida, os tubos arrefeceram durante 1 h ao abrigo da luz, sendo de seguida lidas as absorvâncias a 620 nm, recorrendo a um fotómetro (WTW).

A curva de calibração, Figura 8.3 presente no Anexo A, foi preparada com base na leitura da absorvância de amostras preparadas com concentrações de matéria orgânica conhecida, de modo a terem CQO na gama de 0 a 5000 mg O₂.

Capítulo 5 : Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o tratamento de um efluente simulado, usando o processo de Fenton heterogéneo.

5.1. Fenton heterogéneo

No decorrer dos ensaios laboratoriais utilizaram-se catalisadores sólidos como: *Red Mud* (RM-1), Pedra vulcânica dos Açores (PVA-1) e Pedra vulcânica das Canárias (PVV-1).

Como referido no Capítulo 2, estes materiais são atrativos devido às suas propriedades físico-químicas, isto é, elevado conteúdo em ferro (explorado na secção seguinte) e pelo facto de se apresentarem como catalisadores sólidos. Desta forma, têm potencial para serem utilizados no processo de Fenton evitando assim o uso de um catalisador homogéneo (com custo do reagente e subsequente perda pela formação de lamas) e a integração de uma etapa de separação. Importa salientar que no caso de um catalisador sólido, é igualmente necessária uma etapa de separação da fase líquida, contudo trata-se de uma separação mais simples comparativamente ao processo homogéneo.

Por outro lado, estes materiais podem ser considerados catalisadores de baixo custo, pelo facto de serem resíduos industriais (caso da *Red Mud*) ou materiais coletados diretamente da natureza (caso da pedra vulcânica dos Açores e das Canárias).

5.1.1. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos materiais catalíticos é essencial para relacionar as suas propriedades com a sua eficiência. Apesar desta caracterização não ter sido feita no âmbito deste trabalho, devido à sua relevância, nesta seção resumem-se os principais resultados encontrados na literatura relativamente às propriedades destes materiais.

A *Red Mud* foi caracterizada por Domingues et al., (2019). Este material é constituído por elementos como Fe, Al, Ca, Ti, Si e Na. Análises de XRD permitiram identificar como fases principais na *Red Mud*, a Fe_2O_3 (hematite), $AlOOH$ (boemite), $CaCO_3$ (calcite), aluminossilicatos

de cálcio e sódio, e fases menores de TiO_2 , SiO_2 , e $\text{Al}(\text{OH})_3$. A presença destes complexos evidencia que a *Red Mud* é uma fonte essencialmente de $\text{Fe}(\text{III})$ e não de $\text{Fe}(\text{II})$.

A pedra vulcânica dos Açores (PVA-1) é composta maioritariamente por Al, Fe, Ca, Mg e O, contabiliza uma fração de Fe em cerca de 5.576% (w/w), sendo esta maioritária em relação aos restantes elementos. Por outro lado, a difração de raios-X mostrou picos intensos correspondentes a compostos de silicatos (Gomes et al., 2018).

Em relação à pedra vulcânica das Canárias (PVV-1), a partir do estudo apresentado por Martins et al., (2014a), este catalisador sólido contém elementos como Fe, Na, Ca, Mg, sendo o primeiro encontrado com uma maior fração (6.45%). Foram também detetados minerais como a hematite, piroxena (inossilicatos de cadeia simples), quartzo e feldspato.

Por último, uma outra característica relevante no que diz respeito a materiais catalíticos prende-se com a sua área específica ou área superficial de BET (S_{BET}) uma vez que esta determina a área disponível para que as reações ocorram. De acordo com a literatura, estes materiais registam os valores de 0.6, 28.3 e 3.59 m^2/g , relativamente à *Red Mud*, pedra vulcânica dos Açores e das Canárias, respetivamente.

Assim, face a estas características, é possível assumir que estes materiais podem ser utilizados como fontes de ferro, ou seja, como catalisadores no processo de Fenton. Esta abordagem de economia circular, através da integração de resíduos da indústria ou de origem natural em novos processos permite desenvolver estudos no sentido de atingir menor impacto ambiental e diminuir os custos de operação do processo de Fenton.

5.1.2. Análise do efeito do modo de injeção do H_2O_2

A quantidade de peróxido de hidrogénio necessária para a reação de Fenton é crucial no que diz respeito à viabilidade económica do processo. Por outro lado, a otimização deste parâmetro é um ponto chave devido ao potencial efeito *scavenger* deste reagente quando em excesso. Assim, é necessário avaliar cuidadosamente a quantidade deste reagente que se encontra no reator a cada instante. Como sugerido pela literatura, no final da reação, pode ainda existir uma relevante quantidade de oxidante residual. Uma maneira de controlar este parâmetro pode passar pela introdução gradual deste reagente. Como tal, a eficiência do processo de Fenton heterogéneo foi testada quando o peróxido de hidrogénio é injetado periodicamente. O catalisador utilizado neste teste foi a *Red Mud* (RM-1), de modo a otimizar as melhores condições com base nos resultados prévios obtidos no nosso grupo de investigação ($\text{pH} = 3.0$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ g/L}$ e $[\text{Fe}(\text{II})] = 1 \text{ g/L}$), (Domingues et al., 2019).

Na Figura 5.1 observa-se o comportamento da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo de reação em ensaios em que a mesma quantidade de peróxido de hidrogénio foi dividida em várias injeções. No ensaio 1 é injetada a totalidade de H_2O_2 , já nos ensaios de 2, 3 e 4 injeções, são introduzidas as respetivas quantidades de acordo com o ensaio (dividido por duas vezes (2x), por três vezes (3x) e quatro vezes (4x)). Em todos os ensaios, exceto o primeiro, é injetada metade da quantidade de oxidante no momento inicial ($t = 0$ min) e, posteriormente, a outra metade repartida consoante o número de injeções (totalidade aos 0 min para 1x; aos 30 min para 2x; aos 15 e 30 min para 3x; e aos 10, 15 e 30 min no caso de 4x).

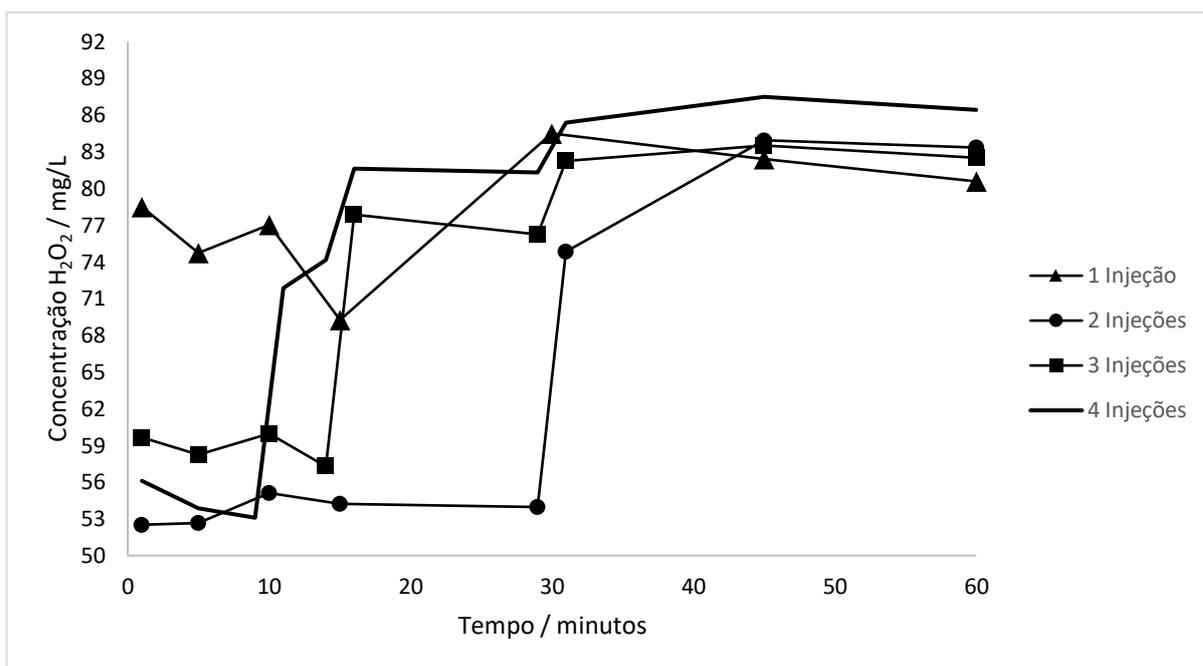


Figura 5.1 - Evolução de peróxido de hidrogénio residual, com diferentes injeções, ao longo de 60 min de reação. Com $pH = 3.0$ e $[Catalisador] = 1$ g/L.

A partir da Figura 5.1 regista-se menor quantidade residual no final de 60 min, quando é injetada a totalidade de H_2O_2 no início da reação, de modo a que a concentração inicial fosse 100 mg/L. Este comportamento deve-se possivelmente ao facto de que a sua taxa de decomposição (que é proporcional à quantidade de reagente) seja maior no início da reação do que ao longo do processo. Tal comportamento vai de acordo com o verificado por Martins et al., (2010a) e Esteves et al., (2018). Contudo, observa-se momentos inconstantes de quantidade de H_2O_2 residual, sugerindo que o mesmo é consumido e formado ao longo da reação. De facto, estudos mostram que as reações de oxidação envolvendo ligações de carbono insaturadas podem levar à formação de H_2O_2 . Tal facto foi verificado por Martins et al., (2014b) no caso da ozonólise, existindo também a possibilidade de tal processo ocorrer no caso da reação de Fenton. Verifica-se também, quando comparado o perfil de uma injeção (1x) com o perfil de 2x, 3x e 4x injeções, nestes casos se apresentam maiores valores residuais de oxidante. Isto

sugere que a adição repartida ao longo do processo leva à acumulação de H_2O_2 , afetando a eficiência.

A Figura 5.2 mostra o efeito do modo de injeção do peróxido de hidrogénio na remoção dos compostos fenólicos presentes no efluente simulado, medidos pelo método de *Folin-Ciocalteu* (na forma de conteúdo fenólico total). Estes resultados evidenciam que para apenas uma injeção única de H_2O_2 (no início da reação), há maior remoção de compostos fenólicos (100%) presentes no efluente simulado. Em contrapartida, no caso em que são realizadas 3 e 4 injeções, atinge-se o menor valor na remoção dos mesmos (aproximadamente 55%) ao final de 60 min de reação. Fica claro que a velocidade de remoção é, em qualquer caso, maior no início do processo, daí se verificarem maiores taxas de remoção aquando apenas de uma injeção. De notar, no entanto, que no caso de 2 injeções, a remoção atingiu valores mais significativos (aproximadamente 70%), talvez como consequência da maior disponibilidade de oxidante. Tal não se verifica para 3 e 4 injeções (injeções com menor quantidade) que levam a menores valores de remoção. Estes resultados vêm complementar o observado nas medições de peróxido residual.

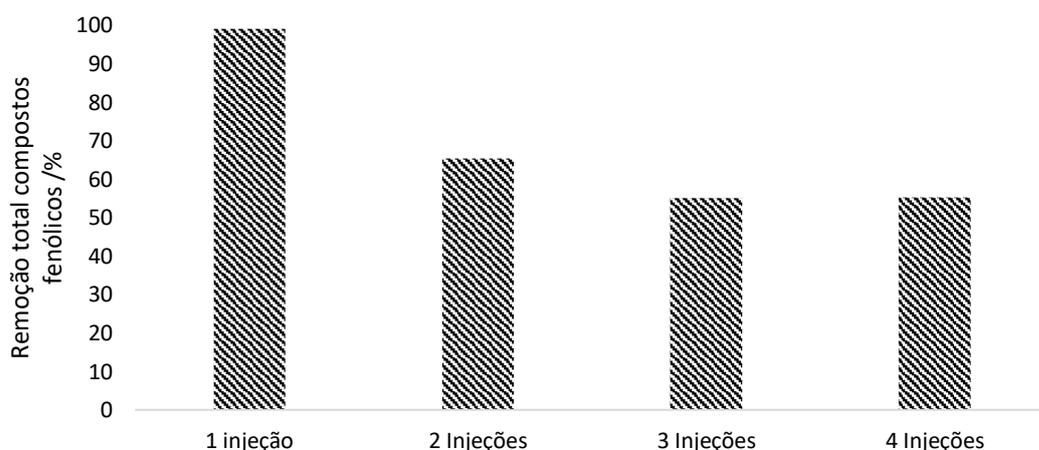


Figura 5.2 - Remoção de compostos fenólicos, para 1, 2, 3 e 4 injeções periódicas, ao fim de 60 min, a partir do método Folin-Ciocalteu. Com $[H_2O_2] = 100$ mg/L, $pH = 3.0$ e $[Fe(II)] = 1$ g/L.

Numa análise mais pormenorizada, identificaram-se e quantificaram-se individualmente os ácidos fenólicos através de análise HPLC. Na Figura 5.3, observa-se a remoção final de cada ácido fenólico presente no efluente simulado quando o peróxido de hidrogénio foi introduzido em diferentes injeções.

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

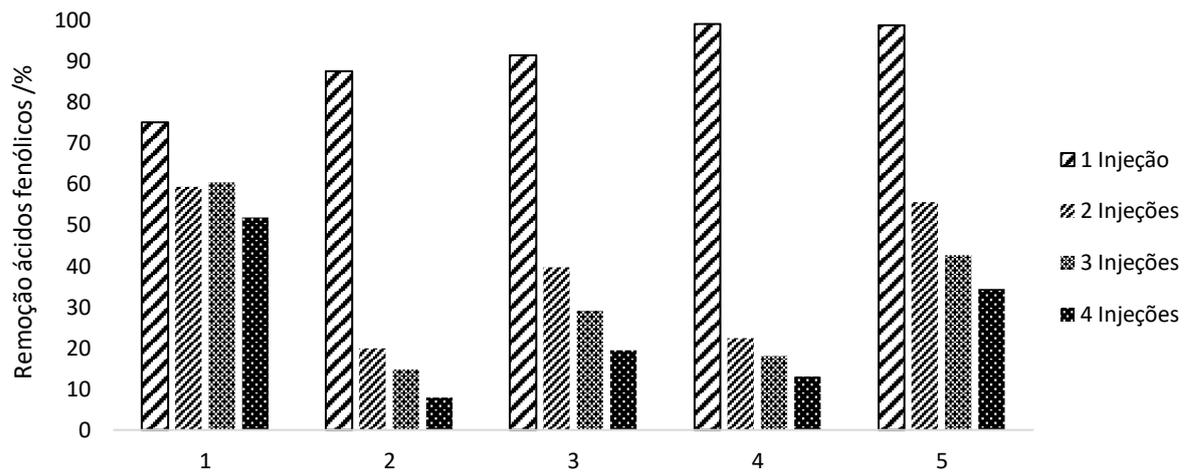


Figura 5.3 - Degradação dos 5 ácidos fenólicos, para as diferentes injeções de peróxido de hidrogênio, a partir de análises HPLC. Com $[H_2O_2] = 100$ mg/L, $pH = 3.0$ e $[Fe(II)] = 1$ g/L.

Legenda: Ácidos fenólicos: 3,4 –dihidroxibenzóico (1), 4 –hidroxibenzóico (2), 3,4 –himetoxibenzóico (3), 3,4,5 –trimetoxibenzóico (4) e trans-cinâmico (5).

As análises HPLC registam maiores taxas de degradação dos ácidos fenólicos quando o H_2O_2 é totalmente injetado no início da reação. Mais em concreto, ao fim de 60 min, atingem-se remoções de 75.1% de 3,4-dihidrobencóico, 87.6% de 4-hidroxibenzóico, 91.4% de 3,4-dimetoxibenzóico, 99.1% de 3,4,5-trimetoxibenzóico e 98.7% ácido trans-cinâmico. Sendo assim, é possível afirmar que a injeção total no início da reação apresenta resultados mais promissores.

De notar que, de um modo geral, o ácido que atinge uma maior degradação é o ácido trans-cinâmico, enquanto que o mais difícil de remover é o 4-hidroxibenzóico. De facto, enquanto que o primeiro tem uma ligação dupla fora do anel benzénico muito reativa na posição *ortho* do anel, o segundo apresenta apenas um grupo funcional OH, o que o torna menos apto para ser atacado por radicais hidroxilo. Os radicais hidroxilo têm carácter eletrofílico e, portanto, têm maior preferência em atacar uma ligação dupla oleofílica (insaturada) isolada no anel benzénico. Tal facto explica a maior degradação tipicamente atingida pelo ácido trans-cinâmico (Huyen et al., 2018). Também é importante referir que segundo a literatura, o aumento na remoção de ácido trans-cinâmico, deve-se à presença de outros compostos orgânicos no meio, característico destes efluentes (Sanchez et al., 2012). Já o composto 4-hidroxibenzóico, como dito anteriormente, a estrutura molecular do composto apresenta apenas um grupo funcional OH na posição 4- do anel benzénico (Tabela 2.2 - Capítulo 2). Deste modo, isto representa uma limitação ao ataque eletrofílico por parte dos radicais hidroxilo uma vez que estes têm maior preferência pelas posições 3- durante o processo de oxidação (Zanta & Martínez-Huitle, 2009).

5.1.3. *Screening* de catalisadores de baixo custo

O custo do catalisador é também uma variável importante na economia de um processo, e portanto, a aplicação de materiais naturais ou o aproveitamento de resíduos podem ser alternativas interessantes aos catalisadores comerciais. Neste sentido, selecionou-se um resíduo (*Red Mud*) e dois tipos de pedras vulcânicas: Pedra Vulcânica dos Açores e Pedra Vulcânica das Canárias.

Os ensaios laboratoriais foram realizados num reator descontínuo, em condições de temperatura e pressão ambientes, o pH do meio foi reajustado para 3.0, sendo o tempo de reação 60 min. A carga de catalisador foi de 1 g/L e uma quantidade de oxidante (H₂O₂) de 100 mg/L. O oxidante foi introduzido totalmente no início da reação.

O catalisador PVA-1 contém cerca de 5.576% (w/w) de ferro, Gomes et al., (2018). Além do elevado conteúdo férrico, possui também uma elevada área de superfície BET, comparativamente à área de superfície de PVV-1. A informação da aplicação destes catalisadores em efluentes OMWW por reações de Fenton é muito limitada. No entanto, a sua aplicação conjuntamente com o processo de ozonólise, além de se obter melhores resultados recorrendo a PVA-1 (do que somente ozono), o estudo sugeriu que o aumento da área superficial BET leva a uma maior degradação dos compostos fenólicos. Contudo, no caso em que é utilizada PVV-1, por Martins et al., (2014a), não existiu uma melhoria significativa na depuração de efluentes OMWW, apresentando resultados de eficiência menores quando comparado aos resultados obtidos recorrendo a apenas ozono. Estes resultados devem-se à possibilidade de PVV-1 decompor o oxidante em espécies reativas com menor poder oxidativo (como radicais hidroperoxil – HO₂). A biodegradabilidade do efluente aumenta mais rapidamente quando é utilizada a pedra vulcânica vermelha, indicando que com os outros catalisadores testados, poderá ocorrer a formação de compostos intermediários mais tóxicos, comprometendo a descarga destes efluentes.

No caso de RM-1, de acordo com o estudo apresentado por Domingues et al., (2019), este material apresenta uma S_{BET} menor. No entanto, os resultados foram mais promissores na degradação total dos ácidos fenólicos e mineralização (análises TOC) de 25%. Tendo em conta estes fatores, poderá afirmar-se que a área superficial BET, isto é, a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador, pode não ser o indicador mais relevante para considerar um sólido como o mais adequado para a catálise. Outros aspetos são relevantes, como a composição química do catalisador bem como a estrutura química dos poluentes que se pretendem degradar.

Assim, tendo em conta esta informação, é importante avaliar a eficiência do processo na remoção de conteúdo fenólico recorrendo a PVA-1 e PVV-1, comparando com a RM-1. De acordo com os resultados anteriores, optou-se por fazer apenas uma injeção de peróxido de hidrogénio no início da reação. Todos os catalisadores foram testados usando uma carga de 1 g/L de sólido.

Na Figura 5.4 mostra-se a comparação do desempenho dos diferentes catalisadores na reação de Fenton no que diz respeito à evolução da quantidade de peróxido de hidrogénio residual.

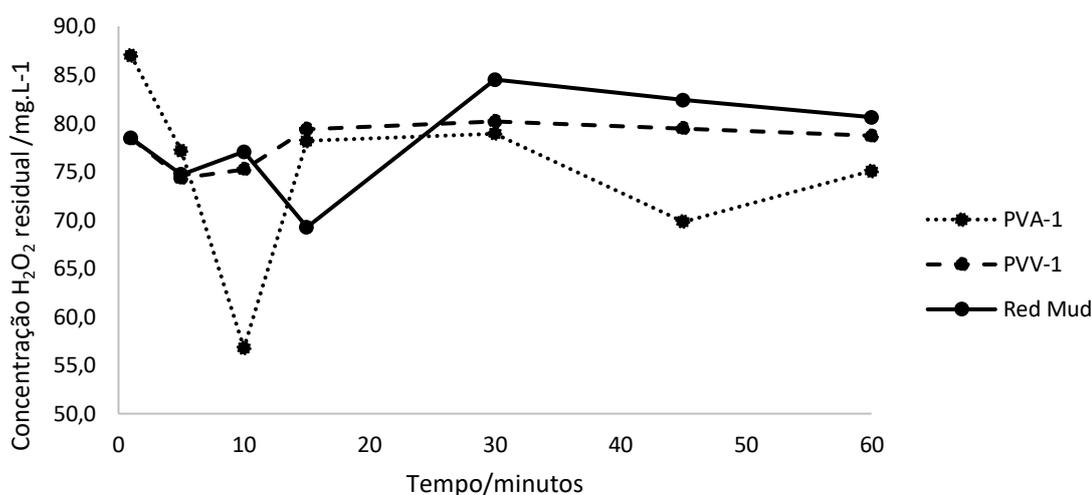


Figura 5.4 - Evolução da quantidade residual de H_2O_2 , ao longo do tempo, para RM-1, PVA-1 e PVV-1. Com $[H_2O_2] = 100$ mg/L, $pH = 3.0$ e $[Fe(II)] = 1$ g/L.

A quantidade de H_2O_2 residual é menor quando utilizada a pedra vulcânica dos Açores (PVA-1), sendo que nos primeiros 10 min de reação o consumo de H_2O_2 é maior. Isto pode ser explicado pela maior área superficial BET e, assim, maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador. Este fenómeno reflete-se numa maior taxa na decomposição do peróxido de hidrogénio em espécies de radicais hidroxilo ou em espécies com menor poder oxidativo (por exemplo, radicais hidroperóxido – $HO_2\cdot$). Já a RM-1, apresenta flutuações ao longo do tempo, mas consumo de peróxido de hidrogénio menos abrupto que PVA-1. Ao final de 60 min, termina com maior quantidade residual comparativamente aos restantes catalisadores. Como referido anteriormente, apresenta menor área superficial de BET, sendo esta proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para a decomposição de H_2O_2 . Comparando o perfil de H_2O_2 residual ao longo do tempo de reação para os 3 catalisadores, com S_{BET} , é possível afirmar uma relação entre este parâmetro e a quantidade residual de oxidante, ou seja, quanto maior é este valor, menor é a quantidade residual.

A Figura 5.5 compara a remoção do conteúdo fenólico total ao fim de 60 min de reação de Fenton utilizando os diferentes catalisadores.

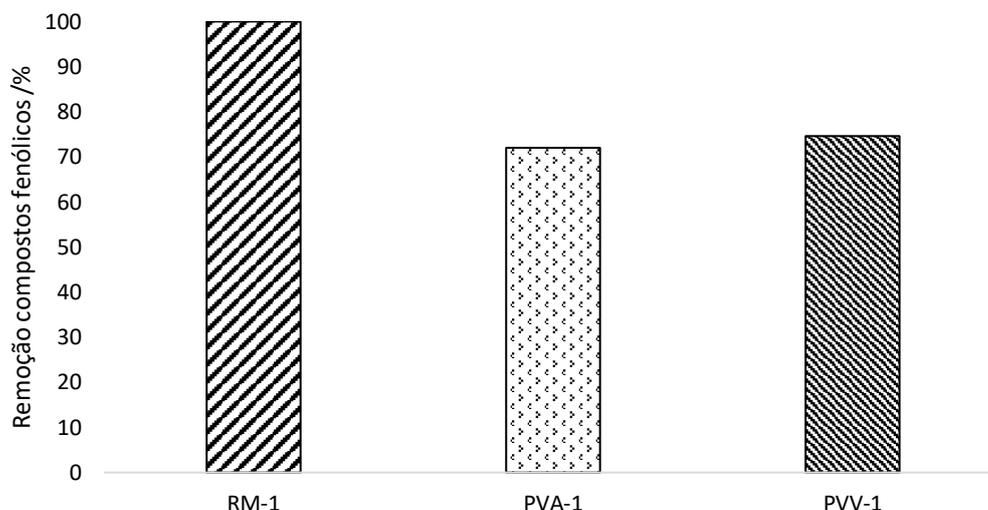


Figura 5.5 - Degradação total de conteúdo fenólico, para a RM-1, PVA-1 e PVV-1, a partir do método Folin-Ciocalteu. Com pH = 3.0, [Catalisador] = 1g/L e [H₂O₂] = 100 mg/L.

Apesar das diferenças na evolução da quantidade de peróxido de hidrogénio residual utilizando os vários catalisadores (Figura 5.4), ao analisar as remoções de compostos fenólicos não se verificam maiores percentagens de degradação para o catalisador com menor H₂O₂ residual. De facto, verificam-se diferenças significativas entre as eficiências atingidas quando são utilizados cada um dos três catalisadores. Ao final de 60 min a remoção de conteúdo fenólico atinge a totalidade (100%) para a RM-1, enquanto que no caso da PVA-1 e PVV-1 esse valor é de 72.0% e 74.6%, respetivamente. Ao contrário de Gomes et al., (2018), o aumento da área superficial de BET do catalisador não se mostrou diretamente relacionado à taxa de degradação dos compostos fenólicos, uma vez que neste caso o sólido com menor valor de área de BET (RM-1) apresenta melhores eficiências de remoção. Mais uma vez, é de realçar que este parâmetro não indica necessariamente se o processo é de facto mais ou menos eficiente. A natureza do catalisador, como neste caso as pedras vulcânicas, não melhoram a degradação dos compostos fenólicos relativamente ao catalisador previamente testado. Possivelmente estes materiais promovem a decomposição do peróxido de hidrogénio em espécies com menor poder oxidativo, influenciando a capacidade de degradação de carbono orgânico. Este comportamento é sugerido nos estudos de Martins et al., (2014a), observando-se menores desempenhos quando é utilizada a pedra vulcânica vermelha quando comparado com o processo de ozono não catalítico.

5.1.4. Degradação de matéria orgânica (CQO)

O tratamento por oxidação química de OMWW pela reação de Fenton foi estudada a fim de reduzir a carga orgânica presente, minimizando o impacto da descarga destes efluentes em cursos naturais de água e estações de tratamento de águas residuais municipais (ETAR). Sendo assim, este parâmetro é importante para avaliar se o efluente cumpre os limites legais de descarga nos meios hídricos. Uma vez que a RM se mostrou como o catalisador mais eficiente para este processo no que diz respeito à remoção do conteúdo fenólico do efluente simulado, esta secção trata apenas a degradação da carência química de oxigénio (CQO) quando esse catalisador foi utilizado.

A Tabela 5.1 mostra a eficiência de remoção de CQO atingida ao final de 60 min de reação de Fenton catalisada pela RM introduzindo o peróxido de hidrogénio em diferentes números de injeções (já descritos acima).

Tabela 5.1 - Resultados das análises CQO, em % de remoção, para os diversos ensaios com diferentes injeções. Com pH = 3.0, [Catalisador] = 1g/L e [H₂O₂] = 100 mg/L.

	Número de injeções	Remoção CQO / %
RM-1	1 x	25.3
	2 x	27.2
	3 x	28.7
	4 x	12.8

Apesar das diferenças quantitativas nas remoções de matéria orgânica, estes valores são bastante próximos, indicando uma degradabilidade de matéria orgânica muito semelhante para os diversos ensaios (excluindo o último, com uma remoção de menos de metade analogamente aos restantes). Como se pode observar pela Tabela 5.1, o tratamento efetuado através do processo de Fenton não revelou ser eficaz quanto ao cumprimento da legislação, apresentando resultados dos parâmetros CQO que impossibilitam a descarga do efluente nos coletores municipais e nos recursos hídricos. De facto, os valores finais de CQO, compreendem-se entre 831 e 920 mg O₂/L, indicando que o efluente resultante do processo de Fenton heterogéneo não é o suficiente para cumprir os limites legais de descarga em Portugal (150 mg O₂/L).

Em comparação com Martins et al., (2013) e Martins et al., (2010a), utilizando limalhas de ferro (ZVI) e catalisador Fe-Ce-O (70/30) respetivamente, estes resultados são significativamente baixos. Este facto deve-se possivelmente à menor eficiência da RM-1

quando comparada com as limalhas de ferro (ZVI) e Fe-Ce-O (70/30). No entanto, os valores de remoção atingidos com este catalisador de baixo custo, mostram que este material é promissor. Desta maneira, dá-se uma aplicação ambiental a um resíduo perigoso contribuindo assim para uma economia verdadeiramente circular.

“Often when you think you’re at the end of something, you’re at the beginning of something else.”

- **Fred Rogers**

Capítulo 6 : Conclusões e trabalhos futuros

Conclusões

Os resultados obtidos no tratamento de efluente sintético através do processo de Fenton heterogéneo utilizado *Red Mud* como catalisador sólido provou ser eficiente, sendo possível em alguns ensaios a remoção em 100% de compostos fenólicos e 25% na redução de carga orgânica, quando injetada a totalidade de H_2O_2 no início da reação. Esta elevada eficiência deve-se ao facto de que nos primeiros instantes, a reação de decomposição de H_2O_2 e degradação dos compostos fenólicos ser mais rápida. Relativamente à quantidade de H_2O_2 residual, verifica-se igualmente menores concentrações para o caso de uma injeção total no início da reação. Além deste facto, verifica-se também alguma oscilação no perfil de H_2O_2 residual, sugerindo o consumo e formação deste.

De seguida utiliza-se pedra vulcânica dos Açores e das Canárias, sob as mesmas condições de operação, como alternativa à *Red Mud*. Para estes ensaios, os resultados sugerem que a quantidade de H_2O_2 residual é menor na pedra vulcânica dos Açores, possivelmente devido à maior área superficial BET. Isto implica mais sítios ativos para a decomposição de oxidante na geração de radicais hidroxilo. Contudo, no que toca à degradação dos compostos fenólicos, ambas as pedras vulcânicas apresentam menores percentagens de remoção, 72% (PVA-1) e 74.6% (PVV-1). Estes resultados sugerem que a área superficial de BET, não é um parâmetro que nos indique necessariamente a relação causa/efeito na eficiência do processo. Variáveis como, composição química do catalisador e estrutura química dos poluentes, podem influenciar a capacidade de degradação dos compostos poluentes. Quanto à depuração do efluente, a redução de CQO não mostrou ser suficiente para este ser descarregado livremente no meio ambiente.

Trabalhos Futuros

Este tópico é importante na perspetiva de dar continuidade a este trabalho. Como referido, estes ensaios foram realizados em efluente simulado, de modo a otimizar as condições de operação. O passo seguinte seria aplicar as mesmas condições de operabilidade (incluído as condições ótimas de injeção de H_2O_2), avaliando o pH do meio de modo a verificar se existem alterações na acidez do meio. Também, de modo a verificar se existe fenómenos de lixiviação do catalisador, analisar o conteúdo em ferro solubilizado no efluente tratado.

Posteriormente, aplicar estas condições de operação otimizadas em efluente típico de lagares de azeite. A partir destes novos ensaios, seria possível estudar se as condições previamente otimizadas são ideais para um efluente com maior carga orgânica para degradar.

Avaliar novamente os 3 catalisadores, *Red Mud*, pedra vulcânica dos Açores e das Canárias, de modo a verificar se existe alguma mudança no comportamento de degradação dos compostos fenólicos e quantidade de H_2O_2 residual, num efluente real. Também, de modo a complementar os resultados, avaliar quanto ao grau de mineralização (TOC) e a biodegradabilidade (CBO_5 e BDO_5/CQO) do efluente resultante. Além da procura em atingir maiores eficiências de remoções, é importante verificar se o efluente resultante do processo pode ser integrado num processo de tratamento biológico, de forma a atingir os limites legais de descarga de efluentes.

De um ponto de vista económico e de durabilidade dos catalisadores, é importante estudar a atividade do catalisador ao longo do tempo, com o intuito de avaliar os possíveis mecanismos de desativação da atividade do catalisador e o ciclo de vida do mesmo. É possível avaliar estes fenómenos através da digestão do sólido com análises de Absorção Atómica (AA) e análises SEM-EDS (*Scanning electron microscope* – Microscópio Eletrónico de Varrimento acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X) para avaliar a superfície deste.

De modo a expandir o potencial destes catalisadores de baixo custo, aplicar a reação de Foto-Fenton seria interessante para avaliar a fotossensibilidade dos catalisadores, bem como o efeito da radiação UV na decomposição de H_2O_2 . A partir destes seria possível aferir quanto à quantidade residual de H_2O_2 no final da reação e como influencia o grau de mineralização de compostos fenólicos.

Por fim, de modo a avaliar a toxicidade do efluente resultante, seria interessante estudar a viabilidade da integração de uma etapa de biofiltração, após o pré-tratamento de oxidação.

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

Deste modo, é possível aferir quanto à ecotoxicidade do efluente em determinados organismos (por exemplo, em sementes de agrião, bivalves, algas e determinadas bactérias).

Capítulo 7 : Bibliografia

- Agência Internacional de Energia. (2019). Global Energy CO2 Status Report 2019. Acedido a 10/05/2020. Obtido de <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/emissions><https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019/emissions>
- Ahmed, B., Limem, E., Abdel-Wahab, A., & Nasr, B. (2011). Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(11), 6673–6680. <https://doi.org/10.1021/ie200266d>
- Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Castro-Silva, S., & Quinta-Ferreira, R. M. (2016). Integration of traditional systems and advanced oxidation process technologies for the industrial treatment of olive mill wastewaters. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(19), 2524–2535. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1153158>
- Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Nunes, P., Castro-Silva, S., & Quinta-Ferreira, R. M. (2017). From a lab test to industrial application: scale-up of Fenton process for real olive mill wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(6), 1336–1344. <https://doi.org/10.1002/jctb.5128>
- Amirante, P., Catalano, P., Amirante, R., Clodoveo, M.L., Montel, G.L., Leone, A., Tamborrino, A. (2002). Prove sperimentali di estrazione di oli extravergini di oliva da paste snocciolate. *OliVe Olio* 6, 16–22.
- Amor, C., Lucas, M. S., García, J., Dominguez, J. R., De Heredia, J. B., & Peres, J. A. (2015). Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50(2), 161–168. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.975065>
- Assunção, N. (2019). *Wastewater treatment through biofiltration and ion exchange processes*. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.
- Butler, D. and Davies, J. W. (2004). *Urban Drainage* (2a Edição). Londres: Spon Press.
- Caetano, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2009). Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(2), 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.062>
- Carmona, M., Lucas, A. De, Valverde, J. L., Velasco, B., & Rodríguez, J. F. (2006). Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. *Chemical Engineering Journal*, 117(2), 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.013>
- Chatzisyneon, E., Foteinis, S., Mantzavinos, D., & Tsoutsos, T. (2013). Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 54, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.05.013>
- De Laat, J., & Le, T. G. (2006). Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1–2), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008>

- de Oliveira, I. S., Viana, L., Verona, C., Fallavena, V. L. V., Azevedo, C. M. N., & Pires, M. (2007). Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(3), 564–568. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.057>
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2008). Hydrogen peroxide-enhanced iron-mediated aeration for the treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(1–2), 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.049>
- Domingues, E., Assunção, N., Gomes, J., Lopes, D. V., Frade, J. R., Quina, M. J., ... Martins, R. C. (2019). Catalytic efficiency of red mud for the degradation of Olive mill wastewater through heterogeneous Fenton's process. *Water (Switzerland)*, *11*(6). <https://doi.org/10.3390/w11061183>
- Domingues, E., Gomes, J., Quina, M. J., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2018). Detoxification of olive mill wastewaters by fenton's process. *Catalysts*, *8*(12). <https://doi.org/10.3390/catal8120662>
- El Hassani, F. Z., Fadile, A., Faouzi, M., Zinedine, A., Merzouki, M., & Benlemlih, M. (2020). The long term effect of Olive Mill Wastewater (OMW) on organic matter humification in a semi-arid soil. *Heliyon*, *6*(1), e03181. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03181>
- Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., & Madeira, L. M. (2018). Synthetic olive mill wastewater treatment by Fenton's process in batch and continuous reactors operation. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(35), 34826–34838. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0532-y>
- Fenton, H. J. H. (1984). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*, *65*, 899–910. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/ct8946500899>
- Giannakis, S., Liu, S., Carratalà, A., Rtimi, S., Bensimon, M., & Pulgarin, C. (2017). Effect of Fe(II)/Fe(III) species, pH, irradiance and bacterial presence on viral inactivation in wastewater by the photo-Fenton process: Kinetic modeling and mechanistic interpretation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *204*, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.034>
- Gomes, J. F., Quinta-Ferreira, M. E., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2018). Paraben degradation using catalytic ozonation over volcanic rocks. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(8), 7346–7357. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1025-8>
- Goula, A. M., & Gerasopoulos, D. (2017). Integrated olive mill waste (OMW) processing toward complete by-product recovery of functional components. *Olives and Olive Oil as Functional Foods*, 177–204. <https://doi.org/10.1002/9781119135340.ch9>
- Granitto, Y. (2016). World olive oil consumption increased by 73% over a generation. Obtido de Olive Oil Times website: <https://www.oliveoiltimes.com/pt/business/world-olive-oil-consumption-increased-by-73-percent-over-a-generation/50731>
- Hasan, D. B., Aziz, A. R. A., & Wan Daud, W. M. A. (2012). Using D-optimal experimental design to optimise remazol black B mineralisation by Fenton-like peroxidation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *33*(10), 1111–1121. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.610360>
- Hodaifa, G. (2018). Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by UV-Light and UV/H₂O₂ System. *International Journal of Green Technology*, *1*(1), 46–53. <https://doi.org/10.30634/2414-2077.2015.01.5>
- Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J. M., Rodriguez-Vives, S., & Martinez-Ferez, A. (2013).

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

- Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 220, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.065>
- Hodaifa, G., & Pecino, M. R. (2017). *Effect of FeCl₃ fixed on silica-gel as catalyst on olives and olive-oil washing wastewaters treatment by photo-Fenton*. 6(2007), 2189. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.087>. Martinez
- Huyen, T. T. T., Chi, T. T. K., Dung, N. D., Kosslick, H., & Liem, N. Q. (2018). Enhanced photocatalytic activity of {110}-faceted TiO₂ rutile nanorods in the photodegradation of hazardous pharmaceuticals. *Nanomaterials*, 8(5). <https://doi.org/10.3390/nano8050276>
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., & Elleuch, B. (2009). Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 550–554. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.006>
- Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7(1), 1–26. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9120-9>
- Karaouzas, I., Skoulikidis, N. T., Giannakou, U., & Albanis, T. A. (2011). Spatial and temporal effects of olive mill wastewaters to stream macroinvertebrates and aquatic ecosystems status. *Water Research*, 45(19), 6334–6346. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.014>
- Khdair, A. I., & Abu-Rumman, G. (2017). Evaluation of the Environmental Pollution From Olive Mills Wastewater. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(4), 2537–2540.
- Khdair, A. I., Abu-Rumman, G., & Khdair, S. I. (2019). Pollution estimation from olive mills wastewater in Jordan. *Heliyon*, 5(8), e02386. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02386>
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M., & Kestioglu, K. (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.025>
- Kirmaci, A., Duyar, A., Akgul, V., Akman, D., & Cirik, K. (2018). Optimization of Combined Ozone/Fenton Process on Olive Mill Wastewater Treatment. *Aksaray University Journal of Science and Engineering*, 2(1). <https://doi.org/10.29002/asujse.336035>
- Kishimoto, N., Kitamura, T., Kato, M., & Otsu, H. (2013). Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe²⁺/HOCl system. *Water Research*, 47(5), 1919–1927. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.021>
- Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue - Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847–853. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.004>
- Ltaïef, A. H., Pastrana-Martinez, L. M., Ammar, S., Gadri, A., Faria, J. L. & S., & M., A. (2017). Mined pyrite and chalcopyrite as catalysts for spontaneous acidic pH adjustment in fenton and LED photo-fenton-like processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 1137–1146. <https://doi.org/10.1002/jctb.5472>
- Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1253–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.002>

- Mameri, N., Halet, F., Drouiche, M., Grib, H., Lounici, H., Belhocine, D., ... Piron, D. (2000). Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78(3), 590–595. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780319>
- Martins, R. C., Amaral-Silva, N., & Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.010>
- Martins, R. C., Gomes, T., & Quinta-ferreira, R. M. (2010). Fenton's Depuration of Weathered Olive Mill Wastewaters over a Fe-Ce-O Solid Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (3), 9043–9051.
- Martins, R. C., Henriques, L. R., & Quinta-Ferreira, R. M. (2013). Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process. *Chemical Engineering Science*, 100, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.024>
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2011). Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies. *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3243–3250. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.023>
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2014). A Review on the Applications of Ozonation for the Treatment of Real Agro-Industrial Wastewaters. *Ozone: Science and Engineering*, 36(1), 3–35. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.842158>
- Martins, R. C., Ramos, C. M., & Quinta-Ferreira, R. M. (2014). Low-cost catalysts to enhance ozone action on the depuration of olive mill wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15357–15368. <https://doi.org/10.1021/ie501187e>
- Martins, R. C., Rossi, A. F., & Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.098>
- Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., & Calamai, L. (2009). Influence of vertical centrifugation on extra virgin olive oil quality. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(11), 1137–1140. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1445-9>
- McNamara, C. J., Anastasiou, C. C., O'Flaherty, V., & Mitchell, R. (2008). Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 61(2), 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.11.003>
- NASA. (2020). Airbone Nitrogen Dioxide Plummets Over China. Obtido de Earth observatory website: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/146362/airborne-nitrogen-dioxide-plummets-over-china>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Nieto, L. M., Hodaifa, G., Rodríguez, S., Giménez, J. A., & Ochando, J. (2011). Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.022>
- P. Bautista, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. A. Z. and J. J. R. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323–1338.

Processo de Fenton no tratamento de efluentes de lagares de azeite, utilizando catalisadores de baixo custo

- Paredes, C., Cegarra, J., Bernal, M. P., & Roig, A. (2005). Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environment International*, *31*(2), 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.007>
- Pavlidou, A., Anastasopoulou, E., Dassenakis, M., Hatzianestis, I., Paraskevopoulou, V., Simboura, N., ... Drakopoulou, P. (2014). Effects of olive oil wastes on river basins and an oligotrophic coastal marine ecosystem: A case study in Greece. *Science of the Total Environment*, *497–498*, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.088>
- Peres, J. A., Beltrán De Heredia, J., & Domínguez, J. R. (2004). Integrated Fenton's reagent - Coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, *107*(3), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.09.012>
- Pliego, G., Zazo, J. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2013). Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *Journal of Hazardous Materials*, *252–253*, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.042>
- Pulido, J. M. O. (2016). A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, *563–564*, 664–675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.151>
- Qiang, Z., Chang, J. H., & Huang, C. P. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, *36*(1), 85–94. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00235-4)
- Rahmanian, N., Jafari, S. M., & Galanakis, C. M. (2014). Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *91*(1), 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2350-9>
- Reis, P. M., Martins, P. J. M., Martins, R. C., Gando-Ferreira, L. M., & Quinta-Ferreira, R. M. (2018). Integrating Fenton's process and ion exchange for olive mill wastewater treatment and iron recovery. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *39*(3), 308–316. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1299797>
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., & Alvarez, P. (2003). Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines. *Journal of Hazardous Materials*, *96*(2–3), 277–290. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00217-0)
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., & Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *49*(4), 1873–1880. <https://doi.org/10.1021/jf001223b>
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, *26*(9), 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Roostaei, N., & Tezel, F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, *70*(2), 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>
- Rossi, A. F., Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2014). Composition effect of iron-copper composite catalysts in the fenton heterogeneous process efficiency and cooxidation synergy assessment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *53*(40), 15369–15373. <https://doi.org/10.1021/ie501193x>
- Sanchez, I., Stüber, F., Fabregat, A., Font, J., Fortuny, A., & Bengoa, C. (2012). Degradation

- of model olive mill contaminants of OMW catalysed by zero-valent iron enhanced with a chelant. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.024>
- Siedlecka, E. M., Wieckowska, A., & Stepnowski, P. (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 497–502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.044>
- Sierra, J., Martí, E., Garau, M. A., & Cruañas, R. (2007). Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment*, 378(1–2), 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.009>
- Souilem, S., El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A., Sayadi, S., & Galanakis, C. M. (2017). Olive oil production sector: Environmental effects and sustainability challenges. *Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management*, (January), 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00001-7>
- Sutar, H. (2014). Progress of Red Mud Utilization: An Overview. *American Chemical Science Journal*, 4(3), 255–279. <https://doi.org/10.9734/acscj/2014/7258>
- Suzzi, G., Tofalo, R. (2009). Trattamento dei reflui. *Pisantem M., Inglese, P., Lercker, G. (EDs), Collana Coltura & Cultura – L'ulivo e l'olio. Bayer CropScience, Bologna, (w)*, 690-695.
- Valdés, H., Murillo, F. A., Manoli, J. A., & Zaror, C. A. (2008). Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1036–1042. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.057>
- Víctor-Ortega, M. D., Ochando-Pulido, J. M., & Martínez-Ferez, A. (2016). Ion exchange system for the final purification of olive mill wastewater: Performance of model vs. real effluent treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 103(Part B), 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.004>
- Walling, C. (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). (2019). Global Climate in 2015-2019: Climate change accelerates. Obtido de UNESCO website: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/global-climate-2015-2019-climate-change-accelerates>
- Xu, H. Y., Liu, W. C., Qi, S. Y., Li, Y., Zhao, Y., & Li, J. W. (2014). Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79(3), 361–377. <https://doi.org/10.2298/JSC130225075X>
- Zanta, C. L. P. S., & Martínez-Huitle, C. A. (2009). Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 503–513. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000300006>
- Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., & Rodriguez, J. J. (2009). Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Research*, 43(16), 4063–4069. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.035>

Capítulo 8 : Anexos

Anexo A: Curvas de calibração

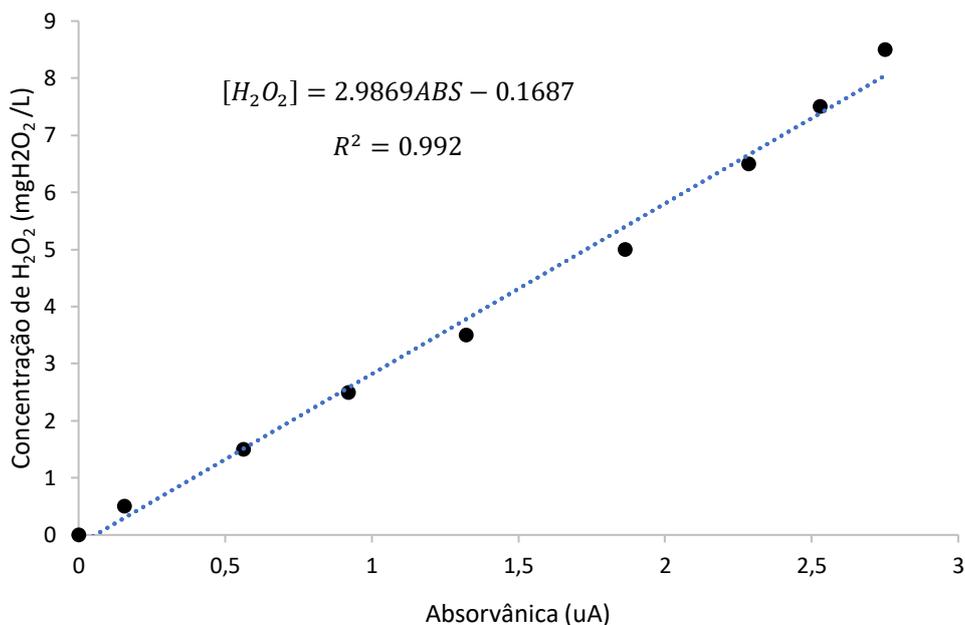


Figura 8.1 - Curva de calibração de H_2O_2 , para a gama de 0 a 8.5 mg H_2O_2 /L.

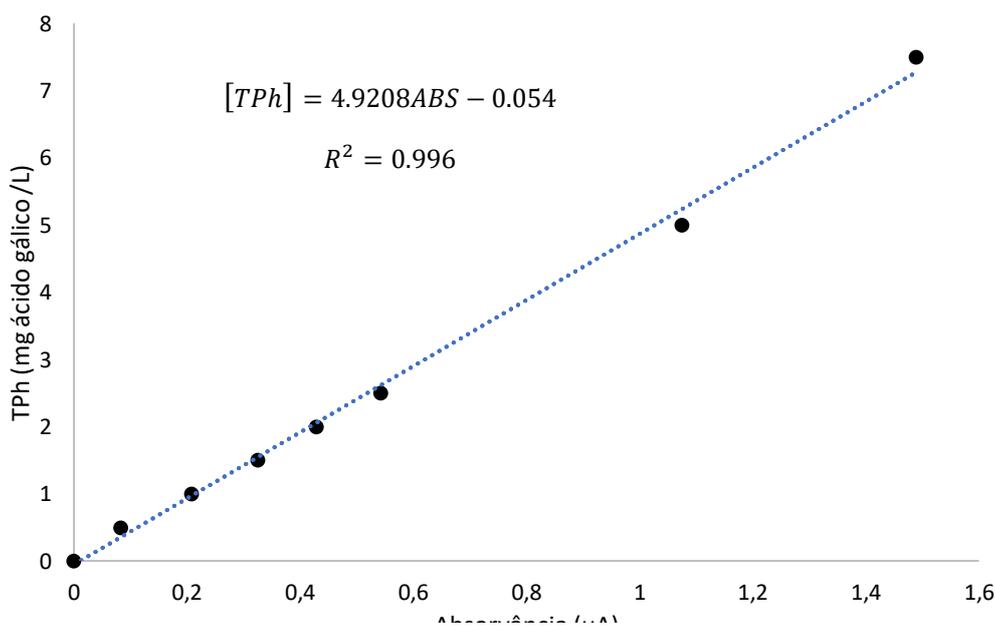


Figura 8.2 - Curva de calibração do conteúdo fenólico, para a gama de 0 a 7.5 mg ácido gálico/L.

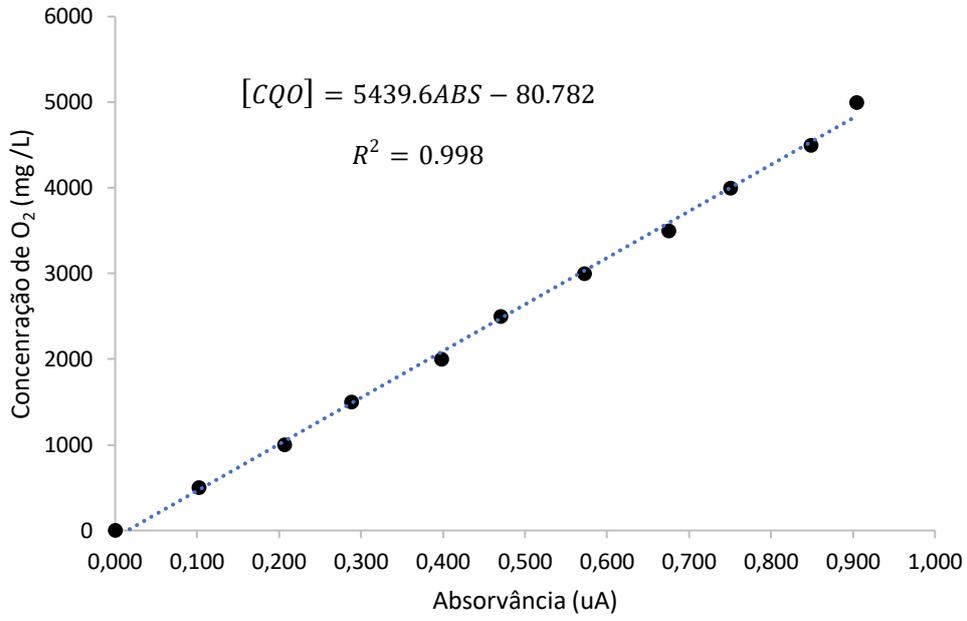


Figura 8.3 - Curva de calibração de COD, para a gama de 500-5000 mgO₂/L