



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

**Tratamento de Águas Residuais da Indústria
Corticeira por Processos Combinados
Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica**

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Ariana Maciel Abranches Pintor

Dissertação de Mestrado

(O Presidente do Júri, Professor Doutor Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida)

(O Orientador, Professor Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura)

(O Co-Orientador, Doutor Vítor Jorge Pais Vilar)

FEUP, Porto, Julho de 2010

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2009/2010

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2009/2010 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

**Tratamento de Águas Residuais da Indústria
Corticeira por Processos Combinados
Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica**

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Ariana Maciel Abranches Pintor

Dissertação de Mestrado

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura (Orientador)

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Vítor Jorge Pais Vilar (Co-orientador)

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FEUP, Porto, Julho de 2010

*Aos meus pais
e, com um carinho especial,
à minha tia Isabel,
com quem gostaria muito de poder partilhar este trabalho.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer às pessoas e instituições sem as quais a realização deste trabalho não teria sido possível:

Ao Doutor Rui Boaventura, pela orientação, suporte, amabilidade e compreensão. Será sempre uma referência para mim enquanto pessoa e professor. Ao Doutor Vítor Vilar, pela orientação sempre presente, pela disponibilidade para esclarecer todas as dúvidas, pelo incentivo, motivação e persistência e por acreditar nas minhas capacidades. Agradeço ainda a ambos os meus orientadores por me terem dado a oportunidade de iniciar a minha carreira científica ao apresentar grande parte do trabalho que deu origem a esta tese no congresso SPEA6 em Praga.

À Jorge Pinto de Sá, Lda. pela cedência dos efluentes para a realização deste trabalho. À ETAR do Freixo pela cedência da biomassa para os testes de biodegradabilidade.

À Eng.^a Liliana e à D. Maria do Céu, por todo o apoio disponibilizado na realização das análises no laboratório E007.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Marcos e à Tânia, meus “colegas de foto-Fenton” que me acompanharam em algumas análises, mas sem esquecer o apoio moral do Alexandre e da Carina e a companhia da Lívia, da Andreia, da Rita, da Sílvia, da Tatiana, do Amit e da Eva, e do João, com quem convivi mais em Praga.

De seguida, gostaria de agradecer a todos aqueles que me apoiaram num campo mais pessoal na realização deste trabalho e sem os quais também não teria sido possível finalizar a escrita desta tese:

Aos meus pais, sempre um apoio incondicional nos meus momentos mais difíceis, acreditando sempre em mim. Um agradecimento especial ao meu pai por me ter acompanhado a Praga. Ao meu irmão, cujas piadas sempre presentes aliviaram o peso de dias mais intensos de escrita ou trabalho.

Ao João, por todos os bons momentos, pela companhia e carinho e pelo incentivo e conselhos.

Ao resto da minha família, nomeadamente à minha prima Ana Cristina, à minha tia Maria João e ao meu avô Zé, pelo apoio, e ao meu tio António.

Às minhas irmãs do coração: Ana Teresa, Sara, Maria Dolores e Susana. Obrigada por me terem acompanhado e dado força, cada uma de forma diferente.

À Carla Martins e à Rosa Maria Durão, duas pessoas sem a ajuda das quais não teria chegado onde cheguei hoje.

Aos meus amigos de sempre, Biscaia, Carolina e Luísa; aos meus amigos e colegas de curso, com quem partilhei muitos momentos marcantes ao longo destes cinco anos, em especial à minha “família”; aos meus amigos do xadrez; aos meus velhos amigos e aos meus amigos mais recentes: obrigada por enriquecerem a minha vida.

Resumo

Portugal é líder mundial na indústria corticeira, pelo que faz sentido o desenvolvimento de soluções para os problemas ambientais colocados por esta indústria, em especial as águas residuais, produzidas durante a cozedura da cortiça e a lavagem das rolhas. Neste trabalho, estudou-se a possibilidade de tratar a água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H_2O_2 .

O efluente resultante da cozedura da cortiça apresenta uma elevada carga orgânica, com elevada concentração de compostos recalcitrantes, como polifenóis e taninos; o efluente da lavagem das rolhas contém uma elevada concentração de peróxido de hidrogénio e uma carga orgânica moderada. Ambos os efluentes são de difícil biodegradabilidade, pelo que têm sido procurados tratamentos alternativos à oxidação biológica: coagulação/floculação, separação por membranas, e Processos de Oxidação Avançados (POAs). Os POAs são processos de oxidação química nos quais o agente oxidante é o radical hidroxilo, havendo vários métodos para a produção do mesmo.

No tratamento dos efluentes da indústria corticeira, o processo foto-Fenton utilizando radiação solar é o POA que apresenta melhores resultados reportados na literatura. Os processos fotoquímicos solares são vantajosos em Portugal por utilizarem uma fonte de energia renovável abundante, principalmente no Verão.

A cinética foto-Fenton foi avaliada a diferentes concentrações de ferro. Todos os estudos cinéticos apresentaram mineralizações superiores a 80%. Foi seleccionada a concentração de 60 mg Fe^{2+} /L como óptima, para a qual se atingiu uma mineralização de 91% após 16,6 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ e um consumo de 116,8 mM de H_2O_2 .

O teste de Zahn-Wellens apontou como ponto óptimo de biodegradabilidade um COD de 229,0 mg/L, correspondendo a uma dose óptima de energia de 13,6 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, consumindo 76,1 mM de H_2O_2 , ou seja, aproximadamente 8,5 L de água de lavagem das rolhas para 15 L de água da cozedura da cortiça. O custo do tratamento foto-Fenton solar até este ponto, para os efluentes industriais em estudo (4,2 m^3/dia), apresenta valores entre 5 e 8 €/m³, para uma área de colectores CPC entre 61 m² (Alentejo) e 67 m² (Porto). Pré-dimensionou-se um tratamento biológico para acoplar ao sistema fotocatalítico.

O tratamento proposto revelou-se, assim, eficiente, apresentando vantagens ambientais pelo uso de energia renovável e vantagens económicas pela economia de reagentes.

Abstract

Portugal is the world leader in cork industry, so the development of solutions for the environmental problems posed by this industry makes sense, especially for wastewaters, which are produced during cork boiling and bleaching of stoppers processes. This study focused on the possibility of treating cork boiling wastewater by solar photo-Fenton using cork bleaching wastewater as a H_2O_2 source.

The cork boiling wastewater has a high organic load, with a high concentration of recalcitrant compounds, such as polyphenols and tannins; the cork bleaching wastewater has a high hydrogen peroxide concentration and a moderate organic load. Both wastewaters are hard to biodegrade, so a variety of treatments have been researched as an alternative to conventional biological treatment: coagulation/flocculation, membrane separation, and Advanced Oxidation Processes (AOPs). AOPs are chemical oxidation processes in which the oxidizing agent is the hydroxyl radical. There are several methods for the production of this agent.

In cork wastewater treatment, photo-Fenton using solar light is the AOP which presents better results reported in the literature. Solar photochemical processes are advantageous in Portugal because they use an abundant source of renewable energy, especially in Summer.

The photo-Fenton kinetics was evaluated at different iron concentrations. All the kinetic studies showed a mineralization higher than 80%. The optimum catalyst concentration obtained was 60 mg Fe^{2+}/L , achieving 91% mineralization and consuming 16.6 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ and 116.8 mM of H_2O_2 .

The Zahn-Wellens test pointed a DOC of 229.0 mg/L as the optimum phototreatment time to reach a biodegradable effluent, corresponding to an energy dose of 13.6 $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, consuming 76.1 mM of H_2O_2 , which is approximately 8.5 L of cork bleaching wastewater for each 15 L of cork boiling wastewater. The cost of solar photo-Fenton treatment until the optimum phototreatment time, for the industrial wastewaters studied (4,2 m^3/day) varies between 5 and 8 €/m³, for a CPC area between 61 m² (Alentejo) and 67 m² (Porto). A biological process was predimensioned to couple with the photocatalytic treatment.

The proposed treatment was efficient, presenting both environmental and economical advantages, through the use of renewable energy and the economization of reactants.

Índice

1.	Introdução.....	16
1.1.	Enquadramento e objectivos.....	16
1.2.	Estrutura e organização.....	17
2.	Produção e tratamento actual de efluentes da indústria corticeira.....	19
2.1.	Tratamento industrial da cortiça.....	19
2.2.	Efluentes resultantes da indústria corticeira.....	20
2.3.	Tratamento actual dado aos efluentes da indústria corticeira.....	21
3.	Processos de Oxidação Avançados.....	23
3.1.	Reagente de Fenton.....	24
3.2.	Combinações H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$	25
3.3.	UV-Vácuo (VUV).....	25
3.4.	Ultra-sons.....	25
3.5.	Fotocatálise heterogénea.....	26
3.6.	Foto-Fenton.....	27
3.7.	Optimização dos POAs.....	28
4.	Foto-Fenton solar e aplicação.....	30
4.1.	Reactores fotoquímicos solares.....	31
4.2.	Aplicação aos efluentes da indústria corticeira.....	34
4.3.	Optimização do processo foto-Fenton solar para tratamento dos efluentes da indústria corticeira.....	35
5.	Caso de estudo.....	37
6.	Execução experimental.....	38
6.1.	Descrição do equipamento.....	38
6.2.	Métodos analíticos.....	39
6.2.1.	pH e Temperatura.....	39

6.2.2.	Ferro dissolvido	39
6.2.3.	Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂).....	40
6.2.4.	Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	40
6.2.5.	Concentração de polifenóis	40
6.2.6.	Conteúdo em compostos aromáticos	40
6.2.7.	Carência Química de Oxigénio (CQO)	40
6.2.8.	Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅)	41
6.2.9.	Sulfatos, nitritos, nitratos, cloretos, fosfatos, fluoretos	41
6.2.10.	Ferro total.....	41
6.2.11.	Azoto amoniacal	41
6.2.12.	Azoto total.....	41
6.2.13.	Fósforo total	42
6.2.14.	Sólidos	42
6.2.15.	Condutividade	43
6.2.16.	Oxigénio dissolvido	43
6.2.17.	Turvação	43
6.3.	Avaliação da biodegradabilidade.....	43
6.4.	Procedimento experimental	44
6.4.1.	Caracterização completa dos efluentes.....	44
6.4.2.	Determinação da concentração óptima de ferro	45
6.4.3.	Determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade.....	47
7.	Resultados e discussão	49
7.1.	Caracterização completa dos efluentes	49
7.2.	Determinação da concentração óptima de ferro.....	51
7.3.	Determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade	57
8.	Considerações sobre o processo biológico	66
8.1.	Adequação ao tratamento.....	66

8.1.1.	Biodegradabilidade.....	66
8.1.2.	Disponibilidade de azoto e fósforo.....	66
8.1.3.	pH.....	67
8.1.4.	Alcalinidade.....	67
8.2.	Pré-dimensionamento.....	67
8.2.1.	Hipóteses postuladas.....	68
8.2.2.	Cálculo do volume do tanque.....	70
8.2.3.	Necessidades de oxigénio.....	71
8.2.4.	Biomassa produzida.....	71
8.2.5.	Balanço à alcalinidade.....	71
9.	Tratamento do efluente excedente.....	73
10.	Viabilidade económica.....	75
11.	Conclusões e propostas para trabalho futuro.....	79
11.1.	Conclusões.....	79
11.2.	Sugestões para trabalho futuro.....	80
	Referências bibliográficas.....	82

Índice de Figuras

Figura 1. Distribuição do número médio anual de horas de insolação.....	30
Figura 2. Distribuição da quantidade total de radiação global anual.....	31
Figura 3. Instalação piloto com CPC instalada na cobertura do DEQ, FEUP.....	38
Figura 4. Espectro de absorvância (200 a 700 nm) das duas águas residuais estudadas.....	50
Figura 5. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H ₂ O ₂ – 20 mg Fe ²⁺ /L: COD, H ₂ O ₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.	52
Figura 6. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H ₂ O ₂ – 40 mg Fe ²⁺ /L: COD, H ₂ O ₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.	52
Figura 7. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H ₂ O ₂ – 60 mg Fe ²⁺ /L: COD, H ₂ O ₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.	53
Figura 8. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H ₂ O ₂ – 80 mg Fe ²⁺ /L: COD, H ₂ O ₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.	53
Figura 9. Evolução do aspecto do efluente no reactor, ao longo do tratamento foto-Fenton solar.	55
Figura 10. Evolução do aspecto do efluente ao longo do tratamento foto-Fenton solar: tubos de amostragem.	56
Figura 11. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H ₂ O ₂ : cinéticas de degradação de COD (preenchido) e consumo de H ₂ O ₂ (vazio).....	56
Figura 12. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: COD, polifenóis, conteúdo aromático (abs. 254 nm) e temperatura.....	58
Figura 13. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: COD, CBO ₅ /CQO, pH e concentração de ferro.	58
Figura 14. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: CQO, COD, EMO e EOC.....	60

Figura 15. Resultados do teste de Zahn-Wellens.	61
Figura 16. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: azoto total, azoto inorgânico, nitritos, nitratos e azoto amoniacal.	62
Figura 17. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: cloretos, sulfatos e fósforo total.	63
Figura 18. Esquema do tratamento biológico pré-dimensionado.	68
Figura 19. Mineralização da água da lavagem das rolhas por foto-Fenton solar: COD, H ₂ O ₂ consumido, concentração de ferro e radiação UV.	73

Índice de Tabelas

Tabela 1. Potenciais de oxidação de diferentes espécies, com destaque para o radical hidroxilo.	23
Tabela 2. Parâmetros de caracterização das amostras das águas residuais estudadas.	49
Tabela 3. Comparação entre as características do efluente no ponto óptimo de biodegradabilidade, no final do tratamento foto-Fenton, e os valores limite de emissão definidos no D.L. n.º 236/98.	64
Tabela 4. Condições conhecidas e/ou definidas para o processo biológico.	69
Tabela 5. Parâmetros relativos à cinética do processo biológico.	69
Tabela 6. Valores obtidos no cálculo do volume do tanque de lamas activadas do reaktor biológico.	71
Tabela 7. Cálculo discriminado do custo de investimento e dos custos operacionais. ..	77
Tabela 8. Custo anual e custo de tratamento para os cenários considerados.	78

Símbolos e Abreviaturas

Símbolo	Significado
APCOR	Associação Portuguesa de Cortiça
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio (5 dias)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Colectores Parabólicos Compostos
CQO	Carência Química de Oxigénio
DEQ	Departamento de Engenharia Química
EMO	Estado Médio de Oxidação
EOC	Estado de Oxidação do Carbono
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
LMCT	“ligand-to-metal charge-transfer”
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OCDE	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Económico
POA	Processos de Oxidação Avançados
PIB	Produto Interno Bruto
PTC	“Parabolic-Trough Concentrators”
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
VLE	Valor Limite de Emissão
VUV	UV-Vácuo

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objectivos

A indústria corticeira é uma das principais indústrias portuguesas, sendo Portugal o líder mundial em termos de área de montado de sobro e produção de cortiça. Assim sendo, torna-se importante valorizar os aspectos relacionados com esta indústria, nomeadamente reduzir o impacte ambiental resultante das suas actividades. No processo de transformação industrial da cortiça, são produzidos dois efluentes líquidos importantes: um após a cozedura da cortiça, e outro após a lavagem das rolhas.

Estes efluentes têm características diferentes, mas apresentam ambos matéria orgânica derivada do contacto com um produto lenhoso, e portanto contêm polifenóis, taninos, e outros compostos orgânicos de difícil degradação biológica. Assim, torna-se importante considerar uma alternativa ao tratamento biológico, que neste caso se prova ineficiente.

Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) são processos de oxidação química nos quais o oxidante utilizado é o radical hidroxilo (OH^\cdot), que é altamente oxidante e não selectivo, capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e conduzindo à mineralização ou formação de intermediários mais biodegradáveis. A metodologia tem a vantagem de poder ser aplicada a uma grande variedade de matrizes naturais, e de a descontaminação ocorrer por degradação dos poluentes e não por simples transferência de fase, como acontece, total ou parcialmente, noutros processos. Os POAs tornam-se ainda mais atractivos quando são activados por luz solar (fotocatálise solar), visto que esta é uma fonte de energia económica e renovável. Entre os métodos de fotocatalise solar mais populares, devido à sua eficiência e baixo custo, incluem-se a fotocatalise heterogénea com semicondutores (sendo o mais usado o TiO_2) e a fotocatalise homogénea por foto-Fenton (melhoramento da oxidação por reagente de Fenton utilizando a radiação solar). A energia solar é um importante recurso em Portugal e o seu uso em POAs é provavelmente uma das melhores formas de tratamento para algumas águas residuais industriais, com a vantagem adicional de possibilitar a reutilização da água de uma forma economicamente atractiva.

A fotocatalise heterogénea foi já aplicada no tratamento de efluentes da indústria corticeira, concluindo-se não ser um processo muito eficiente [1, 2]. Por outro lado, o processo foto-Fenton solar obteve resultados promissores, necessitando, no entanto, de ser optimizado [2]. Pensa-se que a melhor solução é utilizar este processo como etapa

de pré-oxidação, sendo depois o efluente submetido a uma oxidação biológica (por exemplo, pelo processo de lamas activadas). Propõe-se neste trabalho o estudo de uma solução para os efluentes da indústria corticeira combinando o processo foto-Fenton solar com oxidação biológica, de acordo com os seguintes objectivos:

1. Caracterização físico-química dos efluentes da indústria corticeira (provenientes da cozedura da cortiça e da lavagem das rolhas);
2. Optimização do processo foto-Fenton no tratamento dos efluentes da indústria corticeira, utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H_2O_2 ;
3. Avaliação da biodegradabilidade em diferentes etapas do tratamento fotocatalítico, de forma a determinar o tempo óptimo de fototratamento para a combinação com um processo de oxidação biológica;
4. Avaliação das características do processo biológico a utilizar de forma a completar o tratamento dos efluentes;
5. Avaliação da viabilidade económica do pré-tratamento foto-Fenton solar a montante da oxidação biológica para o tratamento dos efluentes da indústria corticeira.

1.2. Estrutura e organização

Este documento encontra-se dividido em onze capítulos.

Após este capítulo de introdução, em que é feita a apresentação do enquadramento do estudo, dos objectivos do trabalho, e da estrutura da tese, o segundo capítulo apresenta as principais características da indústria corticeira em Portugal, nomeadamente os efluentes gerados no processo industrial e os tratamentos existentes na actualidade.

No terceiro capítulo, é feita uma revisão dos Processos de Oxidação Avançados existentes, referindo estudos registados na literatura. O processo foto-Fenton solar é apresentado em maior detalhe no quarto capítulo, salientando-se as suas potencialidades e a sua aplicação no tratamento dos efluentes da indústria corticeira.

No quinto capítulo faz-se uma breve descrição do processo industrial do caso de estudo considerado (Jorge Pinto de Sá, Lda.). O sexto capítulo apresenta a execução experimental: a instalação piloto, os métodos analíticos e o procedimento experimental.

O sétimo capítulo apresenta os resultados obtidos e a respectiva discussão, para as várias etapas do trabalho: caracterização dos efluentes, optimização do processo foto-Fenton e determinação do tempo óptimo de fototratamento.

No oitavo capítulo são feitas algumas considerações sobre o processo biológico. É apresentado um pré-dimensionamento simplificado de um possível sistema biológico com lamas activadas para complementar o tratamento foto-Fenton solar estudado.

São apresentadas, no nono capítulo, alternativas de tratamento para o efluente excedente do processo de tratamento por foto-Fenton solar/oxidação biológica dimensionado.

O décimo capítulo faz uma avaliação económica da aplicabilidade do processo foto-Fenton solar enquanto pré-tratamento a montante do processo biológico, como ensaiado ao longo deste estudo.

Finalmente, o décimo primeiro capítulo apresenta as conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Produção e tratamento actual de efluentes da indústria corticeira

A indústria corticeira é uma das mais importantes em Portugal, existindo aproximadamente 800 empresas a operar no sector (2009), empregando cerca de 12 000 trabalhadores. A exportação de produtos de cortiça é uma importante fonte de proveitos para o país, tendo rendido 853,8 milhões de euros em 2007, o que representa 0,7% do PIB (preços de mercado), e 2,3% do valor das exportações totais portuguesas [3].

As principais actividades desta indústria consistem na preparação, manufactura, aglomeração e granulação, actividades essas que derivam dum principal objectivo de transformação da matéria-prima de origem florestal que é a cortiça, extraída do sobreiro (*Quercus suber* L.) [3, 4]. O sobreiro é uma árvore que cresce em regiões mediterrâneas como Portugal, Espanha, Argélia, Marrocos ou França, sendo que a área de montado de sobreiro existente em território português é a mais vasta, ascendendo aos 736 700 hectares, o que corresponde a 32,4% do total mundial. Em termos de produção de cortiça, Portugal também é líder mundial, produzindo cerca de 157 000 toneladas anuais (52,5% do global) [4].

2.1. Tratamento industrial da cortiça

O tratamento industrial da cortiça inicia-se com a extracção da casca dos sobreiros, um processo denominado de descortiçamento. Este processo é ancestral e é feito de forma manual, devendo apenas ser realizado por especialistas, para não correr o risco de causar danos na árvore. A altura do ano mais comum para o descortiçamento é na fase mais activa do crescimento da cortiça, entre Maio/Junho e Agosto [5].

Após o descortiçamento, as pranchas de cortiça são deixadas a repousar em pilhas ao ar livre, expostas ao sol e à chuva, durante pelo menos meio ano. Durante este período a matéria-prima sofre um processo de maturação e estabiliza. De seguida, as pranchas são submetidas ao processo de preparação industrial, que consiste na cozedura da cortiça em água limpa, a ferver, durante cerca de uma hora. Os objectivos da cozedura consistem em tornar a cortiça mais macia e elástica, limpando-a e extraindo substâncias hidrossolúveis [4, 5].

Após a cozedura, a cortiça é submetida ao processo de transformação, que envolve as seguintes etapas:

- Estabilização – repouso da cortiça após a cozedura, aplanando as pranchas e dando-lhes consistência: ocorre durante um período de duas a três semanas;
- Rabaneação – corte das pranchas de cortiça em tiras com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha a fabricar;
- Brocagem – perfuração das tiras com uma broca, por método manual ou semi-automático, obtendo-se a rolha cilíndrica com as dimensões desejadas;
- Rectificação – regularização da superfície da rolha e obtenção das dimensões finais desejadas;
- Selecção – diferenciação das rolhas acabadas em classes e separação das rolhas com defeito [5].

Durante esta transformação, os resíduos de cortiça, nomeadamente os resultantes da operação de brocagem, são aproveitados para a produção de aglomerados para outras utilizações, como o fabrico de rolhas técnicas e materiais utilizados na construção civil. Relativamente às rolhas, estas são posteriormente submetidas a um processo de acabamento que envolve mais algumas etapas, entre as quais:

- Lavagem – serve para desinfectar as rolhas e remover-lhes odor e sabor [2] e é normalmente feita com água oxigenada ou ácido paracético, podendo também utilizar-se outros métodos como micro-ondas ou ozono;
- Colmatagem – obturação dos poros na superfície das rolhas com um pó resultante do processo de rectificação;
- Marcação ou *Branding* – impressão a tinta ou marcação a fogo na superfície da rolha de acordo com as especificações do cliente;
- Transporte – as rolhas são embaladas em sacos contendo SO₂, para inibição do crescimento microbológico [5].

A produção de rolhas em Portugal ascende a cerca de 40 milhões de rolhas por dia, sendo que destas 35 milhões são produzidas no norte do país [3].

2.2. Efluentes resultantes da indústria corticeira

Os efluentes produzidos pela indústria corticeira resultam essencialmente dos processos de cozedura da cortiça e da lavagem das rolhas, pois são as duas etapas que envolvem a utilização de água e/ou reagentes líquidos.

Em termos da cozedura da cortiça, a dimensão das caldeiras, o peso dos fardos e o número de utilizações/reutilizações da água de cozedura variam ligeiramente consoante

o processo de fabrico específico utilizado por cada unidade industrial [4]. A mesma água pode ser utilizada cerca de 20-30 vezes em diferentes “caldeiradas” (carga de cortiça para uma cozedura), variando entre a fervura a temperaturas de 100 °C e o arrefecimento durante períodos irregulares [6].

Deste processo de cozeduras repetidas resulta um efluente escuro de cerca de 400 L por tonelada de cortiça preparada [2]. Este efluente contém uma elevada carga orgânica, com níveis de CQO (Carência Química de Oxigénio) entre 4,5 e 5,5 g/L e CBO₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio) entre 1,1 e 1,8 g/L [6]. A discrepância entre os valores de CQO e CBO₅ (CBO₅/CQO ≈ 0,2) [7] e o elevado teor em polifenóis (0,6-0,9 g/L) [6] indicam ainda que a matéria orgânica presente em solução é dificilmente biodegradável, podendo até ser inibidora da actividade microbiológica [7]. Os compostos de difícil degradação que são libertados no efluente derivam da cozedura do material lenhoso que é a cortiça, e incluem ácidos fenólicos (gálico, protocatecuico, vanílico, sirínico, ferúlico e elágico), taninos, 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e pentaclorofenol [2].

Por outro lado, o efluente resultante da lavagem das rolhas é produzido em cerca de 600 L por tonelada de cortiça preparada e contém uma carga orgânica um pouco mais baixa, apresentando na sua constituição compostos utilizados no processo de desinfecção tais como peróxido de hidrogénio, peróxido de sódio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Em termos de conteúdo fenólico, pode ocorrer a presença de clorofenóis, resultantes da cloragem da lenhina da cortiça [2]. Dependendo do processo industrial, pode resultar um efluente com pH básico (10-12) [2], ao contrário do efluente da cozedura, que tem em geral um pH ácido (≈5) [6]. No entanto, o efluente da lavagem das rolhas pode também apresentar um pH bastante baixo (< 2,6), ou seja, inferior ao utilizado no processo foto-Fenton.

2.3. Tratamento actual dado aos efluentes da indústria corticeira

O efluente que constitui uma ameaça maior para o ambiente, quer devido à elevada carga orgânica, quer devido à toxicidade dos compostos recalcitrantes presentes em solução, é o efluente resultante da cozedura da cortiça. Devido à dificuldade de aplicação de um tratamento biológico, durante muito tempo o destino dado a este efluente foi a descarga directa no meio hídrico, violando assim os limites de emissão dispostos no Decreto-Lei n.º 236/98 [6, 7].

Têm sido investigados diversos métodos de tratamento para a resolução deste problema. O tratamento mais comum aplicado é a remoção prévia da matéria orgânica não biodegradável por coagulação/floculação com ou sem flutuação, permitindo a posterior instalação de um processo biológico. Outros processos utilizados são a purificação por membranas e a oxidação química (por reagente de Fenton, ou ozonização), bem como os Processos de Oxidação Avançados. Alguns destes processos podem ser utilizados numa combinação de várias etapas para obter melhores resultados.

Os processos de membranas que podem ser utilizados são vários: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) (a diferença entre os três tipos consiste no tamanho dos poros da membrana) e ainda a osmose inversa. No entanto, os processos com membranas apresentam elevados custos de equipamento e consumos energéticos, para além dos problemas originados pela colmatação rápida das membranas. Os problemas de colmatação podem ser minimizados por pré-tratamentos químicos, mas isto reduz o tempo de vida útil da membrana. Ainda assim, a vantagem dos processos de membranas é que o efluente tratado consegue atingir um grau de purificação muitas vezes adequado à sua reutilização. Já foram testados diferentes métodos com membranas para as águas residuais da indústria corticeira, como a ultrafiltração por Benítez et al. [8] e a nanofiltração por Teixeira et al. [9] e Oliveira et al. [10]. Foi também estudado por Minhalma e Pinho a incorporação de uma etapa prévia de floculação/flutuação antes do tratamento com membranas de UF para minimizar os efeitos de colmatação [11].

Os Processos de Oxidação Avançados constituem uma metodologia emergente e promissora para a degradação de poluentes ambientais fortemente persistentes, refractários a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental. Acero et al. [12] estudaram a utilização de ozono como oxidante, sozinho e em combinação com peróxido de hidrogénio e/ou radiação ultravioleta. No entanto, o oxidante mais comum utilizado é o reagente de Fenton, que tem sido estudado por diversos autores [7, 12, 13], sozinho ou em combinação com outros processos como coagulação/floculação [14] ou tratamento biológico [6].

Contudo, existe, para além destes processos, uma variedade de POAs que serão revistos no próximo capítulo.

3. Processos de Oxidação Avançados

Os Processos de Oxidação Avançados são tecnologias de oxidação aplicáveis a tratamento de água, ar, solos e aquíferos, nomeadamente para desinfecção de água e remoção de poluentes recalcitrantes, ou seja, compostos impossíveis de tratar pelas tecnologias convencionais devido à sua baixa biodegradabilidade e/ou alta estabilidade química [15, 16]. Os POAs baseiam-se na formação do radical hidroxilo (OH^\cdot), uma das espécies oxidantes mais fortes existentes, com um potencial de oxidação superior a oxidantes mais comuns como o cloro, peróxido de hidrogénio, ou ozono, como se pode verificar na Tabela 1 [17].

Tabela 1. Potenciais de oxidação de diferentes espécies, com destaque para o radical hidroxilo [17].

Oxidante	E^0 (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxilo	2,80
Radical sulfato	2,60
Oxigénio (atómico)	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigénio	1,23
Radical superóxido	-0,33

O elevado potencial de oxidação dos radicais hidroxilo permite mineralizar praticamente qualquer composto orgânico, aumentando assim as hipóteses de degradação dos mais persistentes. Para além disso, os radicais hidroxilo apresentam outras características vantajosas, como a sua não-selectividade (atacam quase todos os compostos orgânicos de igual forma) e as suas elevadas constantes cinéticas (que permitem degradar a maior parte dos compostos cerca de 1 milhão a 1 bilião de vezes mais rapidamente que oxidantes convencionais, como o ozono) [16, 18].

A formação de radicais hidroxilo pode ser conseguida de diferentes formas, o que contribui para a versatilidade dos POAs. Entre os processos que não incluem radiação pode-se referir a utilização do reagente de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$) e da combinação O_3/H_2O_2 [19]. No entanto, a grande maioria dos POAs utiliza radiação para a formação dos radicais hidroxilo. A radiação ultravioleta (UV) pode provocar a fotólise do ozono e do peróxido de hidrogénio, sendo utilizada nas combinações H_2O_2/UV , O_3/UV , e $H_2O_2/O_3/UV$ [16]. É ainda utilizada na fotocatalise heterogénea em combinação com semicondutores (sendo o mais comum com TiO_2) e para melhorar a eficiência do reagente de Fenton no processo Foto-Fenton [17]. Outros métodos consistem na utilização da radiação UV-vácuo (< 190 nm) para a fotólise da água e na utilização de ultra-sons [18, 19].

3.1. Reagente de Fenton

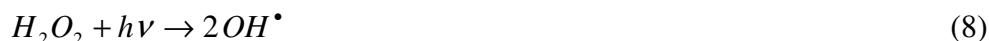
O reagente de Fenton consiste na utilização simultânea de um oxidante (H_2O_2) e um catalisador (Fe^{2+}) para realizar uma oxidação química. Em solução, a combinação destes dois elementos provoca a formação de radicais hidroxilo, aumentando o potencial oxidante deste reagente. No entanto, devido à complexação do ferro a $pH > 4$, é necessário trabalhar a pH entre 2,5 e 3,5 com Fenton para se obterem bons resultados [19].

A reacção de equilíbrio do ferro com peróxido de hidrogénio, que conduz à formação dos radicais hidroxilo, traduz-se pelas Eqs. (1) a (7) [20]:



3.2. Combinações H₂O₂/UV, O₃/UV e H₂O₂/O₃/UV

As combinações dos oxidantes tradicionais (peróxido de hidrogénio e ozono) com a radiação ultravioleta baseiam-se na fotólise destes compostos, originando radicais hidroxilo em solução. A fotólise do peróxido de hidrogénio ocorre segundo a Eq. (8) [18, 19]:



Por seu lado, a fotólise do ozono (Eq. (9)) produz precisamente peróxido de hidrogénio, podendo formar-se posteriormente os radicais hidroxilo quer pela Eq. (10) (reacção do peróxido com a radiação UV) quer pela Eq. (11) (reacção do peróxido com o ozono) [18]:



3.3. UV-Vácuo (VUV)

A tecnologia de UV-vácuo tira proveito da banda de UV que é absorvida pela água, ou seja, com um comprimento de onda inferior a 200 nm. Na presença de radiação de UV-vácuo, ocorre a fotólise da água segundo a Eq. (12) [19]:



Desta forma, são produzidos radicais com um grande potencial de oxidação (OH[•]) mas também com um grande potencial de redução (H[•]) [18].

3.4. Ultra-sons

Os ultra-sons são ondas com frequências tipicamente entre 20 e 1000 Hz que, ao serem libertadas no fundo de um recipiente, se propagam na água até à superfície. Neste processo, a temperatura sobe, podendo atingir perto de 4600 K, e são formadas

pequenas bolhas de cavitação, onde o vapor de água sofre uma decomposição semelhante à da Eq. (12), gerando radicais H^\bullet e OH^\bullet . De seguida, dá-se a recombinação dos radicais H^\bullet , resultando em mais radicais OH^\bullet , pela reacção descrita na Eq. (13):



No entanto, o processo de oxidação por ultra-sons não é muito eficiente, pois chegados à superfície da bolha, em solução, os radicais OH^\bullet recombinaem-se em H_2O_2 . Assim, apenas os compostos que se encontrem na pequena zona das bolhas de vapor ficam em contacto com o poder oxidante dos radicais hidroxilo [19].

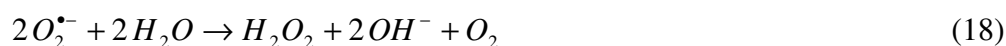
3.5. Fotocatálise heterogénea

A fotocatalise heterogénea é um processo que ocorre na presença de radiação UV e de um catalisador na fase sólida (fixo ou em suspensão). Na maioria dos métodos, o catalisador utilizado é um semicondutor, um material que possui uma condutividade eléctrica intermédia entre um condutor e um isolante. A estrutura electrónica destes semicondutores é caracterizada por uma banda de valência completa, de energia mais baixa, e uma banda de condução vazia, de energia mais alta. Estas duas bandas são separadas por uma quantidade de energia que se denomina gradiente energético.

Ao absorver um fóton com uma quantidade de energia igual ou superior à do gradiente energético, um electrão da banda de valência ganha energia suficiente para passar ao nível da banda de condução, gerando um par electrão/lacuna (“electron/hole pair” – e^-/h^+). No entanto, por este ser um estado instável, em que o electrão se encontra excitado, o par electrão/lacuna tem tendência a anular-se, recombinaem-se para o estado inicial numa questão de nanossegundos. No entanto, na presença de H_2O e O_2 na superfície do semicondutor, estes podem reagir com o par electrão/lacuna, ocorrendo reacções de oxidação/redução em vez da recombinação, sendo estas que dão origem à formação dos radicais hidroxilo [16, 18].

Os óxidos e sulfuretos metálicos são os materiais semicondutores aplicáveis mais comuns para os processos de fotocatalise heterogénea (p. ex. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS). Destes, o dióxido de titânio (TiO_2) foi geralmente demonstrado como sendo o mais activo, tendo ainda outras vantagens como a resistência a compostos químicos e corrosão, baixa toxicidade e baixo custo, sendo portanto o mais utilizado [16, 17].

As reacções que conduzem à formação dos radicais hidroxilo por fotocatalise heterogénea com TiO_2 são descritas pelas Eqs. (14) a (19) [18]:



3.6. Foto-Fenton

O processo foto-Fenton consiste num melhoramento do método de oxidação por reagente de Fenton (Eqs. (1) a (7) – sec. 3.1) utilizando radiação na gama do UV-Visível (com comprimento de onda inferior a 580 nm). O processo torna-se mais eficiente sob o efeito da radiação devido a quatro grandes factores:

- Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
- Oxidação de ligandos, através duma reacção “ligand-to-metal charge-transfer” (LMCT);
- Foto-degradação de complexos férricos carboxílicos;
- Fotólise de H_2O_2 [16, 18].

A foto-redução do ião férrico (Fe^{3+}) pode ocorrer com este na forma livre, em solução, (Eq. (20)) ou na forma complexada (Eq. (21)), sendo que em ambas conduz à geração de radicais hidroxilo e à regeneração do ião ferroso (Fe^{2+}), podendo desta forma considerar-se o ferro como um catalisador verdadeiro [16, 17].

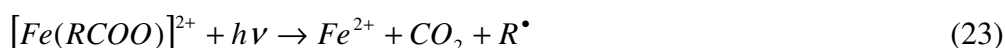


A oxidação de ligandos não produz directamente radicais hidroxilo, mas regenera o ião férrico complexado a ião ferroso, possibilitando uma maior disponibilidade deste último

para a reacção descrita na Eq. (1) (sec. 3.1). A reacção LMCT dá-se de acordo com a seguinte equação (Eq. (22)) [20]:



Dependendo do ligando orgânico (p. ex.: $RCOO^-$, RO^- ou RNH^+ [17]), esta reacção tem diferentes propriedades de absorção da radiação e dá-se para diferentes comprimentos de onda da mesma. No caso específico dos complexos férricos carboxílicos, ocorre uma oxidação directa do ligando a CO_2 , como se pode verificar na Eq. (23) [16].



O radical R^{\bullet} pode posteriormente reagir com O_2 e prosseguir a sua degradação [18]. Estas reacções (Eqs. (22) e (23)) apresentam uma maior eficiência do que a oxidação de compostos orgânicos pelos radicais hidroxilo, pelo que a velocidade de degradação aumenta durante o processo. Inicialmente, os hidrocarbonetos mais inertes são apenas atacados pelos OH^{\bullet} , enquanto que as substâncias intermédias formadas ao longo do processo podem conter grupos hidroxilo e carboxilo, bem como outros ligandos orgânicos, que facilitam a reacção [17].

Por fim, a fotólise de H_2O_2 ocorre de acordo com a Eq. (10) (sec. 3.2). No entanto, no processo foto-Fenton, esta reacção corresponde apenas a uma pequena fracção da produção total de radicais hidroxilo [18].

3.7. Optimização dos POAs

A principal desvantagem da utilização dos Processos de Oxidação Avançados consiste no seu elevado custo de instalação e manutenção. A geração de radiação UV através de lâmpadas e a produção de ozono são exemplos de métodos dispendiosos. Assim, a investigação tem-se focado recentemente em processos que possam ser melhorados de forma a reduzir os seus custos e permitir a sua aplicação no tratamento de águas e de águas residuais.

Os processos mais comuns na actualidade e que apresentam uma redução de custo mais promissora são os que permitem a substituição da radiação UV gerada por lâmpadas

pela radiação solar: a fotocatalise heterogénea com TiO_2 e o processo foto-Fenton. Neste último, a utilização de radiação solar é bastante proveitosa pois o processo alimenta-se de radiação quer na gama do UV quer na gama do visível (até 580 nm). Outra solução que tem sido contemplada no tratamento de águas por POAs é a sua conjugação com outros métodos de tratamento, nomeadamente processos biológicos. Assim, diminuem-se os custos de operação do POA, utilizando-o apenas para degradar os compostos recalcitrantes, tornando-os biodegradáveis, passíveis de serem eliminados por oxidação biológica [16].

4. Foto-Fenton solar e aplicação

Os Processos de Oxidação Avançados com uma aplicação à escala piloto mais desenvolvida e passível de ser extrapolada para a escala industrial ou comercial são aqueles que se baseiam no uso da radiação solar, nomeadamente a fotocatalise heterogénea com TiO_2 e a fotocatalise homogénea (foto-Fenton solar). Tal é especialmente válido para o território português, visto que Portugal é um dos países da Europa com maior disponibilidade de radiação solar, quer em número de horas de insolação, quer em termos de radiação global solar anual. Estes valores são ligeiramente maiores no sul do que no norte do país, como se pode verificar pelas Figuras 1 e 2 [17].

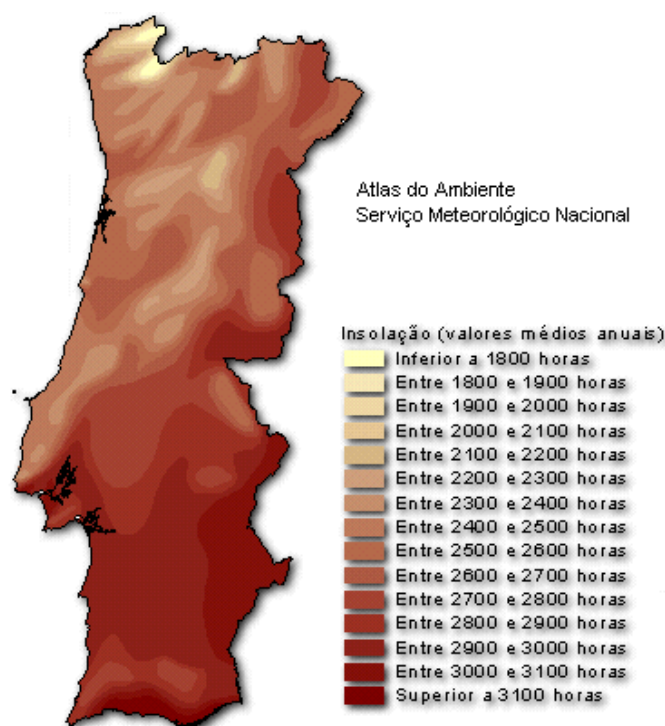


Figura 1. Distribuição do número médio anual de horas de insolação [17].

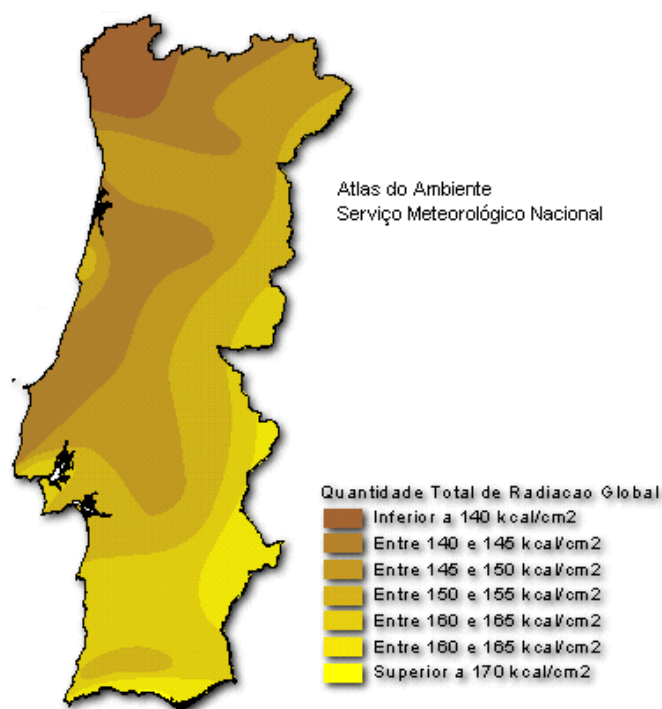


Figura 2. Distribuição da quantidade total de radiação global anual [17].

Devido à elevada disponibilidade desta fonte de radiação grátis e livre, torna-se extremamente atractiva a possibilidade de aplicação de POAs com base em radiação solar para o tratamento de efluentes com poluentes recalcitrantes em Portugal. Tal também é válido para outros países mediterrânicos (Espanha, Itália, Grécia) com disponibilidades de radiação solar semelhantes. Assim, têm sido desenvolvidos equipamentos adequados e os processos fotocatalíticos têm sido otimizados.

4.1. Reactores fotoquímicos solares

Os primeiros equipamentos utilizados para processos fotoquímicos solares foram desenvolvidos com base nos projectos dos colectores solares térmicos, que têm mais anos de existência e portanto cuja tecnologia já se encontrava relativamente madura [16]. Os primeiros reactores a serem adaptados para processos fotoquímicos foram os concentradores parabólicos-calha de linha focalizada (PTC – Parabolic-Trough Concentrators). Estes colectores são compostos por uma estrutura que suporta uma superfície parabólica concentradora reflectora. Esta estrutura tem um sistema de controlo que permite mover automaticamente a superfície de forma a que o plano da abertura do colector se mantenha perpendicular aos raios solares, permitindo a

concentração da radiação solar no tubo onde passa o fluido [15, 17]. A principal vantagem destes colectores é que fazem uso eficiente da radiação directa incidente, permitindo utilizar um tubo com uma área menor e reaproveitar a energia térmica resultante da concentração da radiação noutras aplicações [16]. No entanto, apresentam desvantagens, como um aquecimento exagerado da água/efluente, um elevado custo devido ao sistema automatizado de controlo e baixas eficiências ópticas e quânticas [15]. Para além disso, os PTC utilizam apenas a fracção directa da radiação, não conseguindo absorver a radiação difusa. Tal pode constituir um problema pois para os processos fotoquímicos apenas é utilizada uma pequena percentagem do espectro da luz solar (até 580 nm para foto-Fenton, e apenas UV para a fotocatalise heterogénea), e a radiação UV pode-se encontrar numa percentagem de 50% ou mais na forma difusa em dias muito húmidos ou parcialmente nublados [21].

Devido a estes aspectos negativos, foi testado outro tipo de reactores alternativos aos PTC, os colectores não-concentradores. Estes colectores são mais baratos que os colectores concentradores pois não têm a parte automática de controlo e movimento, sendo estáticos. A sua manutenção é também menos dispendiosa. Têm ainda como vantagens o facto de poderem utilizar tanto a radiação directa como difusa, e terem eficiências ópticas e quânticas mais elevadas [15, 17]. No entanto, a principal desvantagem dos colectores não concentradores é que é necessária uma maior área de colectores para satisfazer as necessidades de radiação duma mesma quantidade de água ou efluente, quando comparada com a dos PTC [16]. Outras desvantagens prendem-se com a dificuldade em garantir a estabilidade química da água/efluente. Nos reactores ao ar livre, pode ocorrer vaporização e contaminação dos reagentes, e nos reactores tubulares, é difícil garantir que os materiais constituintes do reactor são quimicamente inertes e resistentes à corrosão [15, 16]. A captação de energia solar é máxima para estes reactores quando a inclinação a que são posicionados coincide aproximadamente com a latitude do local [22].

Mais recentemente, outro tipo de reactores, os Colectores Parabólicos Compostos (CPCs) têm sido considerados como a melhor opção para a aplicação em processos fotoquímicos. Os CPCs são compostos por um reactor tubular que se encontra no vértice duma superfície reflectora constituída por duas parábolas truncadas [16]. Estes colectores combinam as vantagens dos colectores concentradores e não-concentradores, pois têm propriedades concentradoras da radiação derivadas da forma parabólica, e por outro lado são estacionários, permitindo assim a absorção da radiação difusa. Não têm o

custo do sistema de controlo automático dos concentradores e têm boas condições de resistência às condições atmosféricas (o fluido circula dentro de tubos), e também impedem a vaporização dos reagentes e o sobreaquecimento dos mesmos [15, 17].

A vantagem dos CPCs é que conseguem ter as vantagens dos reactores não concentradores e ao mesmo tempo concentrar a radiação de forma a iluminar o perímetro completo do tubo, em vez de apenas a frente deste. O factor de concentração de um CPC (C_{CPC} : razão entre a abertura, a , e o perímetro do tubo) é dado pela seguinte expressão (Eq. (24)) [15]:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin\theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (24)$$

Nas aplicações a processos fotoquímicos, o semi-ângulo de aceitação (θ_a) varia entre 60° e 90°. O caso especial ocorre quando $\theta_a = 90^\circ$, que corresponde a $C_{CPC} = 1$ (sistema não concentrador). Quando tal ocorre, toda a radiação UV que atinge a abertura parabólica do CPC, quer directa quer difusa, pode ser absorvida e dirigida para o tubo central [15].

Em termos de materiais que compõem o CPC, os espelhos têm que ser feitos de um material que seja bastante reflector na gama dos 300-400 nm (radiação UV). Assim sendo, a melhor opção é a utilização de espelhos revestidos com alumínio, visto que têm uma durabilidade aceitável ao ar livre e um custo razoável. Nesta categoria incluem-se as superfícies de alumínio anodizado electropolidas e filmes de plástico orgânicos com um revestimento de alumínio. Já os tubos devem ser cilíndricos e feitos de um material transmissível à radiação UV, resistentes à corrosão, inertes, e capazes de suportar temperaturas de Verão da ordem dos 70-80 °C. Materiais que cumprem estes requisitos incluem fluorpolímeros, polímeros acrílicos, e diferentes tipos de vidro. Destes, os primeiros não são muito resistentes à pressão causada pela circulação da água e o vidro *standard* absorve uma parte da radiação UV devido ao seu índice de ferro. Assim sendo, o material mais utilizado é o vidro de borossilicato com baixo conteúdo em ferro, que tem boas propriedades transmissoras no UV, interrompendo apenas abaixo de 285 nm [17, 22].

4.2. Aplicação aos efluentes da indústria corticeira

A aplicação de Processos de Oxidação Avançados ao tratamento de efluentes da indústria corticeira, nomeadamente os processos fotoquímicos solares, apresenta-se como uma solução interessante para a degradação ou mineralização do conteúdo em compostos recalcitrantes neles existente. A utilização da radiação solar faz sentido nesta indústria pois esta situa-se, na grande maioria, nos países mediterrânicos, que são também aqueles com maior insolação e quantidade de radiação anual, como é o caso de Portugal. Para além disso, a indústria abrange bastantes pequenas e médias empresas, que não têm tanta capacidade de investir em tecnologia. A aplicação de um processo fotoquímico solar de tratamento, tratando os efluentes de modo descontínuo, tal como estes são produzidos (descargas de efluentes apenas quando as águas de cozedura são rejeitadas), torna-se assim uma solução viável.

Silva et al. [1] estudaram diversos processos fotoquímicos aplicados ao efluente resultante da cozedura da cortiça utilizando lâmpadas UV-Vis como fonte de radiação. Verificaram que o processo de fotocatalise heterogénea com TiO_2 se revelou ineficiente, sendo que a diminuição no carbono orgânico total (COT) observada se deu principalmente devido à adsorção na superfície do catalisador. No entanto, o processo foto-Fenton mostrou-se muito promissor, obtendo-se melhores resultados que noutros processos com H_2O_2 (nomeadamente $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), conseguindo-se uma redução de 66% do COT em apenas 10 minutos de reacção. O seu desempenho é idêntico ao da reacção Fenton sem radiação, no entanto é mais rápido.

Mais recentemente, Vilar et al. [2] estudaram a potencialidade de aplicação dos processos fotoquímicos solares à escala piloto, tanto para o efluente da cozedura da cortiça como para o efluente resultante da lavagem das rolhas. O processo de fotocatalise heterogénea com TiO_2 foi testado apenas para o segundo efluente, visto que já tinha sido demonstrada a sua ineficiência no tratamento do primeiro. No entanto, também para o efluente da lavagem das rolhas o processo de fotocatalise heterogénea não demonstrou grande eficiência, produzindo como melhor resultado uma redução de COT de aproximadamente 40% após $278 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$.

Por outro lado, o processo foto-Fenton solar confirmou-se como muito eficiente para ambos os efluentes: no efluente de cozedura da cortiça, após cerca de $275 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ de radiação conseguiu-se uma mineralização de 96%; no efluente de lavagem das rolhas, após apenas $31,5 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ obteve-se uma mineralização de 94%. Foram ainda

determinados os pontos óptimos de biodegradabilidade para combinação com tratamento biológico posterior. No caso do efluente de cozedura da cortiça o ponto óptimo foi atingido após 114 kJ_{UV}/L de radiação e consumindo 151 mM de H₂O₂; para o efluente de lavagem das rolhas este ponto foi atingido após 15 kJ_{UV}/L e consumindo 33 mM de H₂O₂, utilizando em ambos os casos uma concentração de 20 mg Fe²⁺/L.

A utilização do processo foto-Fenton solar no tratamento dos efluentes da indústria corticeira apresenta ainda outras vantagens: a presença de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) em elevadas concentrações no efluente de lavagem das rolhas, a presença de ferro em baixas concentrações (2-4 mg/L) e a elevada temperatura (por vezes próxima de 100 °C) do efluente de cozedura da cortiça [2].

4.3. Optimização do processo foto-Fenton solar para tratamento dos efluentes da indústria corticeira

Para otimizar a aplicação do processo foto-Fenton solar ao tratamento dum determinado efluente, é necessário considerar uma variedade de parâmetros influenciadores do processo, entre os quais: pH, concentração de ferro (catalisador), concentração de H₂O₂, temperatura, tipo e potência da radiação, composição do efluente e salinidade [16]. Com base em diferentes estudos já efectuados (especificamente para os efluentes da cortiça, os apresentados por Vilar et al. [2]), alguns destes parâmetros já se consideram otimizados [20].

O pH considerado óptimo para aplicação de foto-Fenton é da ordem de 2,8, que se considera ser o ponto em que há um equilíbrio ideal entre o impedimento da precipitação do ferro e a manutenção em solução de complexos de ferro(III) hidroxilados ([Fe(OH)]²⁺), que absorvem melhor a radiação UV do que outros complexos de ferro(III). Ainda assim, há casos específicos em que um pH tão ácido não é necessário, por se conseguir manter o ferro dissolvido a pH mais elevado [16]. Tal não foi o caso nos ensaios efectuados para os efluentes da indústria corticeira, onde o pH foi mantido entre 2,6 e 2,9 [2].

Relativamente à concentração de ferro, a tendência observada, na maior parte dos estudos realizados (Fe²⁺ < 1 mM), é de um aumento da velocidade de reacção com o aumento da concentração do catalisador. No entanto, esta não é uma relação de proporcionalidade directa, sendo que para concentrações mais elevadas o benefício ganho na rapidez da reacção não é tão significativo. Isto acontece porque o ferro(III) e

seus complexos são os responsáveis pela absorção dos fotões, mas com concentrações demasiado elevadas de ferro, podem criar-se zonas sem iluminação dentro do reactor [16]. Malato et al. [22] consideram que a gama ideal de concentração de ferro encontra-se entre os 0,2 e 0,5 mM. Por exemplo, Zapata et al. [23] concluíram, num estudo realizado com pesticidas, que uma concentração de ferro de 55 mg/L não trazia nenhum benefício significativo comparativamente a uma concentração de 20 mg/L. No entanto, se existirem outras espécies absorventes de radiação em solução, especialmente em efluentes com cor, podem ser necessárias concentrações do catalisador mais altas (acima de 1 mM) para atingir as constantes cinéticas pretendidas [16].

A concentração de 20 mg/L de ferro foi estudada como ponto de partida para os ensaios anteriormente realizados aos efluentes da indústria corticeira, pois este é o valor limite que garante que à saída do tratamento biológico a concentração não excede 2 mg/L, dispensando assim a remoção de ferro a jusante do processo foto-Fenton solar ou do processo biológico. Ainda assim, já foi testada uma concentração de ferro de 80 mg/L, por Vilar et al., para verificar o efeito do aumento da concentração, e verificou-se que a reacção era mais rápida, necessitando de menos radiação. No entanto, a quantidade de H_2O_2 consumida para atingir uma determinada concentração de COT foi a mesma para ambas as concentrações de ferro (20 e 80 mg/L) [2].

A concentração de H_2O_2 óptima encontrar-se-á na gama entre 100 mg/L e 500 mg/L para o funcionamento óptimo do processo. Acima de 500 mg/L a presença de H_2O_2 pode inibir o processo por competir com os radicais hidroxilo como oxidante. Assim, tem-se por objectivo manter uma concentração próxima de 500 mg/L durante o processo, sendo adicionado H_2O_2 mediante uma monitorização do mesmo, para não permitir o seu desaparecimento de solução quando este é consumido [2].

Em relação à radiação, há que ter em consideração que no processo foto-Fenton uma alternância entre períodos de iluminação e períodos no escuro pode conduzir a melhores resultados relativamente ao que acontece apenas durante a exposição à radiação solar, uma vez que a reacção Fenton continua a ocorrer. A salinidade é um aspecto que apenas interfere no processo caso haja uma concentração muito elevada de cloretos e sulfatos [16].

5. Caso de estudo

Apesar do estudo realizado neste trabalho para o tratamento dos efluentes da indústria corticeira poder ser aplicado na maior parte das unidades industriais deste ramo, foram utilizadas amostras de uma unidade em concreto, a Jorge Pinto de Sá, Lda..

O processo industrial utilizado por esta empresa, a nível da cozedura da cortiça, consiste na fervura da cortiça em boas condições (sem mancha amarela, verde ou calços) numa caldeira com água limpa, a 100 °C e durante uma hora. A água da cozedura é renovada regularmente e a caldeira é sempre limpa quando se faz a substituição da água. Em média, de cada vez que a água é renovada, a caldeira é carregada 15 vezes com cortiça para cozer, antes da água ser rejeitada.

A nível da lavagem/desinfecção das rolhas, o processo utilizado consiste nas seguintes etapas (peneiro para 50 mil rolhas):

1. Depoeiramento das rolhas com calor;
2. Injecção de H₂O₂ (oxidante) (8 L) e NH₄OH (catalisador) (1,6 L);
3. Reacção;
4. Adição de 200 L de água;
5. Rotação;
6. Despejar/centrifugar;
7. Rotação e adição de bissulfato de sódio 1% (neutralizador) (200 L);
8. Despejar/centrifugar;
9. Secagem.

O caudal médio produzido por esta indústria é de 15 a 20 m³/semana de efluente da cozedura da cortiça e cerca de 8 m³/dia de água da lavagem das rolhas.

A ETAR industrial que trata estes efluentes na actualidade tem dois processos diferentes em funcionamento para o tratamento de cada um deles:

- Efluente da cozedura da cortiça – é tratado por ultrafiltração em membranas, após uma sedimentação e pré-filtração;
- Efluente da lavagem das rolhas – é tratado por neutralização, coagulação/floculação e sedimentação.

As lamas produzidas nestes dois processos (retidas na membrana ou decantadas) são tratadas num filtro de prensas, onde são desidratadas. De seguida são encaminhadas para aterro.

6. Execução experimental

Neste capítulo é feita uma descrição do equipamento utilizado (instalação piloto com CPCs), dos métodos analíticos adoptados para a determinação laboratorial de diferentes parâmetros, do método utilizado na avaliação da biodegradabilidade e do procedimento experimental.

6.1. Descrição do equipamento

Os ensaios foram realizados numa instalação piloto com CPCs, apresentada na Figura 3. Esta instalação piloto encontra-se na cobertura do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). A instalação tem uma área de irradiação de $0,91 \text{ m}^2$, um reservatório de 20 L, uma bomba de recirculação de 20 L/min e 4 tubos de circulação em vidro borossilicato, conectados por junções de plástico.



Figura 3. Instalação piloto com CPC instalada na cobertura do DEQ, FEUP.

A instalação é operada em modo “batch” (descontínuo) e encontra-se inclinada a 41° , que é a latitude local. A intensidade da radiação UV solar é medida utilizando um radiómetro UV global (ACADUS 85-PLS), montado no mesmo ângulo. O radiómetro fornece dados em termos da radiação UV incidente por unidade de área (W_{UV}/m^2), de

forma instantânea. Para calcular a quantidade de radiação UV recebida num determinado intervalo de tempo, utiliza-se a seguinte equação (Eq. (25)) [2]:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (25)$$

Em que $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$, ou seja, é o intervalo de tempo durante o qual a radiação é medida (sendo que t_n é o instante correspondente à amostra que foi recolhida), V_t é o volume total do reactor, A_r é a área iluminada do colector, e $\overline{UV}_{G,n}$ é a radiação UV solar média medida durante o período Δt_n .

6.2. Métodos analíticos

Nesta secção apresentam-se os métodos analíticos utilizados na determinação dos vários parâmetros físico-químicos.

6.2.1. pH e Temperatura

Para a caracterização das amostras, estes dois parâmetros foram medidos utilizando um medidor de pH de bancada modelo HANNA HI4522 e um medidor de pH portátil modelo HANNA HI8424. Este último foi também usado para a medição destes parâmetros no decorrer dos ensaios.

6.2.2. Ferro dissolvido

A concentração de ferro dissolvido foi determinada através do método colorimétrico com 1,10-fenantrolina (ISO 6332). Este método baseia-se na complexação do ião Fe^{2+} com este composto, originando um complexo colorido que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) é realizada uma redução do ião Fe^{3+} a Fe^{2+} através da adição de ácido ascórbico.

No caso de amostras com cor foi realizada uma leitura prévia da absorvância da amostra em “branco” a 510 nm, ou seja, sem a adição de 1,10-fenantrolina. O espectrofotómetro utilizado para esta determinação foi o espectrofotómetro UV/Vis Unicam Helios α .

Para a determinação deste parâmetro as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2 μm .

6.2.3. Peróxido de hidrogénio (H₂O₂)

A determinação da concentração de peróxido de hidrogénio foi realizada através do método do metavanadato de amónio. Este método baseia-se na formação de um catião de cor vermelho-alaranjada quando o peróxido de hidrogénio reage com o metavanadato [24]. O conteúdo em H₂O₂ é, assim, quantificado com base na absorvância detectada por espectrofotometria a 450 nm (espectrofotómetro UV/Vis Unicam Helios α). Para a determinação deste parâmetro as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2 μ m.

6.2.4. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação do COD foi feita através de análise no aparelho Shimadzu TOC-V_{SCN} (modelo 5000A), após filtração da amostra com um filtro de nylon 0,2 μ m.

6.2.5. Concentração de polifenóis

A concentração de polifenóis foi determinada em termos de mg/L de ácido cafeico, por medição da absorvância a 765 nm após a adição do reagente de Folin-Ciocalteu (que faz uma redução do conteúdo fenólico existente na amostra). O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro UV/Vis Unicam Helios α e as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2 μ m, com excepção das análises feitas para caracterização.

6.2.6. Conteúdo em compostos aromáticos

O conteúdo em compostos aromáticos foi avaliado indirectamente através da medição da absorvância da amostra a 254 nm, após filtração em filtro de nylon 0,2 μ m e diluição na razão 1:25. Na caracterização das amostras, foi ainda avaliado todo o espectro de absorvância da amostra na gama entre 200 e 700 nm. Estas determinações foram feitas através do espectrofotómetro UV/Vis Unicam Helios α .

6.2.7. Carência Química de Oxigénio (CQO)

A CQO foi determinada com *kits* Merck Spectroquant (Ref. 1.14541.0001) pelo método do refluxo fechado.

6.2.8. Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)

A CBO₅ foi determinada pelo método manométrico (Oxitop), de acordo com a metodologia estabelecida no Standard Methods [25]. Para tal, foi corrigido o pH das amostras para o valor neutro (6-7) e estas foram colocadas dentro de frascos Oxitop, com o volume correspondente à gama de determinação desejada. De seguida, foi introduzido um inóculo de 0,5 mL em cada frasco, proveniente de um reactor biológico. As amostras foram então incubadas a 20 °C durante 5 dias, após os quais foi registado o consumo de oxigénio observado.

6.2.9. Sulfatos, nitritos, nitratos, cloretos, fosfatos, fluoretos

O conteúdo em compostos iónicos foi determinado por cromatografia iónica utilizando o equipamento Dionex DX-120 Ion Chromatograph. A coluna de aniões é a AS9-HC com 4x250 mm e a de catiões CS12A, também com 4x250 mm. O programa para a determinação dos aniões consiste numa análise com a duração de 20 minutos com 9 mM Na₂CO₃ a um caudal de 1,0 mL/min.

6.2.10. Ferro total

A determinação de ferro total foi feita por espectroscopia de absorção atómica de chama (ar/acetileno), após digestão da amostra por reacção com ácido nítrico (HNO₃) em fervura e posterior filtração em filtros de nitrato de celulose. O ferro foi lido ao comprimento de 248,3 nm.

6.2.11. Azoto amoniacal

O azoto amoniacal foi determinado por colorimetria, a partir de *kits* Merck Spectroquant (Ref. 1.00683.0001).

6.2.12. Azoto total

A determinação do azoto total foi realizada pelo método da brucina da ASTM [26], após digestão por persulfato conforme definida no Standard Methods [25]. A digestão foi realizada com reagente próprio, em autoclave, a 110 °C durante 55 minutos. Posteriormente, foi desenvolvida a cor através da adição de brucina e ácido sulfúrico (H₂SO₄). O conteúdo em azoto (por conversão em nitratos) foi então determinado com

base na leitura da absorvância a 410 nm, sendo que o equipamento utilizado para o efeito foi o espectrofotómetro PYE UNICAM PU 8600 UV/Vis (Philips).

No entanto, devido à interferência da cor da amostra com este método, foi também determinado o azoto solúvel (por leitura directa da amostra após filtração) e total (após a digestão por persulfato) utilizando o aparelho Shimadzu TOC-V_{SCN}.

6.2.13. Fósforo total

O fósforo total foi determinado pelo método do ácido ascórbico, após digestão por persulfato, conforme a metodologia definida no Standard Methods [25]. Esta digestão consiste na reacção da amostra com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peroxidissulfato de amónio em fervura. Depois da digestão, o pH é corrigido e a cor é desenvolvida com um reagente combinado baseado em ácido ascórbico (e composto também por H₂SO₄, tartarato de antimónio e potássio e molibdato de amónio). A cor azulada que se desenvolve na presença de fosfatos é medida através da absorvância a 880 nm (espectrofotómetro PYE UNICAM PU 8600 UV/Vis (Philips)), a partir da qual se pôde determinar o conteúdo em fósforo total.

6.2.14. Sólidos

A determinação do conteúdo em sólidos (sólidos dissolvidos totais, sólidos suspensos totais) foi realizada de acordo com os métodos definidos no Standard Methods [25].

Os sólidos suspensos totais foram determinados por filtração por vácuo dum determinado volume de amostra com filtros de fibra de vidro (0,47 µm). Estes filtros foram levados à estufa, a 105 °C, durante cerca de um dia, e pesados depois de arrefecidos.

Os sólidos totais foram determinados por evaporação de um determinado volume de amostra em cápsulas em banho-maria. Após um curto período de tempo na estufa, a 105 °C, as cápsulas foram pesadas.

Para determinação dos sólidos voláteis respectivos, quer os filtros quer as cápsulas foram levadas à mufla, a 550 °C, durante 2 horas, sendo posteriormente pesados. Os sólidos dissolvidos correspondem à subtracção dos sólidos suspensos aos sólidos totais.

6.2.15. Condutividade

A condutividade foi determinada pelo aparelho de bancada HANNA HI4522 e pelo condutivímetro modelo LF538 WTW, para caracterização das amostras.

6.2.16. Oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido foi determinado utilizando a sonda de medição modelo CRISON OXI45, para caracterização das amostras.

6.2.17. Turvação

A turvação foi medida no turbidímetro Merck Turbiquant 3000 IR.

6.3. Avaliação da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade foi feita a partir da realização de um teste de Zahn-Wellens, método que foi adoptado pela OCDE em 1992 (OCDE-302B [27]) para a determinação da biodegradabilidade.

O princípio do teste consiste no contacto de 240 mL de amostra, com nutrientes minerais (KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , NH_4Cl , CaCl_2 , MgSO_4 e FeCl_3), com uma quantidade de lamas activadas (previamente centrifugadas) proporcional ao COD da amostra. O teste ocorre em meio aquoso durante 28 dias, e as lamas são agitadas e arejadas durante o processo, a 20-23 °C no escuro. As lamas activadas foram obtidas a partir da ETAR do Freixo (Porto). Foram realizadas, em paralelo, amostras de referência e um “branco”, com glucose e água destilada, respectivamente. O processo de biodegradação foi monitorizado ao longo dos 28 dias através da determinação do COD a diferentes etapas do processo, para avaliar a degradação dos compostos presentes na amostra. A percentagem de biodegradação em cada um destes pontos foi determinada a partir da Eq. (26):

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (26)$$

C_A e C_{BA} correspondem ao COD (mg/L) na amostra e no branco, medido 3 horas após o início da experiência; C_t e C_B correspondem ao COD (mg/L) na amostra e no branco

medido no tempo t . Quando a percentagem de biodegradabilidade (D_t) atinge os 70%, a amostra é considerada biodegradável.

6.4. Procedimento experimental

O procedimento experimental seguiu três grandes etapas: a caracterização completa dos efluentes, a determinação da concentração óptima de ferro e a determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade.

6.4.1. Caracterização completa dos efluentes

Para uma caracterização completa dos efluentes, prévia aos ensaios de foto-Fenton e biodegradabilidade, foram analisados vários parâmetros, de acordo com os métodos analíticos referidos anteriormente:

- pH
- Temperatura
- Condutividade
- Oxigénio Dissolvido
- Turvação
- Carbono Orgânico Dissolvido (COD)
- Polifenóis
- Aromáticos (absorvância 254 nm)
- Concentração de H_2O_2
- CQO
- CBO_5
- Azoto solúvel
- Azoto amoniacal
- Azoto total
- Fósforo total
- Sulfatos, cloretos, fosfatos, nitritos, nitratos e fluoretos (cromatografia iónica)
- Ferro total
- Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)
- Sólidos dissolvidos totais (SDT) e voláteis (SDV)

Foi ainda determinado o espectro de absorvância na gama entre 200 e 700 nm para ambas as amostras.

Para a água de cozedura, a concentração de H_2O_2 não foi medida pois não havia qualquer peróxido de hidrogénio em solução. Todos os restantes parâmetros foram analisados directamente ou mediante diluições que permitissem respeitar as gamas de análise dos aparelhos e métodos utilizados.

Para a água de lavagem, a concentração de H_2O_2 foi avaliada pois esperava-se um valor significativo, devido à utilização deste reagente no processo industrial de lavagem das rolhas que dá origem a este efluente. Na determinação de outros parâmetros, teve que ter sida em conta a presença deste reagente e as suas possíveis interferências no método, devido ao seu poder oxidante e inibidor do crescimento de microorganismos. Assim, para a determinação de polifenóis, CQO, CBO_5 , azoto total e fósforo total, foi necessária uma eliminação prévia do conteúdo em H_2O_2 presente na amostra. Para tal, foi utilizado o método da catalase, que se baseia na decomposição do peróxido de hidrogénio pela catalase de fígado de bovino.

Este método foi seguido preparando-se uma solução 0,1 g/L de catalase de fígado de bovino (2500 U/mg), que foi adicionada à amostra após a sua neutralização a pH 6-7. Esta solução foi adicionada numa proporção de 35 mL catalase/200 mL de amostra, que foi calculada como sendo a proporção mais adequada considerando o conteúdo de H_2O_2 previamente medido. Posteriormente, foi feita uma verificação da concentração de H_2O_2 presente após a adição de catalase e verificou-se que o peróxido tinha sido removido por este método.

Na determinação da CQO e CBO_5 , teve de ser considerado o conteúdo carbonáceo da catalase que foi adicionada à solução. Assim, paralelamente aos ensaios realizados para a amostra, foi determinada a CQO da solução de catalase 0,1 g/L na diluição 35:235, de forma a poder corrigir os valores da CQO e CBO_5 obtidos para a amostra (considerou-se que a catalase é biodegradável e portanto $CQO \approx CBO_u$).

6.4.2. Determinação da concentração óptima de ferro

Para a determinação da concentração óptima de ferro, foram feitos vários ensaios, com diferentes concentrações deste reagente. Estes ensaios foram realizados em Março de 2010. Foram testadas as concentrações de 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L e 80 mg/L de ferro. Os ensaios seguiram, em geral, as seguintes etapas:

1. Foi colocada uma amostra de 15 L de água da cozedura da cortiça no reactor. Colocou-se a bomba de recirculação em funcionamento e aguardou-se algum tempo até que o efluente se encontrasse bem homogeneizado. Retirou-se uma amostra, registou-se o pH e a temperatura e analisou-se o COD, o conteúdo em compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) e o conteúdo em polifenóis.
2. Retirou-se uma amostra da água de lavagem a utilizar (foram utilizadas amostras frescas para cada experiência, para minimizar o decaimento do peróxido de hidrogénio), e analisou-se o COD e a concentração de H_2O_2 .
3. Adicionou-se um determinado volume de água de lavagem, para fornecer H_2O_2 à solução. Na primeira experiência (20 mg Fe^{2+}/L), foi adicionado apenas o volume de água de lavagem necessária para obter uma concentração de H_2O_2 de 500 mg/L, e o pH foi ajustado adicionando 1 mL de H_2SO_4 96%. Nas restantes experiências, adicionou-se um volume de água de lavagem que permitisse atingir o pH dentro da gama óptima (2,6 a 2,8), visto que a água de lavagem era mais ácida que a água da cozedura. Deixou-se homogeneizar e retirou-se mais uma amostra, para a qual se registou o pH e a temperatura e se analisou o COD, conteúdo em compostos aromáticos, e a concentração de H_2O_2 .
4. Introduziu-se uma massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a concentração de Fe^{2+} pretendida em solução e o volume inicial presente no reactor (água de cozedura + água de lavagem). Deixou-se homogeneizar, e iniciou-se a reacção.
5. Retiraram-se amostras regulares, de acordo com a velocidade da reacção, de forma a monitorizar a cinética do processo. Para cada amostra, foi registado o pH e a temperatura, e foi analisado o COD, conteúdo em compostos aromáticos, concentração de H_2O_2 e concentração de ferro.
6. Ao longo da reacção, quando foi identificada uma baixa concentração de H_2O_2 em solução, foi adicionada mais água de lavagem, de forma a manter uma concentração de H_2O_2 perto do valor óptimo (500 mg/L). Sempre que foi adicionada água de lavagem, foi também adicionado mais ferro, a partir duma solução concentrada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+} 1 g/L para o primeiro ensaio, 5 g/L para o segundo e terceiro ensaios, e 10 g/L para o último ensaio), de forma a compensar o aumento de volume registado. Da mesma forma, sempre que foi identificado um abaixamento do pH para lá do valor óptimo, este foi corrigido através da adição de NaOH 4 M.

7. A reacção deu-se por terminada sempre que se registou uma diminuição do COD abaixo de 100 mg/L ou quando se esgotou a amostra de água de lavagem (tentou-se não usar muito mais que 15 L desta água).

6.4.3. Determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade

Para a determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade, foi realizado um novo ensaio foto-Fenton com a concentração óptima de ferro escolhida a partir do procedimento descrito no ponto anterior. Para ser possível realizar os testes de biodegradabilidade e análises mais extensivas de caracterização das diferentes etapas do tratamento, as amostras recolhidas neste ensaio tiveram um volume de 0,5 L. Seguiram-se as seguintes etapas na reprodução do ensaio:

1. Foi colocada uma amostra de 20 L de água da cozedura da cortiça no reactor. Colocou-se a bomba de recirculação em funcionamento e aguardou-se algum tempo até que o efluente se encontrasse bem homogeneizado. Retirou-se uma amostra.
2. Retirou-se uma amostra da água de lavagem a utilizar e analisou-se o COD e a concentração de H_2O_2 .
3. Adicionou-se um volume de água de lavagem que permitisse atingir o pH da gama óptima para foto-Fenton (entre 2,6 a 2,8). Deixou-se homogeneizar e introduziu-se uma massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de acordo com a concentração de Fe^{2+} pretendida em solução e o volume existente no reactor (água de cozedura + água de lavagem). Deixou-se recircular e homogeneizar. A partir deste momento, iniciou-se a reacção e o peróxido de hidrogénio introduzido a partir da água de lavagem foi consumido. Quando se verificou que já não existia mais peróxido em solução, foi retirada uma amostra.
4. Foi adicionado à solução um pequeno volume de água da lavagem das rolhas, de forma a fornecer o H_2O_2 necessário à progressão da reacção até ao próximo ponto desejado, reproduzindo a reacção de forma idêntica ao ensaio cinético. Após o peróxido ter sido totalmente consumido, foi retirada uma nova amostra e adicionado novo volume de água de lavagem. Este processo de “adição – consumo total – amostragem – adição” é importante no sentido de impedir a reacção Fenton no escuro após recolha das amostras, causando interferências. Sempre que foi adicionada água de lavagem, foi corrigida a concentração de

ferro com solução concentrada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 g Fe^{2+}/L) e o pH com NaOH 4 M.

5. Deu-se o ensaio foto-Fenton por terminado assim que se atingiu uma redução de COD correspondente ao último ponto do ensaio cinético, tendo-se portanto reproduzido a mineralização anteriormente registada.

Com as amostras recolhidas neste ensaio, foi realizado um teste de Zahn-Wellens, de acordo com a metodologia anteriormente descrita. Antes da realização deste teste as amostras foram neutralizadas e foi-lhes adicionado um volume muito pequeno de catalase (0,5 mL de 0,1 g/L de catalase de fígado de bovino, 2500 U/mg), de modo a garantir que nenhum H_2O_2 permanecesse em solução. Para além do teste de avaliação da biodegradabilidade, foram também analisados outros parâmetros para caracterização das diferentes etapas do tratamento, nomeadamente:

- pH
- Temperatura
- Turvação
- COD
- Polifenóis
- Aromáticos (absorvância 254 nm)
- CQO
- CBO_5
- Ferro dissolvido
- Azoto amoniacal
- Azoto total
- Fósforo total
- Cloretos, nitratos, sulfatos

7. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e a respectiva discussão, de acordo com as três etapas seguidas no procedimento: caracterização completa dos efluentes, determinação da concentração óptima de ferro e determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade.

7.1. Caracterização completa dos efluentes

Os resultados obtidos para a caracterização das amostras iniciais da água da cozedura da cortiça e da água da lavagem das rolhas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de caracterização das amostras das águas residuais estudadas.

	Água de cozedura	Água de lavagem
pH (escala de Sørensen)	4,97	2,29
Temperatura (°C)	16,0	20,9
Condutividade (mS/cm)	1,2	9,1
Oxigénio Dissolvido (mg O ₂ /L)	3,2	11,3
Turvação (NTU)	83,9	413,8
COD (mg/L)	891,5	253,9
Polifenóis (mg/L ácido cafeico)	399,0	34,1
Aromáticos (Absorvância 254 nm)	1,2	0,2
H ₂ O ₂ (g/L)	0	4,27
CQO (mg O ₂ /L)	2403	895
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	456	162
CBO ₅ /CQO	0,19	0,18
Ferro total (mg/L)	0,86	0,35
Azoto solúvel (mg N/L)	26,5	156,9
Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ /L)	13,5	5,6
Azoto total (mg N/L)	58,2	212,8
Fósforo total (mg P/L)	19,9	0,89
Cloretos (mg Cl/L)	171,8	63,3
Nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	8,9	8,6
Nitritos (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,67	0,12
Fosfatos (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	16,8	0,9
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	28,5	3322,7
Fluoretos (mg F/L)	1,7	4,2
SST (mg/L)	126	278
SSV (mg/L)	102	245
SDT (g/L)	2,5	4,8
SDV (g/L)	1,7	2,1

A água de cozedura da cortiça analisada apresenta, tal como esperado, uma cor castanho escura e revela uma elevada carga orgânica (COD = 891,5 mg/L e CQO = 2403 mg O₂/L), sendo rica em polifenóis (399,0 mg/L ácido cafeico). O seu pH é ligeiramente ácido (≈ 5) e os aniões presentes numa concentração mais significativa são os cloretos. Por outro lado, a água de lavagem das rolhas apresenta uma cor amarela/alaranjada e uma carga orgânica ligeiramente mais baixa (COD = 253,9 mg/L e CQO = 895 mg O₂/L), bem como uma concentração mais baixa de polifenóis (34,1 mg/L ácido cafeico). É de salientar que a matéria orgânica presente em ambos os efluentes é de difícil biodegradação e pode ser considerada recalcitrante, se forem observados os valores do rácio CBO₅/CQO ($\approx 0,2$). Assim, confirma-se que a utilização de um Processo de Oxidação Avançado seria adequada no tratamento destas águas.

Foi determinado o espectro de absorvância das duas águas estudadas, que permite avaliar a presença de compostos orgânicos que dão cor à água e que absorvem a determinados comprimentos de onda da radiação UV-Visível. O resultado é apresentado na Figura 4.

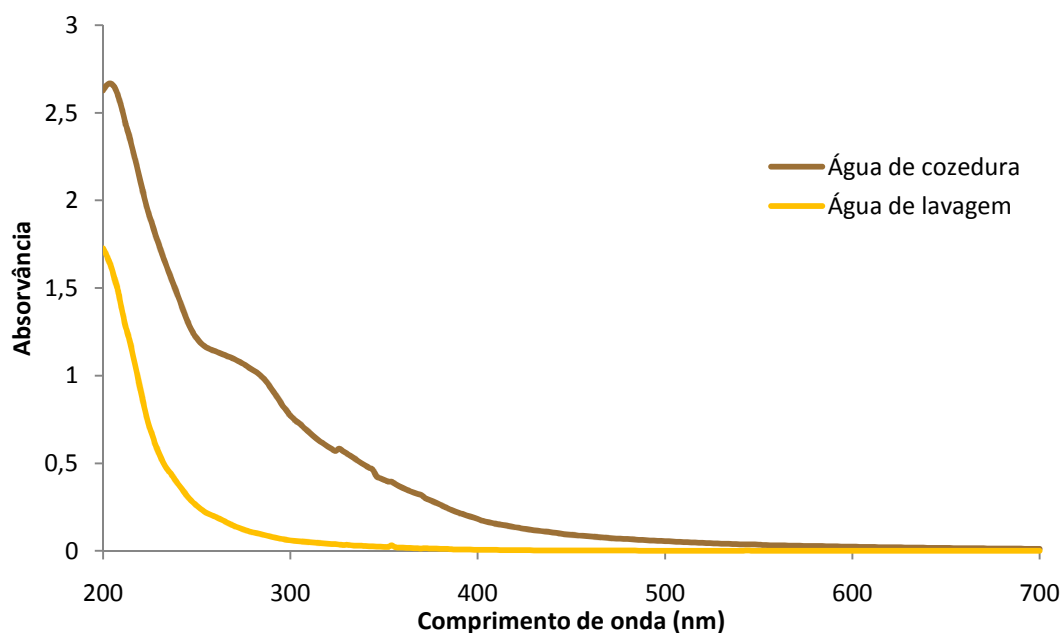


Figura 4. Espectro de absorvância (200 a 700 nm) das duas águas residuais estudadas.

A água de lavagem das rolhas apresenta duas características que a tornam interessante para ser utilizada como fonte de H₂O₂, ou seja, como reagente, no tratamento foto-Fenton: o seu pH ácido, inferior ao da gama óptima para este processo, permitindo a acidificação da água de cozedura apenas pela adição simples de água de lavagem (dispensando o uso de H₂SO₄ em acidificação), e o seu elevado conteúdo em H₂O₂ (4,27

g/L). Com esta concentração, consegue-se manter uma concentração de peróxido em solução durante o tratamento foto-Fenton entre 100 e 500 mg/L através da adição de pequenos volumes de água da lavagem das rolhas (entre 1,5 e 3 L para 15 L de efluente da cozedura da cortiça).

Este efluente resultante da lavagem das rolhas apresenta ainda elevada concentração de sulfatos, que pode ser explicada pelo uso de bissulfato de sódio no processo de desinfecção das rolhas da unidade fabril da qual foram recolhidas as amostras.

Ambos os efluentes apresentam ainda uma quantidade residual de ferro (< 1 mg/L) e uma concentração significativa de sólidos suspensos e dissolvidos, mais elevada para a água da lavagem das rolhas, o que contribui também para um maior valor de turvação.

7.2. Determinação da concentração óptima de ferro

Tal como já foi referido, foram testadas quatro concentrações de ferro para o tratamento da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar, utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H_2O_2 : 20, 40, 60 e 80 mg/L. Os parâmetros monitorizados nestes estudos cinéticos foram o pH e temperatura, COD, a concentração de ferro, o conteúdo em aromáticos (absorvância 254 nm) e o H_2O_2 consumido. Os resultados para as quatro experiências são apresentados nas Figuras 5-8.

Pode-se observar que o perfil de degradação de COD vai-se alterando com o aumento da concentração de ferro, aproximando-se de uma correlação linear com a quantidade de energia Q_{UV} . Todas as experiências iniciam-se com uma quebra acentuada do COD, devido à acidificação provocada pela adição da água de lavagem das rolhas à água de cozedura da cortiça inicialmente presente no reactor. Os compostos orgânicos mais simples foram mineralizados e produziu-se também alguma espuma, a qual retém alguma matéria orgânica que é posteriormente re-dissolvida quando a espuma desaparece.

Na Figura 5, pode-se observar que, para a experiência realizada com 20 mg Fe^{2+} /L, ocorreu, posteriormente a essa primeira quebra acentuada, um período de indução, durante o qual o COD manteve-se constante e por vezes até aumentou ligeiramente. Prevê-se, portanto, que durante este período (≈ 27 kJ_{UV}/L) tenha ocorrido uma decomposição dos compostos orgânicos mais complexos em intermediários mais simples, provocada pelo ataque dos radicais hidroxilo. Por outro lado, os ligeiros

aumentos no COD podem ser explicados pela dissolução dos compostos orgânicos anteriormente retidos na espuma, que ao fim desta fase já tinha desaparecido.

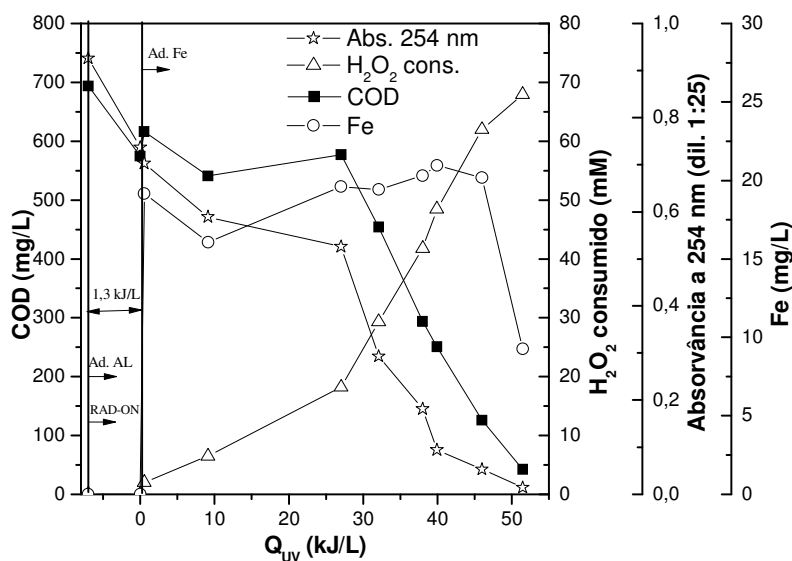


Figura 5. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H₂O₂ – 20 mg Fe²⁺/L: COD, H₂O₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.

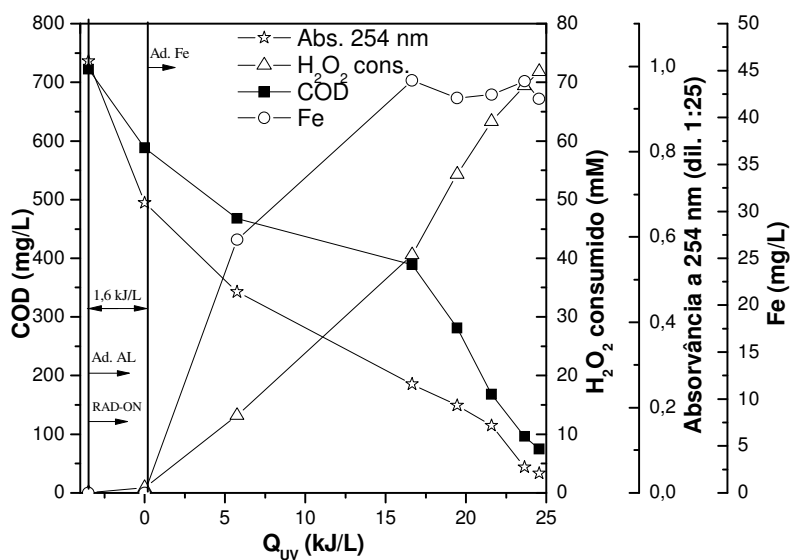


Figura 6. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H₂O₂ – 40 mg Fe²⁺/L: COD, H₂O₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.

Pela Figura 6 verifica-se que, para a concentração de 40 mg Fe²⁺/L, este período de indução é mais curto (16,6 kJ_{UV}/L), e ocorre uma ligeira diminuição do COD. Para as concentrações mais altas de ferro (Figuras 7 e 8) este período já é praticamente inexistente, observando-se apenas que a progressão entre os dois primeiros pontos da reacção é ligeiramente mais lenta que a restante.

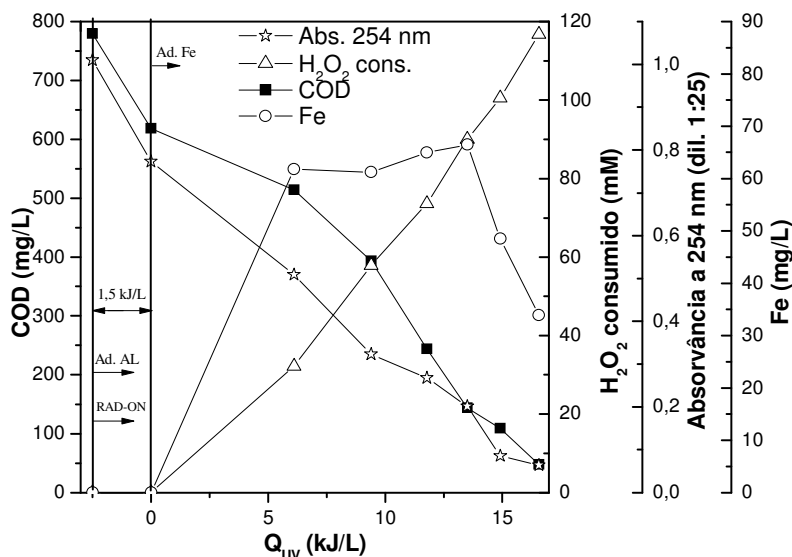


Figura 7. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rochas como fonte de H₂O₂ – 60 mg Fe²⁺/L: COD, H₂O₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.

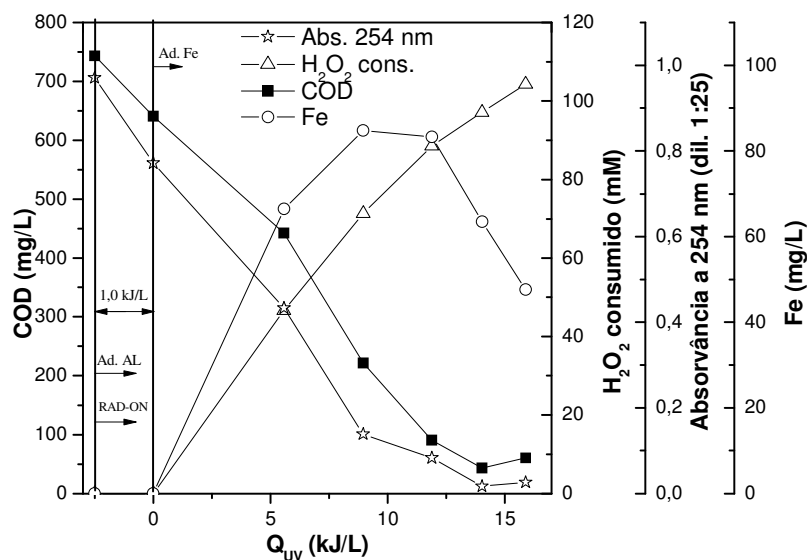


Figura 8. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rochas como fonte de H₂O₂ – 80 mg Fe²⁺/L: COD, H₂O₂ consumido, absorvância a 254 nm e concentração de ferro.

Após este período de indução, variável com a concentração de catalisador, ocorre uma terceira fase de reacção que é caracterizada por uma cinética de ordem zero. As constantes cinéticas (k) calculadas por regressão linear foram de 22,3 mg/kJ_{UV}, 41,0 mg/kJ_{UV}, 46,8 mg/kJ_{UV} e 47,8 mg/kJ_{UV}, para os ensaios com 20, 40, 60 e 80 mg Fe²⁺/L, respectivamente. Estas constantes cinéticas são coerentes com os resultados publicados por Vilar et al. [2] para o tratamento foto-Fenton solar das águas da cozedura da cortiça, nos quais uma constante cinética de 20,3 mg/kJ_{UV} para 20 mg Fe²⁺/L foi observada. No entanto, para a concentração de 80 mg Fe²⁺/L, esse estudo registou uma constante cinética de 90,0 mg/kJ_{UV}, o que corresponde quase ao dobro da constante cinética observada neste trabalho para a mesma concentração de catalisador. A cinética mais lenta neste ensaio poderá ser explicada pela adição de matéria orgânica recalcitrante ao longo do ensaio juntamente com a água de lavagem das rolhas, sempre que o reagente (H₂O₂) é fornecido à solução.

Foi atingida uma mineralização de 91% em todos os ensaios, excepto para a concentração de ferro de 40 mg Fe²⁺/L, em cujo ensaio apenas se obteve uma mineralização de 83%. Nestes cálculos de mineralização engloba-se tanto a matéria orgânica presente na água de cozedura da cortiça como a matéria orgânica presente na água da lavagem das rolhas.

A evolução do conteúdo em compostos aromáticos, avaliado indirectamente pela absorvância a 254 nm, apresenta, em todos os ensaios, um perfil semelhante à degradação do COD, o que sugere que os compostos aromáticos são facilmente mineralizados ao longo do processo. A concentração de ferro manteve-se relativamente constante ao longo dos ensaios, especialmente na fase de decaimento, observando-se um ligeiro decréscimo no final da reacção. Este decréscimo deve-se, possivelmente, à complexação do ferro com produtos de reacção intermediários presentes em solução nesta fase do processo, nomeadamente ácidos carboxílicos de cadeia curta [2].

Relativamente ao consumo de peróxido de hidrogénio, este também segue uma cinética de ordem zero, após um período de indução de consumo mais lento que é observável para as concentrações de ferro mais baixas. As constantes cinéticas do consumo de H₂O₂ ($k_{H_2O_2}$) calculadas por regressão linear foram de 2,3 mmol/kJ_{UV}, 3,9 mmol/kJ_{UV}, 8,0 mmol/kJ_{UV} e 7,5 mmol/kJ_{UV}, para os ensaios com 20, 40, 60 e 80 mg Fe²⁺/L, respectivamente.

Os dados apresentados nestes gráficos podem ser ainda consultados em anexo (Tabelas I a IV), podendo-se ainda salientar que se conseguiu, em geral, manter o pH na gama desejada (entre 2,6 e 3,0) e que a temperatura variou entre os 10-15 °C no início dos dias de tratamento e os 30-40 °C nas horas de maior insolação.

De seguida apresentam-se algumas figuras que ilustram a evolução do aspecto do efluente durante o tratamento. Na Figura 9, o esquema acompanha as várias etapas do aspecto do efluente no reactor: no início do tratamento, pode-se observar a água da cozedura da cortiça, de cor escura, nos tubos, bem como a espuma que acompanha a fase de acidificação; de seguida, com a dissolução da espuma, a diluição provocada pelas adições sucessivas da água da lavagem das rolhas, e a reacção foto-Fenton, o efluente vai progressivamente mudando de cor, passando primeiro para um castanho cada vez mais claro e terminando numa cor bege.

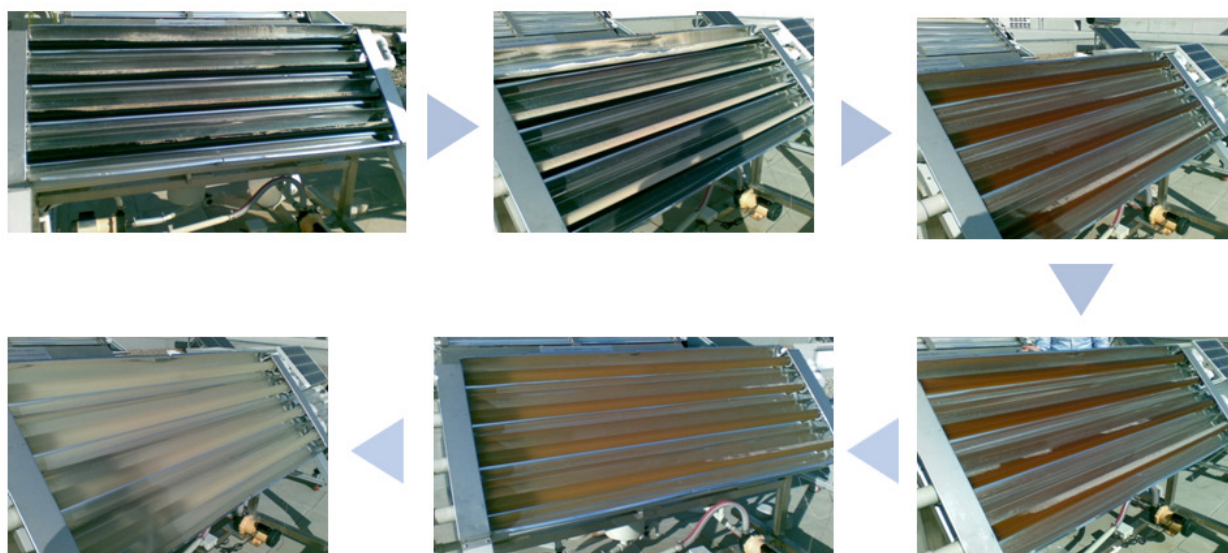


Figura 9. Evolução do aspecto do efluente no reactor, ao longo do tratamento foto-Fenton solar.

Pode-se ver, pela Figura 10, esta evolução de forma mais marcada nos tubos de amostragem. Verifica-se que no final do tratamento a cor já é praticamente inexistente, sendo principalmente provocada por sólidos que depositam ao fim de algum tempo no tubo.

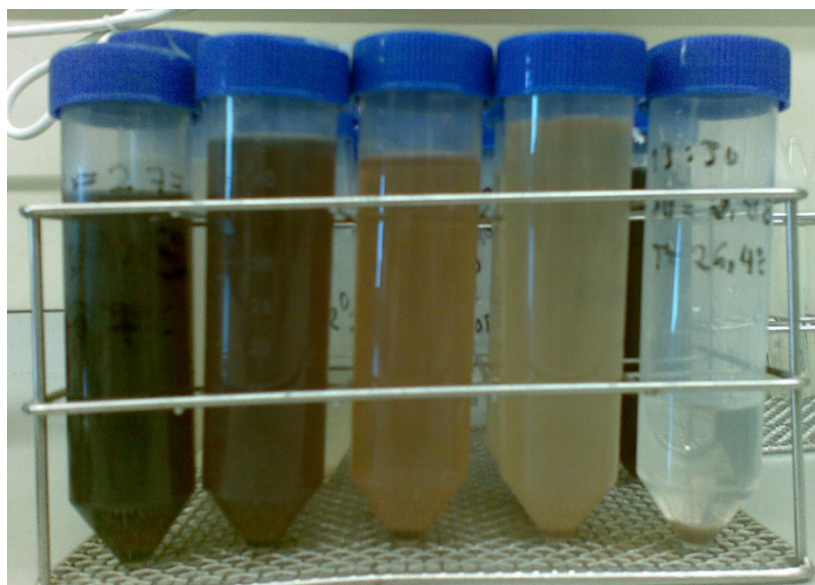


Figura 10. Evolução do aspecto do efluente ao longo do tratamento foto-Fenton solar: tubos de amostragem.

Na Figura 11 comparam-se os resultados dos quatro ensaios cinéticos a diferentes concentrações de ferro.

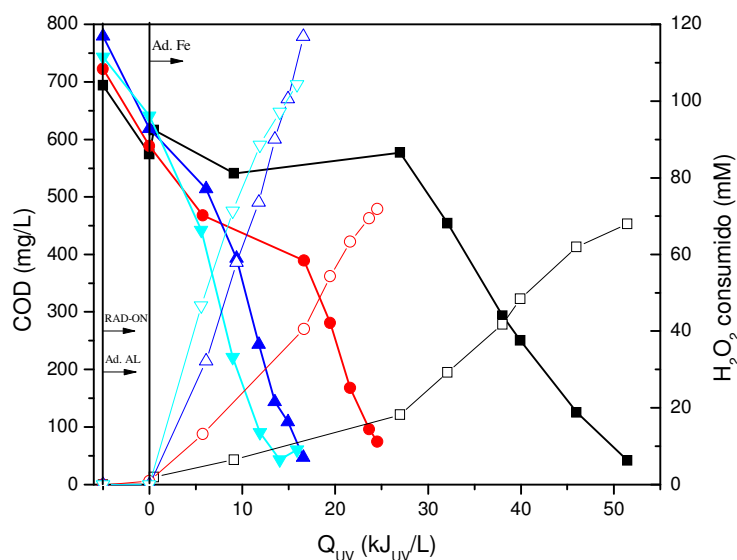


Figura 11. Mineralização da água da cozedura da cortiça por foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H_2O_2 : cinéticas de degradação de COD (preenchido) e consumo de H_2O_2 (vazio): ●,○ 20 mg Fe^{2+}/L ; ●,○ 40 mg Fe^{2+}/L ; ●,○ 60 mg Fe^{2+}/L ; ●,○ 80 mg Fe^{2+}/L .

Pode-se verificar que o aumento da concentração de ferro conduziu a uma mineralização mais rápida da matéria orgânica. Para a concentração de 20 mg Fe^{2+}/L foram necessários 51,5 kJ_{UV}/L para atingir 91% de mineralização, enquanto que para a

concentração de 80 mg Fe²⁺/L 15,0 kJ_{UV}/L foram suficientes para atingir a mesma percentagem. Por outro lado, o consumo de H₂O₂ também aumentou com a presença de maior concentração de catalisador: para uma mesma remoção de COD, consumiram-se 63,0 mM, 71,8 mM, 73,3 mM e 79,0 mM de H₂O₂, para 20, 40, 60 e 80 mg Fe²⁺/L, respectivamente. Pode-se então concluir que o consumo de peróxido é mais eficiente quando a concentração de ferro é mais baixa, apesar de a reacção ser mais lenta e consumir mais energia.

De acordo com estes resultados, verifica-se ainda que o aumento da velocidade da reacção não é significativo entre as duas concentrações mais altas de ferro testadas. Assim sendo, e sabendo que o consumo de reagentes é um factor económico importante, a concentração de 60 mg Fe²⁺/L foi seleccionada como óptima e utilizada nos ensaios seguintes, para avaliação da biodegradabilidade. Com esta concentração de catalisador e um consumo de 116,8 mM de H₂O₂, atingiu-se uma mineralização de 91% após 16,6 kJ_{UV}/L.

7.3. Determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade

Para a determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade, ou seja, do tempo óptimo de fototratamento, reproduziu-se o ensaio foto-Fenton solar com a água da cozedura da cortiça a uma concentração de 60 mg Fe²⁺/L, com uma adição de água da lavagem das rolhas (fonte de H₂O₂) de forma controlada, como já foi referido previamente no procedimento. Assim, os resultados obtidos neste ensaio são apresentados em relação à quantidade de H₂O₂ consumida, e não à quantidade de radiação absorvida, como nos ensaios cinéticos.

Pode-se observar, a partir das Figuras 12 e 13, a degradação da matéria orgânica (COD) em função da quantidade de H₂O₂ consumido. Verifica-se que o decréscimo de COD em função do peróxido consumido é muito semelhante ao COD vs. Q_{UV} do ensaio cinético – uma primeira fase de degradação muito rápida (consumo de cerca de 15 mM de H₂O₂), uma fase um pouco mais lenta, em que a velocidade de consumo de peróxido diminuiu (até ao consumo de 43,1 mM de H₂O₂) e posteriormente uma cinética de ordem zero. O pH manteve-se na gama desejada (entre 2,6 e 3,0) e a temperatura variou entre os 17 °C no início do tratamento e os 38 °C nas horas de maior insolação.

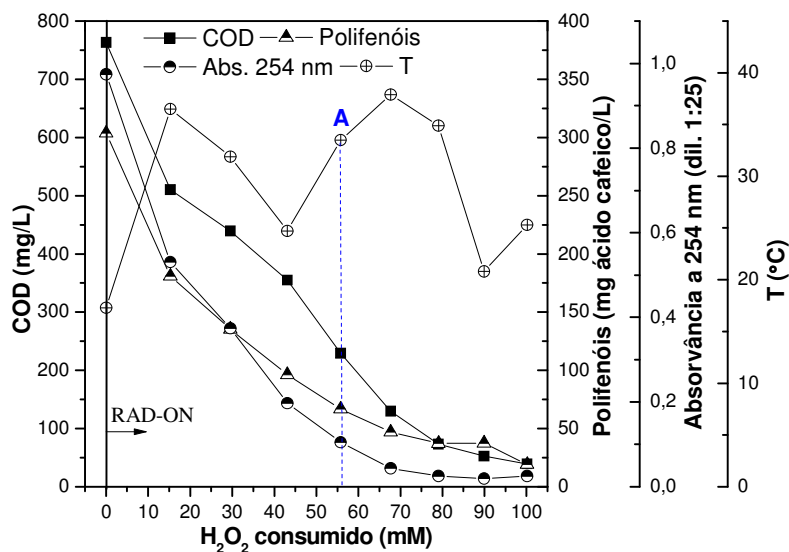


Figura 12. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: COD, polifenóis, conteúdo aromático (abs. 254 nm) e temperatura.

Pela Figura 12 observa-se que a concentração de polifenóis e o conteúdo em compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) seguem um perfil semelhante ao COD, embora apresentem uma degradação inicial mais significativa. Tal pode ser explicado pelo facto dos polifenóis e compostos aromáticos serem os compostos orgânicos mais complexos presentes em solução, e portanto serem os primeiros alvos de ataque pelos radicais hidroxilo assim que estes são formados, com a adição de ferro e peróxido de hidrogénio.

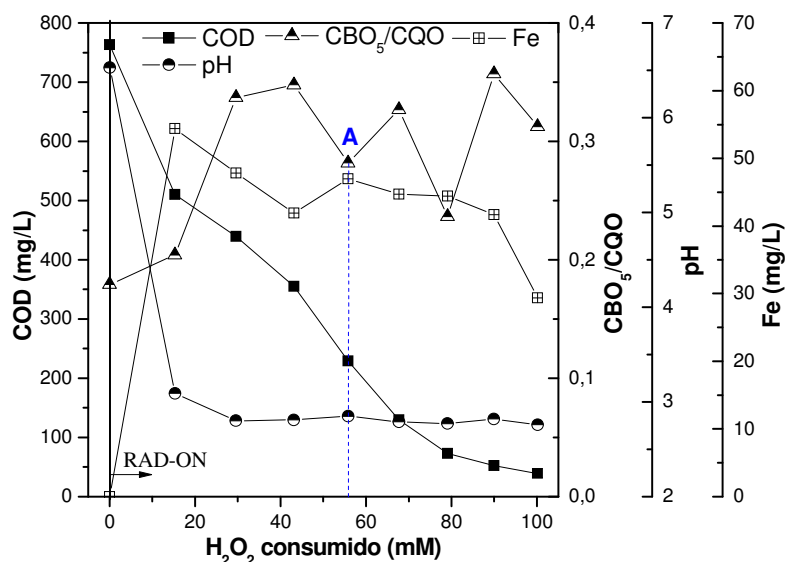


Figura 13. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: COD, CBO₅/CQO, pH e concentração de ferro.

Na Figura 13 verifica-se que neste ensaio foi mais difícil manter a concentração de ferro nos 60 mg/L desejados, apesar do sulfato de ferro ter sido adicionado à solução na mesma proporção que nos estudos cinéticos. Registaram-se, na sua maioria, valores entre 40 e 50 mg Fe/L.

A razão CBO_5/CQO , cuja evolução é também apresentada na Figura 13, é uma medida indirecta da biodegradabilidade. Este parâmetro aumentou no início do tratamento, tal como esperado, sugerindo um aumento da biodegradabilidade da matéria orgânica em solução. No entanto, a partir de cerca de metade do tratamento, revela altos e baixos, sendo portanto difícil concluir algo sobre a evolução da biodegradabilidade da solução a partir deste parâmetro.

Com base nos valores de CQO determinados, foram calculados dois parâmetros que avaliam o estado de oxidação da matéria orgânica em solução, e portanto, a eficácia do processo oxidativo [28]: o EMO (estado médio de oxidação – em inglês, AOS: average oxidation state) e o EOC (estado de oxidação do carbono – em inglês, COS: carbon oxidation state). Para tal, utilizaram-se as fórmulas apresentadas nas Eqs. (27) e (28).

$$EMO = 4 - 1,5 \frac{CQO}{COD} \quad (27)$$

$$EOC = 4 - 1,5 \frac{CQO}{COD_0} \quad (28)$$

COD é o carbono orgânico dissolvido no tempo t de amostragem (mg C/L), COD_0 é o carbono orgânico dissolvido inicial da solução (mg C/L), e a CQO é a carência química de oxigénio no tempo t (mg O_2/L). O EMO e o EOC variam entre os valores de +4 para CO_2 , o estado de carbono mais oxidado, e -4 para CH_4 , o estado de carbono mais reduzido. A diferença entre ambos consiste em que o EMO apenas toma em consideração a matéria orgânica em solução, enquanto o EOC também considera o CO_2 entretanto eliminado por mineralização [29].

A evolução do EMO e do EOC em solução, bem como da CQO, pode ser observada a partir da Figura 14. A CQO segue um perfil semelhante à evolução de polifenóis e aromáticos apresentada na Figura 12, com uma quebra inicial que se atenua no final do tratamento. Isto pode ser explicado pelo facto de que os polifenóis e os aromáticos são os compostos orgânicos mais complexos e menos biodegradáveis existentes em solução, portanto a sua correlação com a CQO é maior do que com outros parâmetros. Pode-se

considerar que a oxidação conseguida no processo foi eficiente, removendo 95% da CQO (decreceu de 1786 mg O₂/L para 96 mg O₂/L).

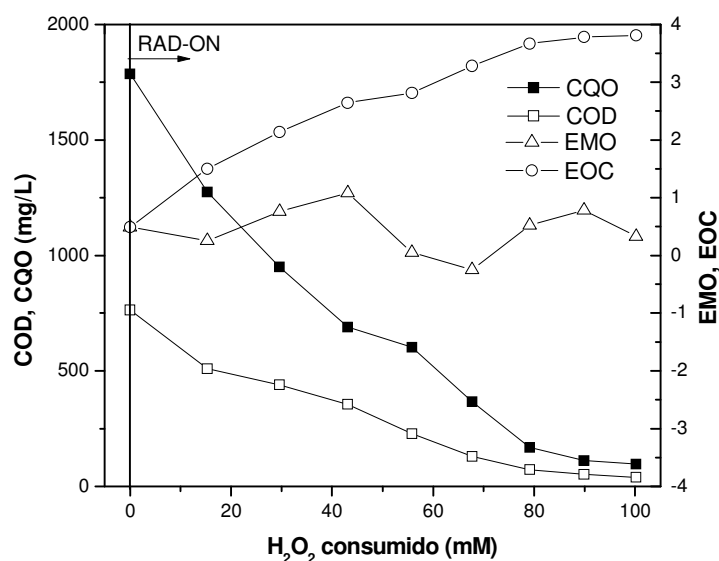


Figura 14. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: CQO, COD, EMO e EOC.

O EMO não varia significativamente durante o processo, aumentando inicialmente de um valor de 0,5 para 1,0, mas voltando a decrescer a meio do tratamento. Esta tendência não é concordante com a evolução de EMO registada em outros estudos publicados sobre o tratamento foto-Fenton solar de efluentes industriais [2, 30], nos quais se observa um aumento do EMO ao longo do tratamento até atingir um patamar. No entanto, os resultados observados neste trabalho podem ser explicados pelo facto de nova matéria orgânica complexa estar a ser sistematicamente adicionada juntamente com a água de lavagem quando se fornece H₂O₂ ao processo (o que não acontece noutros estudos em que H₂O₂ comercial é utilizado como reagente). Tal contraria o aumento de EMO provocado pela formação de intermediários mais oxidados como consequência da oxidação química provocada pelo ataque dos radicais hidroxilo. Por outro lado, pode-se verificar, pela evolução crescente do EOC, que também considera a mineralização na forma de CO₂ eliminado da solução, que a matéria orgânica está a ser degradada, atingindo quase uma mineralização completa no final do tratamento (EOC +3,8).

Para ser possível tirar conclusões sobre a biodegradabilidade do efluente nas diferentes etapas do tratamento foto-Fenton solar, foi necessário analisar os resultados do teste de

Zahn-Wellens (28 dias), realizado nas nove amostras recolhidas representativas dessas etapas e também numa amostra da água de lavagem das rolhas. Estes são apresentados no gráfico da Figura 15.

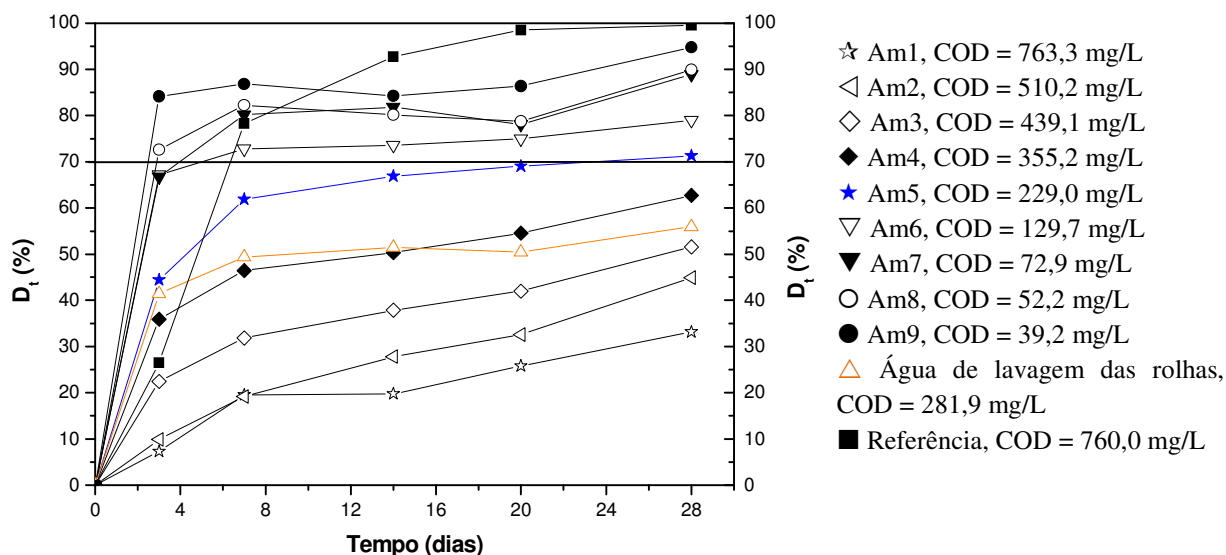


Figura 15. Resultados do teste de Zahn-Wellens.

Inicialmente, pode-se verificar, por este gráfico, que tanto a água da cozedura da cortiça (Am1, inicial) como a água da lavagem das rolhas (apresentada a laranja) apresentam uma baixa biodegradabilidade, respectivamente 32% e 55%, ao fim dos 28 dias. Tal confirma a adequação da aplicação de um Processo de Oxidação Avançado para o tratamento destas águas residuais, visto que a difícil biodegradabilidade dos efluentes é um pré-requisito para a aplicação de um POA [31].

Verifica-se ainda que a biodegradabilidade dos efluentes aumenta ao longo do tratamento foto-Fenton solar, ainda que apenas a partir da amostra 5 (COD = 229,0 mg/L), representada a azul na Figura 15, se ultrapasse o patamar dos 70% no final dos 28 dias e o efluente se possa considerar biodegradável. Assim, foi considerado que o tempo de tratamento correspondente à degradação necessária para atingir a amostra 5 é o tempo óptimo de fototratamento, e este ponto óptimo de biodegradabilidade é apresentado nas Figuras 12 e 13 como o ponto A.

De acordo com estes resultados, e com base nos resultados previamente apresentados para o ensaio cinético a 60 mg Fe²⁺/L (Figura 7 – sec. 7.2), a dose óptima de energia para atingir um efluente considerado como biodegradável é de 13,6 kJ_{UV}/L, consumindo 76,1 mM de H₂O₂ (em excesso). Isto corresponde aproximadamente a um consumo de

8,5 L de água de lavagem das rolhas (a 7,7 g H₂O₂/L) para 15 L de água da cozedura da cortiça e a uma mineralização de 65%.

Os resultados detalhados do teste de Zahn-Wellens podem ser consultados em anexo na Tabela V.

Foram ainda determinados, para as diferentes amostras recolhidas durante o tratamento, outros valores importantes para caracterização do efluente nas diferentes etapas. Na Figura 16 é apresentada a evolução das diferentes espécies de azoto em solução (nitratos, nitritos, azoto amoniacal e azoto total) e na Figura 17 da concentração de sulfatos, cloretos e fósforo total.

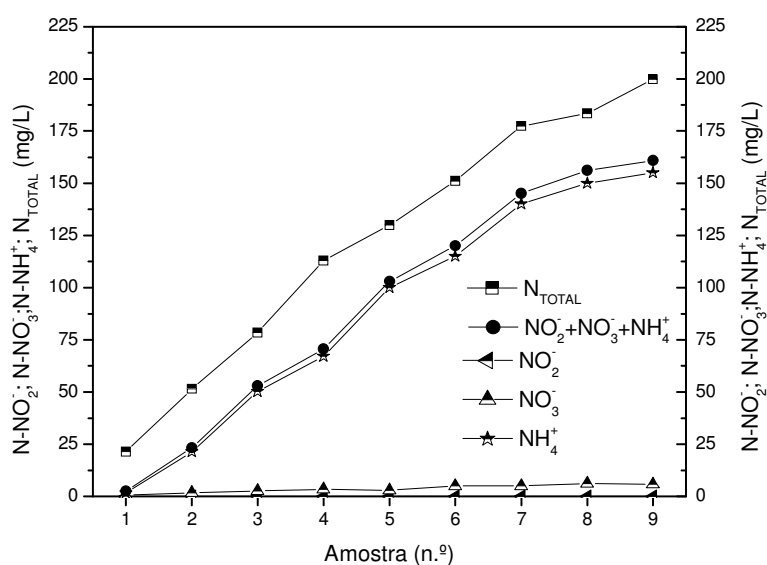


Figura 16. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: azoto total, azoto inorgânico, nitritos, nitratos e azoto amoniacal.

O azoto total presente em solução aumenta com a progressão do tratamento porque a água da lavagem das rolhas tem uma concentração muito maior de azoto do que a água da cozedura da cortiça (ver Tabela 2 – sec. 7.1). Assim, com a adição progressiva do efluente que fornece H₂O₂ à solução, é também adicionado azoto. O azoto amoniacal apresenta uma tendência de crescimento idêntica à do azoto total.

Os nitritos estão praticamente ausentes da solução, visto que a determinação da concentração destes iões, feita por cromatografia iónica, praticamente não detectou a sua presença. A sua concentração era muito baixa quando em comparação com outros iões em concentrações mais elevadas, como cloretos e sulfatos. Os nitratos apresentam-se em concentração muito baixa comparativamente ao total de azoto mas ainda assim apresentam uma tendência crescente.

O azoto orgânico é dado pela diferença entre o azoto total e o azoto inorgânico (soma de nitritos, nitratos e azoto amoniacal), e aumenta também ligeiramente com o tratamento.

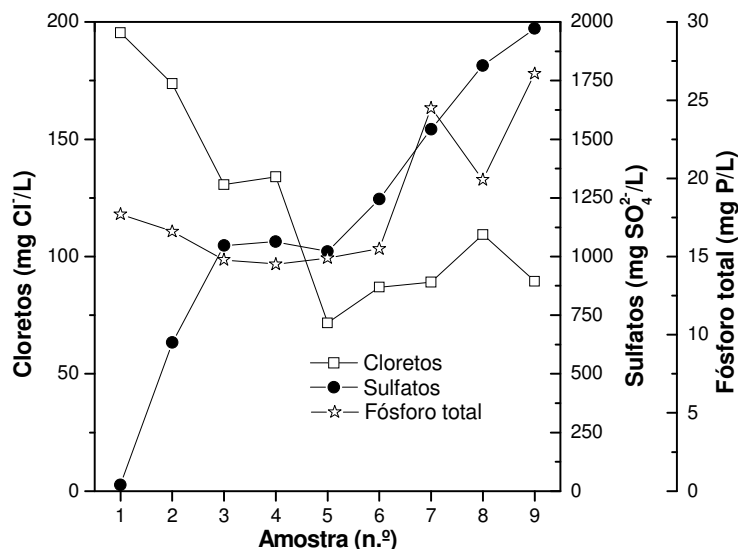


Figura 17. Tratamento das águas residuais da indústria corticeira por foto-Fenton solar – ensaio de avaliação da biodegradabilidade: cloretos, sulfatos e fósforo total.

Como seria de esperar, a concentração de cloretos decresce com o tratamento, isto porque a concentração de cloretos é significativamente mais elevada na água da cozedura da cortiça do que na água da lavagem das rolhas (Tabela 2 – sec. 7.1). Por outro lado, a concentração de sulfatos segue uma tendência crescente, por duas razões: a sua concentração inicial na água de lavagem das rolhas é muito mais elevada do que na água da cozedura da cortiça (Tabela 2 – sec. 7.1); e o ião sulfato é adicionado em paralelo com o ião ferroso no sal de sulfato de ferro, usado como fonte do catalisador Fe^{2+} .

O fósforo total, apesar de ter uma concentração inicial mais elevada na água da cozedura da cortiça (Tabela 2 – sec. 7.1), diminui apenas ligeiramente com o tratamento, aumentando depois significativamente nas últimas amostras. Isto pode ser explicado pela variabilidade natural dos efluentes. Assim, neste ensaio, é possível que a água de lavagem utilizada tenha tido uma concentração de fósforo superior à amostra utilizada na caracterização.

Os valores dos diferentes parâmetros analisados para as amostras recolhidas durante o ensaio da avaliação da biodegradabilidade são apresentados em anexo, na Tabela VI.

De seguida é apresentada uma tabela (Tabela 3) com alguns parâmetros registados para o ponto óptimo de biodegradabilidade e para o final do tratamento foto-Fenton e a sua

comparação com os valores limite de emissão (VLE) para a descarga de águas residuais definidos no Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

Tabela 3. Comparação entre as características do efluente no ponto óptimo de biodegradabilidade, no final do tratamento foto-Fenton, e os valores limite de emissão definidos no D.L. n.º 236/98 (vermelho: valores fora do VLE; verde: valores dentro do VLE).

	Ponto óptimo de biodegradabilidade	Final do tratamento foto-Fenton	VLE (Decreto-Lei n.º 236/98)
pH (escala de Sørensen)	2,85	2,76	6,0-9,0
Turvação (NTU)	275,7	912,8	-
COD (mg/L)	229,0	39,2	-
Polifenóis (mg/L ácido cafeico)	66,6	19,1	-
Aromáticos (Absorvância 254 nm)	0,11	0,03	-
CQO (mg O ₂ /L)	603	96	150
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	170	30	40
Ferro (mg/L)	47,0	29,4	2,0
Azoto amoniacal (mg NH ₄ /L)	133,3	206,7	10
Azoto total (mg N/L)	130,1	199,7	15
Fósforo total (mg P/L)	14,9	26,7	10
Cloretos (mg Cl/L)	71,7	89,5	-
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)	13,1	25,5	50
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	1022	1972	2000

Observa-se, a partir destes resultados, que apesar da oxidação da matéria orgânica ser eficiente e respeitar os limites de descarga em termos de CQO e CBO₅ no final do tratamento foto-Fenton, a elevada presença de azoto, nomeadamente azoto amoniacal, bem como a presença de algum fósforo em excesso, fazem com que o efluente submetido à totalidade do fototratamento não esteja ainda em condições de ser descarregado no meio hídrico. Assim, seria sempre necessário um processo biológico que fosse capaz de remover este azoto e fósforo em excesso. Por razões económicas, torna-se, desta forma, bastante atractivo considerar o ponto óptimo de biodegradabilidade para o término do tratamento foto-Fenton e a sua combinação com um processo de oxidação biológica.

No ponto óptimo de biodegradabilidade, o efluente apresenta nitratos e sulfatos abaixo do VLE definido na legislação. O ferro e o pH estão fora dos limites definidos, no entanto podem ser facilmente corrigidos através da neutralização do efluente, por exemplo, com NaOH. A um pH entre 6,5 e 7,5, o ferro precipita sobre a forma de hidróxido de ferro, restando apenas concentrações residuais no sobrenadante, que depois serão removidas no reactor biológico.

O principal desvio neste ponto, para além da CQO e CBO₅, cuja concentração se pretende reduzir significativamente no processo biológico, consiste no azoto total e amoniacal, que se encontram numa concentração cerca de dez vezes superior ao VLE definido. Assim, o processo biológico a combinar com este fototratamento terá que ser capaz de remover este azoto em excesso, de maneira a cumprir os limites de descarga no final de toda a linha de tratamento.

8. Considerações sobre o processo biológico

Neste capítulo pretende-se realizar algumas considerações sobre o processo biológico a adotar em combinação com o tratamento foto-Fenton solar estudado. É apresentado um pré-dimensionamento, muito simplificado, do tratamento do efluente pré-tratado por foto-Fenton solar (até ao ponto óptimo de biodegradabilidade) por um processo biológico de lamas activadas.

8.1. Adequação ao tratamento

Inicialmente, é necessário verificar se o tratamento biológico é adequado para a finalização do tratamento do efluente, bem como se é preciso ajustar alguns parâmetros essenciais para a realização do tratamento biológico. Os principais pontos a considerar na adequação do efluente ao tratamento são:

- Biodegradabilidade;
- Disponibilidade de azoto e fósforo;
- pH;
- Alcalinidade.

8.1.1. Biodegradabilidade

De acordo com o teste de Zahn-Wellens (Figura 15 – sec. 7.3), concluiu-se que o efluente com as características apresentadas na primeira coluna da Tabela 3 (sec. 7.3) é biodegradável, pois ultrapassou os 70% de degradação (patamar de biodegradabilidade) ao fim de 28 dias.

A razão CBO_5/CQO , que é de 0,28 para este efluente, vem confirmar que este é um efluente moderadamente biodegradável.

8.1.2. Disponibilidade de azoto e fósforo

Tem-se, como critério empírico, que a razão $CBO_5:N:P$ deve ser de 100:5:1. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 (sec. 7.3) para o ponto óptimo de biodegradabilidade, a razão $CBO_5:N:P$ existente no efluente é de aproximadamente 170:130:15, o que corresponde a 100:76,5:8,8.

Assim, conclui-se que existe azoto e fósforo em excesso, bastante além da quantidade mínima requerida. Isto poderá apenas trazer problemas no caso do azoto e fósforo

estarem em abundância tal que o processo biológico não seja suficiente para colocar as respectivas concentrações dentro dos limites definidos no Decreto-Lei n.º 236/98 para descarga no meio hídrico.

8.1.3. pH

O pH no ponto óptimo de biodegradabilidade é ácido ($\approx 2,9$). Para o funcionamento do processo biológico, é necessário ajustar o pH para que se encontre perto da neutralidade. Esta neutralização pode ser realizada com uma base, por exemplo, NaOH, até pH 6,5 para economizar reagente.

8.1.4. Alcalinidade

A alcalinidade mede a capacidade de neutralização de ácidos de uma água. Assim, é importante no processo biológico para impedir um abaixamento do pH provocado pela formação de CO_2 e de sub-produtos ácidos da biodegradação. A acidez da solução poderia provocar uma inibição do desenvolvimento dos microorganismos, prejudicando o processo.

As espécies mais importantes que contribuem para a alcalinidade são o bicarbonato (HCO_3^-), o carbonato (CO_3^{2-}) e o hidróxido (OH^-). Nesta água, não foram realizadas análises de alcalinidade, pelo que se pode apenas estimar a alcalinidade a partir da concentração de hidróxido esperada a um pH de 6,5: $10^{-7,5}$ M.

$$\begin{aligned} Alc &\cong 10^{-7,5} - 10^{-9,5} \text{ M} = 3,13 \times 10^{-8} \text{ M} \Leftrightarrow 5,32 \times 10^{-7} \text{ g OH}^- / \text{L} \\ Alc &\cong 3,1 \times 10^{-3} \text{ mg CaCO}_3 / \text{L} \end{aligned} \quad (29)$$

O valor de alcalinidade obtido a partir do cálculo da Eq. (29) é muito baixo, pelo que se pode considerar quase desprezável. Será necessário adicionar uma fonte de alcalinidade à solução, como se irá explicar ainda neste capítulo.

8.2. Pré-dimensionamento

Com base nos dados disponíveis para o ponto óptimo de biodegradabilidade do fototratamento, que correspondem ao efluente que alimentará o processo biológico, postularam-se algumas hipóteses para os parâmetros de funcionamento de um sistema

de tratamento biológico. O sistema será composto por um tanque de lamas activadas perfeitamente agitado com sistema de arejamento e um decantador secundário, com sistema de recirculação de lamas. Com base nestas hipóteses, foram calculados alguns parâmetros de pré-dimensionamento, como o volume do tanque, as necessidades de oxigénio, a biomassa produzida e as necessidades de alcalinidade.

8.2.1. Hipóteses postuladas

Desenhou-se um esquema hipotético do processo de tratamento (tanque de lamas activadas + decantador secundário), que pode ser observado na Figura 18. O sistema é alimentado por um caudal de alimentação Q_a , com uma carga orgânica S_a . O tanque de lamas activadas recebe à entrada um caudal Q , igual ao de saída, que corresponde à soma entre o caudal de alimentação e o caudal de recirculação Q_r , e tem uma carga orgânica S_0 . O tanque tem um volume V e uma concentração de biomassa $X_{V,r}$. Sendo perfeitamente agitado, a concentração de substrato no seu interior é igual à concentração na saída S_e . Postulou-se a razão de recirculação como sendo de 0,5.

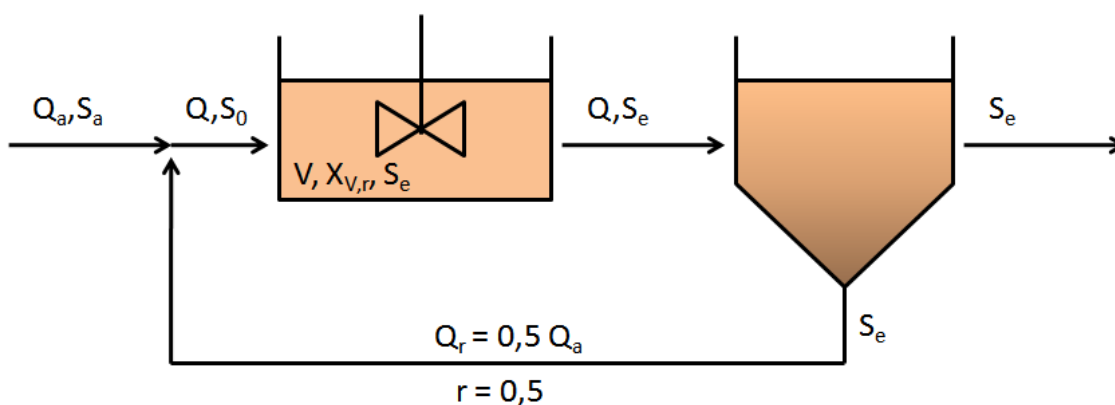


Figura 18. Esquema do tratamento biológico pré-dimensionado.

Apresenta-se, de seguida, uma tabela (Tabela 4) com as condições previamente conhecidas ou determinadas.

Tabela 4. Condições conhecidas e/ou definidas para o processo biológico.

Caudal de alimentação (Q_a) (m^3/d)	4,17
CBO₅ à entrada (S_a) (mg/L)	170
CBO₅ desejada à saída (S_e) (mg/L)	40
Concentração de biomassa no tanque ($X_{v,r}$) (mg/L)	2000

O caudal de alimentação foi calculado com base no caso de estudo, unidade industrial na qual são produzidos 15 a 20 m³/semana de água da cozedura da cortiça e 8 m³/dia de água da lavagem das rolhas. Isto corresponde, em média, a um caudal de 2,5 m³/dia de água da cozedura da cortiça. Tem-se em conta os resultados dos ensaios foto-Fenton que apontam para um consumo de 8,5 L de água da lavagem das rolhas por 15 L de água da cozedura da cortiça. Devido à variabilidade da concentração de H₂O₂ na água de lavagem, e para simplificar os cálculos, assume-se um consumo de 10 L de água de lavagem por cada 15 L de água da cozedura (razão 2:3). Então, o caudal de água de lavagem consumido para tratar a água da cozedura da cortiça produzida é de 1,67 m³/dia.

A CBO₅ desejada à saída foi fixada conforme os valores limite de emissão para a descarga de águas residuais no meio hídrico definidos no Decreto-Lei n.º 236/98 (ver Tabela 3 – sec. 7.3).

De seguida, foram assumidos valores para alguns parâmetros relativos à cinética do processo, de acordo com dados da literatura. Estes são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros relativos à cinética do processo biológico.

Constante cinética de pseudo-primeira ordem (k) ((mg MVS/L)⁻¹d⁻¹)	0,01
Rendimento biológico (a) (mg MVS/mg CBO₅ removido)	0,6
Constante de morte celular (b) (mg MVS/mg MVS.d)	0,08
Consumo de oxigénio (a') (mg O₂/mg CBO₅ removido)	0,5
Velocidade de consumo de oxigénio (b') (mg O₂/mg MVS.d)	0,11

8.2.2. Cálculo do volume do tanque

O volume do tanque foi calculado através de um balanço mássico ao reactor biológico, que se apresenta na Eq. (30).

$$QS_0 - QS_e = kS_e X_{V,r} V \quad (30)$$

Tendo em conta a fórmula do tempo de residência hidráulico θ no reactor biológico (Eq. (31)):

$$\theta = \frac{Q}{V} \quad (31)$$

Pode-se traduzir o balanço mássico da Eq. (30) da seguinte forma:

$$\frac{S_0 - S_e}{\theta} = kS_e X_{V,r} \quad (32)$$

Considerando o tempo de residência hidráulico do sistema θ_a (Eq. (33)) e a relação apresentada na Eq. (34):

$$\theta_a = \frac{Q_a}{V} \quad (33)$$

$$\frac{S_a - S_e}{1+r} = S_0 - S_e \quad (34)$$

Pode-se então escrever o balanço mássico na forma da Eq. (35), possibilitando o cálculo de θ_a :

$$\frac{S_a - S_e}{\theta_a} = kS_e X_{V,r} \quad (35)$$

A partir de θ_a pode ser calculado o volume do tanque pela Eq. (33). Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores obtidos no cálculo do volume do tanque de lamas activadas do reactor biológico.

θ_a (d)	0,163
V (m ³)	0,678

Conclui-se, por estes resultados, que o volume do tanque de lamas activadas, para tratar o caudal produzido na Jorge Pinto de Sá, Lda. e pré-tratado por foto-Fenton solar, será de cerca de 678 L.

8.2.3. Necessidades de oxigénio

As necessidades de oxigénio, para o arejamento do tanque aeróbio, podem ser estimadas a partir da seguinte equação:

$$m O_2 / d = a'(S_a - S_e)Q_a + b' X_{v,r}V \quad (36)$$

Aplicando a Eq. (36) obtém-se uma necessidade de oxigénio de 420,2 g O₂/d.

8.2.4. Biomassa produzida

A biomassa produzida neste processo pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\Delta X_v = a(S_a - S_e)Q_a - bX_{v,r}V \quad (37)$$

Aplicando a Eq. (37) a biomassa produzida calculada é de 216,8 g MVS/d.

8.2.5. Balanço à alcalinidade

Como já foi referido anteriormente, é necessário ter alcalinidade presente na solução do reactor biológico para impedir a acidificação e inibição do processo. Tem-se como regra empírica que por cada 1 kg de CBO₅ removido consomem-se 0,5 kg de CaCO₃. Pode-se então calcular a alcalinidade necessária pela seguinte fórmula:

$$Alc_{nec} = \frac{Q_a(S_a - S_e)}{2} \quad (38)$$

Aplicando a Eq. (38) tem-se uma necessidade de alcalinidade de 271,1 g CaCO₃/d. Esta terá que ser fornecida através de um reagente, pois a alcalinidade presente na solução é desprezável.

9. Tratamento do efluente excedente

Assumindo que o caudal a tratar por foto-Fenton solar/oxidação biológica é de 4,17 m³/dia (ver Tabela 4 – sec. 8.2.1), só é tratada a totalidade da água da cozedura, sobrando um excedente de água da lavagem, pois só são utilizados 1,67 m³/dia. O caudal de água de lavagem produzido na Jorge Pinto de Sá, Lda. é de 8 m³/dia, pelo que sobram 6,33 m³/dia cujo tratamento não se encontra previsto.

Existem duas hipóteses a considerar para completar o tratamento deste efluente:

- Manter o tratamento já existente de coagulação/floculação;
- Tratar o efluente separadamente por foto-Fenton solar.

Foi realizado um ensaio para averiguar a possibilidade do tratamento da água da lavagem das rolhas por foto-Fenton solar. Este ensaio foi realizado na mesma instalação piloto, com 16 L de efluente, cujo pH foi ajustado para a gama óptima (2,6-3,0), e uma concentração de ferro de 20 mg/L. Não foi adicionado H₂O₂ durante a reacção, pois foi utilizado o existente no efluente à partida.

Os resultados em função da quantidade de radiação absorvida são apresentados na Figura 19.

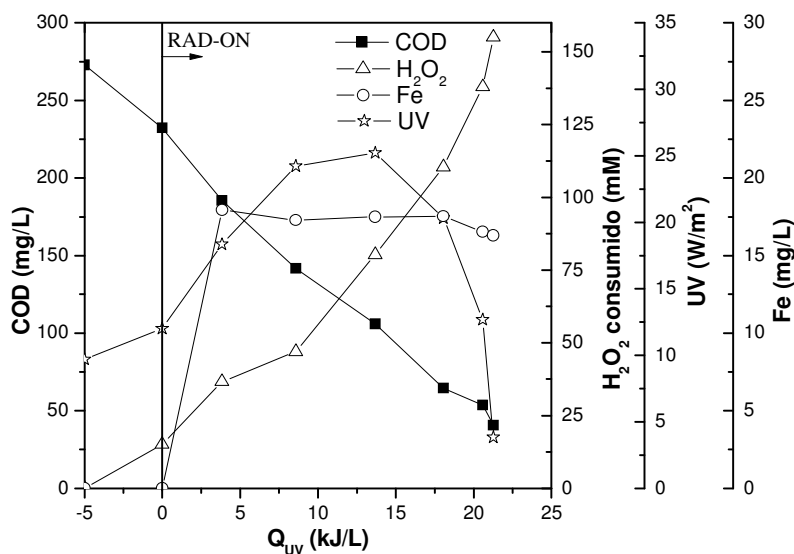


Figura 19. Mineralização da água da lavagem das rolhas por foto-Fenton solar: COD, H₂O₂ consumido, concentração de ferro e radiação UV.

Verifica-se que, para este efluente, o processo foto-Fenton apresenta uma cinética de ordem zero, ou seja, linear, e que o consumo de H₂O₂ também segue a mesma tendência, embora de forma crescente. A constante cinética da reacção (*k*) apresenta o valor de 9,1 mg/kJ_{UV} e a velocidade de consumo de H₂O₂ é de $k_{H_2O_2} = 5,7$ mmol/kJ_{UV}.

Este tratamento permite atingir uma mineralização de 88% após 21,3 kJ_{UV}/L, terminando num COD de apenas 33,2 mg/L. De salientar que o consumo de H₂O₂ não é tão eficiente nesta reacção como nas anteriormente estudadas pois a sua concentração é muito alta no início do tratamento, havendo reacções paralelas que competem com a formação dos radicais hidroxilo.

Ainda assim, pode-se considerar que este é um método eficiente para tratar o efluente excedente da lavagem das rolhas, apresentando-se como uma alternativa viável. Para a sua aplicação, é necessário conduzir um estudo mais aprofundado das características do efluente durante e no final do tratamento, para avaliar a sua viabilidade económica e o cumprimento dos VLE definidos na legislação.

10. Viabilidade económica

A partir dos resultados apresentados nos capítulos anteriores, verificou-se que o processo foto-Fenton solar combinado com oxidação biológica é uma solução bastante atractiva para o tratamento dos efluentes da indústria corticeira. Ainda assim, é necessário realizar um estudo da viabilidade económica deste tratamento. Foi feito um estudo dos custos implicados no tratamento foto-Fenton solar, o qual foi estudado em mais profundidade neste trabalho e para o qual se têm resultados concretos. A aproximação económica realizada em seguida tem apenas em consideração a realização do fototratamento até ao ponto óptimo de biodegradabilidade (COD = 229,0 mg/L, com um consumo de 13,6 kJ_{UV}/L de energia e 76,1 mM de H₂O₂).

A avaliação económica a seguir apresentada foi realizada com base na bibliografia publicada por Blanco e Malato [32]. Para avaliar o custo global do tratamento do efluente por foto-Fenton solar, há que ter em conta duas componentes de custo:

- Custo de investimento: incorpora o custo da instalação, as contingências do projecto, a engenharia e montagem do sistema, e a aquisição de peças sobresselentes.
- Custos operacionais: incorporam os custos com o pessoal, manutenção, electricidade e químicos.

Para se calcular o custo de investimento, há que saber a área de colectores (A_C) necessária para realizar o tratamento desejado. Esta pode ser calculada a partir da Eq. (39):

$$A_C = \frac{E_{UV} \times V_a}{R_{UV}} \quad (39)$$

E_{UV} é a energia necessária para se atingir o ponto óptimo de fototratamento, em kJ_{UV}/L; V_a é o volume anual de efluente (L); e R_{UV} é a radiação anual UV acumulada no local em estudo (kJ_{UV}/m²).

Relativamente à radiação anual acumulada no local em estudo, esta pode ser obtida a partir dos dados da Figura 2 (cap. 4). Aqui, podem-se formular dois cenários: um considera a instalação dos colectores no Porto ou em Santa Maria da Feira, onde a quantidade total de radiação global anual se encontra na gama entre 145 e 150 kcal/cm²; o outro, considera a localização da instalação no Alentejo, e portanto a quantidade total

de radiação global anual encontra-se entre 160 e 165 kcal/cm². Teve-se em conta que a radiação UV corresponde apenas a 5% da radiação solar total. Assim, a energia média acumulada no local dos colectores (considerando 1 kcal = 4,1868 kJ), num ano, é de:

- 308777 kJ_{UV}/m², se a localização for Porto ou Santa Maria da Feira;
- 340178 kJ_{UV}/m², se a localização for o Alentejo.

Calculando o volume anual de efluente baseado no caudal tratado apresentado na Tabela 4 (sec. 8.2.1) de 4,17 m³/dia, obtém-se um valor de aproximadamente 1522 m³. Aplicando a Eq. (39), obtém-se uma área de colectores de:

- 67,0 m², se a localização for Porto ou Santa Maria da Feira;
- 60,8 m², se a localização for o Alentejo.

Na Tabela 7 pode-se observar o cálculo dos custos de investimento e dos custos operacionais, para as duas possibilidades de localização e também com dois cenários de custo dos colectores: cenário actual, em que o custo é de 500 €/m², e cenário futuro, no qual, se a produção anual for superior a 30 000 m², o custo reduzir-se-á para 200 €/m².

O custo das contingências do projecto foi estimado considerando 12% do custo da instalação. Por sua vez, o custo da engenharia e montagem e das peças sobresselentes foi estimado com base no custo total do projecto (instalação e contingências), numa percentagem de 50% e 0,5%, respectivamente.

Para estimar os custos com o pessoal, considerou-se que seria necessário 0,25 homens/ano, ou seja, um funcionário a tempo parcial, e estimou-se que o seu salário seria de 12 000 €/ano. Os custos de manutenção foram estimados com base no custo total do projecto (2%). Para a electricidade, considerou-se um consumo médio de 60 kWh/m², com um custo de 0,1 €/kWh.

O custo dos reagentes químicos foi calculado com base nas quantidades necessárias. Para uma concentração de 60 mg Fe²⁺/L, seriam necessários 91,32 kg de ferro, o que corresponde a 454,6 kg FeSO₄.7H₂O. Assumiu-se um custo de 0,30 €/kg. Para além disso, é necessário ajustar o pH durante o tratamento e neutralizar o efluente no final. Para tal, estimou-se gastar cerca de 17,5 mL de NaOH 4 M por litro de efluente. Para a quantidade de efluente tratada num ano, isto corresponde a 4261,6 kg NaOH. Assumiu-se, mais uma vez, um custo de 0,30 €/kg.

Tabela 7. Cálculo discriminado do custo de investimento e dos custos operacionais.

			Porto/S. M. Feira		Alentejo	
			Actual	Futuro	Actual	Futuro
A	Custo da instalação	67,0 ou 60,8 m ² de CPCs, a 500 ou 200 €/m ²	33.500,00 €	13.400,00 €	30.400,00 €	12.160,00 €
B	Contingências do projecto	12% do custo da instalação	4.020,00 €	1.608,00 €	3.648,00 €	1.459,20 €
C	Engenharia e montagem	50% de A+B	18.760,00 €	7.504,00 €	17.024,00 €	6.809,60 €
D	Peças sobresselentes	0,5% de A+B	187,60 €	75,04 €	170,24 €	68,10 €
E	Custo de investimento	A+B+C+D	56.467,60 €	22.587,04 €	51.242,24 €	20.496,90 €
F	Custos de pessoal	0,25 homens/ano a 12.000 €/homem/ano	3.000,00 €	3.000,00 €	3.000,00 €	3.000,00 €
G	Custos de manutenção	2% de A+B	750,40 €	300,16 €	680,96 €	272,38 €
H	Electricidade	60 kWh/m ² , a 0,1 €/kWh	402,00 €	402,00 €	364,80 €	364,80 €
I	Reagentes químicos	454,6 kg FeSO ₄ .7H ₂ O, a 0,30€/kg.	136,38 €	136,38 €	136,38 €	136,38 €
		4261,6 kg NaOH, a 0,30€/kg.	1.278,48 €	1.278,48 €	1.278,48 €	1.278,48 €
J	Custos operacionais	F+G+H+I	5.567,26 €	5.117,02 €	5.460,62 €	5.052,04 €

Finalmente, para se saber o custo anual de tratamento, agregam-se os custos de investimento e os custos operacionais num custo anual, sendo que o investimento é multiplicado por uma taxa fixa que tem em conta a depreciação, amortização, juros, e outros custos financeiros, de acordo com a Eq. (40):

$$\text{Custo anual} = \text{Invest}^{\circ} \times \text{Taxa} + \text{Custos operacionais} \quad (40)$$

De seguida, o custo de tratamento por metro cúbico de efluente pode ser calculado através da Eq. (41):

$$\text{Custo de tratamento} = \frac{\text{Custo anual}}{\text{Capacidade anual de tratamento}} \quad (41)$$

Estimando a taxa como 12% (tempo de vida da instalação de 20 anos), e aplicando as Eq. (40) e (41), os custos anuais e de tratamento para os cenários considerados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Custo anual e custo de tratamento para os cenários considerados.

			Porto/S. M. Feira		Alentejo	
			Actual	Futuro	Actual	Futuro
K	Custo anual	E * Taxa + J	12.343,37 €	7.827,46 €	11.609,69 €	7.511,67 €
L	Custo de tratamento	K/1522 (m ³ de efluente)	8,11 €	5,14 €	7,63 €	4,94 €

Pode-se assim observar que o custo do tratamento dos efluentes da indústria corticeira produzidos pela Jorge Pinto de Sá, Lda. é de cerca de 8 €/m³ na actualidade e 5 €/m³ num cenário futuro, em que a produção de CPCs beneficie duma economia de escala. Isto revela que uma expansão da produção de CPCs tem uma grande importância na redução dos custos de implementação de tratamentos fotoquímicos solares.

A diferença entre a instalação dos colectores na região Norte (Porto/S. M. Feira) e o Alentejo é de cerca de 0,50 €/m³ num cenário actual e 0,20 €/m³ num cenário futuro, o que, apesar de serem valores baixos, se traduzem numa diferença significativa quando multiplicados pelas quantidades de efluente que são tratadas.

É de salientar que estes cálculos consistem apenas numa aproximação, e que para uma aplicação concreta teria de ser feita uma avaliação económica mais pormenorizada e actual.

11. Conclusões e propostas para trabalho futuro

Apresentam-se, neste capítulo, as principais conclusões a retirar deste estudo e algumas sugestões para trabalhos futuros nesta área.

11.1. Conclusões

As águas residuais produzidas pela indústria corticeira constituem um problema ambiental devido à sua elevada carga orgânica de difícil biodegradação. Assim, é necessário criar alternativas ao tratamento biológico convencional.

A indústria corticeira produz dois tipos de águas residuais: a água da cozedura da cortiça, 400 L por tonelada de cortiça preparada; e a água da lavagem das rolhas, 600 L por tonelada de cortiça preparada. A água da cozedura da cortiça é a mais recalcitrante das duas e com concentrações mais elevadas de carbono orgânico e polifenóis. A água da lavagem das rolhas tem um pH baixo e uma elevada concentração de peróxido de hidrogénio.

O tratamento proposto para a água da cozedura da cortiça, de foto-Fenton solar utilizando a água da lavagem das rolhas como fonte de H_2O_2 , revelou-se uma forma eficiente de tratamento de ambos os efluentes em simultâneo. Nos estudos cinéticos, atingiram-se mineralizações superiores a 80% independentemente da concentração de ferro. Observou-se uma cinética de degradação de ordem zero depois de um período de indução inicial. A concentração óptima de ferro seleccionada foi de 60 mg/L, para a qual se obteve uma mineralização de 91% com 16,6 kJ_{UV}/L e um consumo de 116,8 mM de H_2O_2 .

Observou-se ainda uma alteração no aspecto do efluente ao longo do tratamento, começando na cor castanho escura característica da água da cozedura da cortiça e terminando com pouca cor e apenas um aumento de turvação devido à produção de sólidos.

O teste de Zahn-Wellens apontou como ponto óptimo de biodegradabilidade um COD de 229,0 mg/L. Isto corresponde a uma dose óptima de energia de 13,6 kJ_{UV}/L , consumindo 76,1 mM de H_2O_2 , o que corresponde aproximadamente a um consumo de 8,5 L de água de lavagem das rolhas para 15 L de água da cozedura da cortiça, e uma mineralização de 65%.

No ponto óptimo de biodegradabilidade, o principal problema para a descarga do efluente no meio hídrico poderá vir a ser o conteúdo em azoto, que é bastante superior aos valores limites de emissão definidos no Decreto-Lei n.º 236/98. O carbono em excesso neste ponto poderá ser facilmente removido por um processo biológico.

Fez-se um breve pré-dimensionamento de um processo biológico de lamas activadas para combinar com o tratamento fotoquímico solar, concluindo-se ser necessário um tanque de 678 L para tratar o caudal de 4,17 m³/dia produzido na Jorge Pinto de Sá, Lda.. Os restantes 6,33 m³/dia de água de lavagem das rolhas terão que ser tratados separadamente, sendo possível a instalação de um processo foto-Fenton solar em paralelo, apenas para este efluente.

O custo do tratamento foto-Fenton solar apresenta valores entre 4,94 €/m³ e 8,11 €/m³, dependendo da localização dos colectores e do custo da instalação, assumindo que no futuro poderá beneficiar de uma economia de escala.

Conclui-se, assim, que o tratamento foto-Fenton solar combinado com um processo de oxidação biológica é uma solução eficaz para o tratamento das águas residuais da indústria corticeira. Para além das vantagens ambientais de aplicação de um processo de destruição química de contaminantes utilizando uma fonte de energia renovável, o processo apresenta ainda vantagens económicas, devido à poupança de reagentes derivada da elevada concentração de H₂O₂ na água de lavagem das rolhas.

11.2. Sugestões para trabalho futuro

Este trabalho deixa em aberto algumas questões sobre o tratamento das águas residuais da indústria corticeira pelo processo foto-Fenton solar que poderão ser endereçadas em trabalhos futuros.

Sugere-se um estudo experimental do tratamento biológico a aplicar ao efluente no ponto óptimo de biodegradabilidade, após o tratamento foto-Fenton, de maneira a determinar se o tratamento biológico é capaz de cumprir à saída os valores limite de descarga definidos na legislação. Este estudo poderá ainda permitir a definição dos parâmetros óptimos para o funcionamento do reactor biológico.

Para uma aplicação industrial, será necessário verificar se as condições do processo foto-Fenton solar/oxidação biológica se mantêm numa instalação com maiores dimensões e fazer uma avaliação económica mais detalhada do processo. Poderá também ser interessante estudar um processo no qual ambas as águas residuais,

cozedura e lavagem, serão misturadas à partida, no caudal produzido ou em proporções pré-definidas. Os resultados deste estudo poderiam ser comparados com o processo estudado neste trabalho, que se foca na água da cozedura da cortiça como ponto de partida com adições controladas de água de lavagem das rolhas.

Referências bibliográficas

1. Silva, C.A., Madeira, L.M., Boaventura, R.A., and Costa, C.A., Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater. *Chemosphere*, 2004. **55**(1): p. 19-26.
2. Vilar, V.J.P., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., and Boaventura, R.A.R., Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research*, 2009. **43**(16): p. 4050-4062.
3. APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça, *Anuário 2009*. 2009.
4. Mendonça, E., *Estudo ecotoxicológico de um efluente agro-industrial - Caracterização e biodestoxificação de águas da cozedura da cortiça*, in *Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*. 2003: Lisboa.
5. APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça. *Do Montado à Garrafa*. [consultado 2010 Julho]; <http://www.apcor.pt/artigo.php?art=236>.
6. Dias-Machado, M., Madeira, L.M., Nogales, B., Nunes, O.C., and Manaia, C.M., Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere*, 2006. **64**(3): p. 455-461.
7. Guedes, A.M.F.M., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R., and Costa, C.A.V., Fenton oxidation of cork cooking wastewater--overall kinetic analysis. *Water Research*, 2003. **37**(13): p. 3061-3069.
8. Javier Benítez, F., Acero, J.L., and Leal, A.I., Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2008. **229**(1-3): p. 156-169.
9. Teixeira, A.R.S., Santos, J.L.C., and Crespo, J.G., Sustainable membrane-based process for valorisation of cork boiling wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 2009. **66**(1): p. 35-44.
10. Oliveira, J., Nunes, M., Santos, P., Cantinho, P., and Minhalma, M., Cork processing wastewater treatment/valorisation by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment*, 2009. **11**(1-3): p. 224-228.
11. Minhalma, M. and De Pinho, M.N., Flocculation/flotation/ultrafiltration integrated process for the treatment of cork processing wastewaters. *Environmental Science & Technology*, 2001. **35**(24): p. 4916-4921.
12. Acero, J.L., Benitez, F.J., de Heredia, J.B., and Leal, A.I., Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004. **79**(10): p. 1065-1072.

13. Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J.R., and López, R., Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004. **79**: p. 407-412.
14. Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J.R., and López, R., Treatment of Cork Process Wastewater by a Successive Chemical-Physical Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004. **52**: p. 4501-4507.
15. Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D.C., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., and Gernjak, W., Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 2007. **122**(1-2): p. 137-149.
16. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., and Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 2009. **147**(1): p. 1-59.
17. Vilar, V.J.P. and Boaventura, R.A.R., Detoxificação Solar de Águas e Efluentes Contaminados com Poluentes Recalcitrantes. *Revista Indústria e Ambiente*, 2008. **49**: p. 24-28.
18. USEPA, *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. 1998. 97 pp.
19. von Sonntag, C., Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science and Technology*, 2008. **58**(5): p. 1015-1021.
20. Pignatello, J.J., Oliveros, E., and MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006. **36**(1): p. 1-84.
21. Goswami, D.Y., A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1997. **119**: p. 101-107.
22. Malato Rodríguez, S., Blanco Gálvez, J., Maldonado Rubio, M.I., Fernández Ibáñez, P., Alarcón Padilla, D., Collares Pereira, M., Farinha Mendes, J., and Correia de Oliveira, J., Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, 2004. **77**(5): p. 513-524.
23. Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J.A., Mantzavinos, D., Maldonado, M.I., and Malato, S., Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and

- biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **88**(3-4): p. 448-454.
24. Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., and Paterlini, W.C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 2005. **66**(1): p. 86-91.
25. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., *Standard methods for the examination of water and wastewater ed. by Leonore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton*. 20th ed, New York: American Public Health Association.
26. ASTM, *1973 Annual Book of ASTM Standards*. Vol. 23: Water; Atmospheric Analysis. 1973.
27. OECD, *Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EMPA Test in OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*. 1992, OECD Publishing. 8 pp.
28. Amat, A.M., Arques, A., Galindo, F., Miranda, M.A., Santos-Juanes, L., Vercher, R.F., and Vicente, R., Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **73**(3-4): p. 220-226.
29. Arques, A., Amat, A.M., García-Ripoll, A., and Vicente, R., Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. **146**(3): p. 447-452.
30. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., and Malato, S., Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 2009. **43**(3): p. 661-668.
31. Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., and Pulgarin, C., Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 2002. **76**(2-4): p. 301-315.
32. Blanco Gálvez, J. and Malato Rodríguez, S., *Solar Detoxification*. 2003, UNESCO.

Anexos

Tabela I. Resultados do ensaio cinético do tratamento foto-Fenton solar das águas da indústria corticeira com 20 mg Fe²⁺/L.

Amostra	Dia	Hora	V _{A. Lavagem} (L)	V _{total} (L)	Q _{UV} (kJ/L)	pH	T (°C)	COD (mg/L)	Abs. 254 nm	Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ cons. (mM)
1	08-03-2010	13:50	1,42	16,42	0	6,06	15,5	693,80	0,93	0,00	0,0	0,0
2		14:50	0	16,42	1,31	2,66	12,5	574,80	0,74	0,00	595,0	0,0
3	09-03-2010	9:52	0	16,42	1,81	2,77	9,7	616,00	0,70	19,15	425,4	2,0
4		11:23	0,72	17,14	10,43	3,25	25,7	540,80	0,59	16,07	273,0	6,5
5		13:53	2	19,14	28,31	2,85	38,8	577,00	0,53	19,60	24,5	18,2
6		14:50	3	22,14	33,40	2,68	35,6	454,22	0,29	19,42	117,5	29,3
7	10-03-2010	16:35	0	22,14	39,32	2,66	27,6	293,30	0,18	20,30	240,0	41,8
8		9:46	3,5	25,64	41,23	3,00	14,6	250,70	0,09	20,96	12,9	48,5
9		11:46	4,5	30,14	47,30	2,82	23,5	125,67	0,05	20,18	29,3	62,0
10		13:30	0	30,14	52,77	2,88	26,4	42,58	0,01	9,28	0,2	68,0

Tabela II. Resultados do ensaio cinético do tratamento foto-Fenton solar das águas da indústria corticeira com 40 mg Fe²⁺/L.

Amostra	Dia	Hora	V _{A. Lavagem} (L)	V _{total} (L)	Q _{UV} (kJ/L)	pH	T (°C)	COD (mg/L)	Abs. 254 nm	Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ cons. (mM)
1	10-03-2010	16:07	3,2	18,2	0	6,34	-	722,50	1,01	0,00	0,0	0,0
2	11-03-2010	10:18	1,1	19,3	1,60	3,03	18,3	588,50	0,68	0,00	724,8	0,9
3		11:30	3	22,3	7,35	2,70	24,1	467,85	0,47	26,98	509,3	13,2
4		13:36	4,5	26,8	18,24	2,84	31,9	389,36	0,26	43,96	26,9	40,6
5		14:14	3,5	30,3	21,06	2,90	33,1	280,98	0,21	42,07	46,5	54,3
6	11-03-2010	14:49	3	33,3	23,21	3,06	29,6	168,33	0,16	42,45	18,8	63,3
7		15:35	1,46	34,76	25,25	3,53	29,8	96,28	0,06	43,88	3,3	69,4
8		16:12	0	34,76	26,16	3,23	25,1	74,76	0,05	41,99	2,2	71,8

Tabela III. Resultados do ensaio cinético do tratamento foto-Fenton solar das águas da indústria corticeira com 60 mg Fe²⁺/L.

Amostra	Dia	Hora	V _{A. Lavagem} (L)	V _{total} (L)	Q _{UV} (kJ/L)	pH	T (°C)	COD (mg/L)	Abs. 254 nm	Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ cons. (mM)
1	17-03-2010	10:35	3	18	0,00	5,81	15,1	779,32	1,01	0,00	0,0	0,0
2		11:00	0	18	1,54	2,66	20,0	618,50	0,77	0,00	1376,1	0,0
3		12:27	2,5	20,5	7,65	2,73	30,2	514,02	0,51	61,80	187,3	32,2
4		13:19	3	23,5	10,94	2,75	29,9	393,59	0,32	61,20	97,9	57,9
5		14:00	1,5	25	13,32	2,88	28,2	244,08	0,27	64,97	281,6	73,6
6		14:33	2	27	15,05	2,96	27,5	143,92	0,20	66,48	18,4	90,0
7		15:10	4	31	16,46	2,91	27,1	108,96	0,09	48,52	2,6	100,6
8		16:01	0	31	18,10	2,75	26,4	47,52	0,06	33,88	2,7	116,8

Tabela IV. Resultados do ensaio cinético do tratamento foto-Fenton solar das águas da indústria corticeira com 80 mg Fe²⁺/L.

Amostra	Dia	Hora	V _{A. Lavagem} (L)	V _{total} (L)	Q _{UV} (kJ/L)	pH	T (°C)	COD (mg/L)	Abs. 254 nm	Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ cons. (mM)
1	22-03-2010	10:50	3,5	18,5	0,00	5,80	22,6	743,25	0,97	0,00	0,0	0,0
2		11:00	1,5	20	0,99	2,93	23,5	640,75	0,77	0,00	1395,8	-4,9
3		12:01	4	24	6,57	2,80	32,0	442,06	0,43	66,50	39,2	46,6
4		12:40	4	28	9,95	3,07	34,3	221,40	0,14	84,80	11,8	71,3
5		13:17	2,5	30,5	12,88	3,43	32,3	90,49	0,08	83,29	6,1	88,6
6		13:47	2,5	33	15,03	3,05	-	43,40	0,02	63,48	0,4	97,1
7		14:15	0	33	16,89	2,84	28,9	60,64	0,03	47,63	0,0	104,3

Tabela V. Resultados do teste de Zahn-Wellens.

Amostras	t = 0 horas		t = 3 horas		t = 3 dias		t = 7 dias		t = 14 dias		t = 20 dias		t = 28 dias	
	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)	COD (mg/L)	D _t (%)
1	763,30	0,0	582,75	0,0	542,20	7,4	470,60	19,5	473,20	19,8	435,10	25,8	396,30	33,2
2	510,20	0,0	515,20	0,0	466,80	9,9	418,10	19,2	378,00	27,8	350,20	32,6	291,00	44,9
3	439,10	0,0	432,60	0,0	338,30	22,5	296,90	31,8	275,30	37,9	--	42,0	216,95	51,6
4	355,20	0,0	318,00	0,0	207,20	35,9	172,80	46,5	164,92	50,3	148,35	54,5	126,36	62,7
5	229,00	0,0	184,90	0,0	106,40	44,4	73,60	61,9	68,80	66,9	--	69,0	61,28	71,3
6	129,70	0,0	93,65	0,0	35,25	67,2	29,06	72,8	32,52	73,6	--	75,0	28,14	79,0
7	72,90	0,0	55,88	0,0	23,11	66,7	14,91	80,2	18,24	81,8	16,92	78,1	15,04	88,9
8	52,20	0,0	44,08	0,0	16,79	72,6	11,72	82,3	16,77	80,1	14,05	78,8	13,31	89,9
9	39,20	0,0	34,94	0,0	10,68	84,2	8,68	86,8	13,68	84,2	9,73	86,4	10,88	94,8
AL	281,90	0,0	227,90	0,0	136,95	41,5	118,00	49,4	117,65	51,4	116,56	50,5	108,08	55,9
Ref	760,00	0,0	599,75	0,0	443,80	26,5	134,30	78,2	52,12	92,7	14,17	98,5	12,26	99,5
Branco	0,00		3,68		5,72		4,56		8,75		5,47		9,24	

Tabela VI. Parâmetros analisados para as amostras recolhidas durante o ensaio foto-Fenton solar para a avaliação da biodegradabilidade.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH (escala de Sørensen)	6,53	3,09	2,80	2,81	2,85	2,79	2,77	2,82	2,76
Temperatura (°C)	17,3	36,5	31,9	24,7	33,5	37,9	34,9	20,8	25,3
Turvação (NTU)	58,08	83,50	90,54	194,86	275,69	368,26	791,69	807,84	912,77
COD (mg/L)	763,3	510,2	439,1	355,2	229,0	129,7	72,9	52,2	39,2
Polifenóis (mg/L ácido cafeico)	303,7	180,8	135,2	96,3	66,6	47,0	37,1	37,3	19,1
Aromáticos (Absorvância 254 nm)	0,97	0,53	0,37	0,20	0,11	0,04	0,03	0,02	0,03
H₂O₂ consumido (mM)	0,0	15,3	29,6	43,1	55,8	67,7	79,1	89,9	100,2
CQO (mg O₂/L)	1786	1274	949	690	603	367	169	112	96
CBO₅ (mg O₂/L)	320	260	320	240	170	120	40	40	30
CBO₅/CQO	0,18	0,20	0,34	0,35	0,28	0,33	0,24	0,36	0,31
Ferro diss. (mg/L)	-	54,4	47,8	41,9	47,0	44,7	44,4	41,7	29,4
Azoto amoniacal (mg N-NH₄/L)	1,8	21,5	50,3	67,2	100,0	115,0	140,0	150,0	155,0
Azoto total (mg N/L)	21,36	51,58	78,39	112,96	130,06	151,14	177,46	183,46	199,74
Fósforo total (mg P/L)	17,7	16,6	14,8	14,5	14,9	15,5	24,5	19,9	26,7
Cloretos (mg Cl/L)	195,3	173,7	130,7	134,0	71,7	86,9	89,1	109,4	89,5
Nitratos (mg NO₃⁻/L)	3,2	8,0	11,6	14,9	13,1	22,8	22,8	26,9	25,5
Nitratos (mg N-NO₃⁻/L)	0,7	1,8	2,6	3,4	3,0	5,1	5,1	6,1	5,8
Sulfatos (mg SO₄²⁻/L)	25,9	633,7	1047,1	1063,5	1022,2	1244,4	1543,0	1813,6	1972,2

Tabela VII. Resultados do ensaio do tratamento foto-Fenton solar da água da lavagem das rolhas.

Amostra	Dia	Hora	UV (W/m ²)	Q _{UV} (kJ/L)	pH	T (°C)	COD (mg/L)	Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ cons. (mM)
1		9:50		-5	9,25	10,6	272,84	0	5644,0	0,0
2		10:21		0	2,73	12,2	232,24	0	5130,0	15,1
3		11:22	18,34	3,84	2,74	17,9	185,44	17,94	4396,0	36,7
4	15-12-2009	12:19	24,22	8,57	2,8	22,9	141,64	17,28	4046,0	47,0
5		13:18	25,23	13,67	2,89	24,3	105,94	17,49	2914,0	80,3
6		14:21	20,32	18,06	2,96	23,6	64,44	17,52	1888,5	110,5
7		15:19	12,67	20,58	3,01	22,2	53,68	16,53	951,3	138,0
8		16:11	3,83	21,27	2,97	14,3	40,82	16,30	371,0	155,1
9	16-12-2009	9:50		21,27	3,01	5,4	33,21	16,30	101,3	163,0