



Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente



**Desenvolvimento de processos físico-químicos de precipitação
e oxidação para tratamento de efluentes provenientes da
produção de azeite**

Alexandra Isabel Godinho Afonso

Beja

2017

Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente

**Desenvolvimento de processos físico-químicos de precipitação
e oxidação para tratamento de efluentes provenientes da
produção de azeite**

**Dissertação de mestrado, realizada no Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-
Alimentar do Alentejo (CEBAL), apresentada na Escola Superior Agrária do
Instituto Politécnico de Beja (IPBeja)**

Elaborado por: Alexandra Isabel Godinho Afonso

**Orientadora Interna: Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho, professora da
Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja (IPBeja)**

**Doutora Maria Teresa Borralho Marques dos Carvalhos, professora
da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja (IPBeja)**

**Orientadora Externa: Doutora Ana Rita Prazeres, Investigadora do Centro de
Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL)**

Beja

2017

*Ao meu filho, António
e aos meus pais
Maria Vitória e António Afonso*

Agradecimentos

Agradeço aos docentes do Mestrado em Engenharia do Ambiente da Escola Superior Agrária de Beja, Doutora Ana Pardal, Doutora Adelaide Almeida, Doutora Teresa Carvalhos, Doutora Anabela Durão, Doutora Patrícia Palma, pela confiança, incentivo e partilha de conhecimento durante a minha jornada, em especial à Doutora Maria de Fátima Carvalho, pela amizade e bons conselhos.

Aos colegas do Mestrado de Engenharia do Ambiente, turma de 2015/16, pela boa disposição e companheirismo.

Ao CEBAL- Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo e às investigadoras Eliana Jerónimo e Fátima Duarte por me terem acolhido no CEBAL para realização do trabalho de investigação.

À Doutora Ana Rita Prazeres, investigadora coordenadora do projeto HYDROREUSE, por ter acreditado em mim, e pelo enorme (astronómico) incentivo, amizade e compreensão durante a realização deste trabalho de investigação.

A todos os colaboradores do CEBAL e IPBeja pela partilha de conhecimento, incentivo e amizade, em especial à Flávia Fernandes, Silvana Luz, Ivone Torrado e Raquel Guerreiro.

Por último, mas não menos importante à minha família, pelo apoio, carinho e essencialmente pela extrema paciência, fundamental para a concretização desta etapa, há muito desejada.

A todos, Obrigado.



HYDROREUSE

www.hydroreuse.pt

*Esta tese de mestrado foi integrada no âmbito do projeto **HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate/Treatment and reuse of agro-industrial wastewaters using an innovative hydroponic system with tomato plants (ALT20-03-0145-FEDER-000021)**, financiado pelo Programa Operacional Regional do Alentejo (ALENTEJO 2020, PORTUGAL 2020), através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).*



Índice

Resumo	9
Abstract.....	10
1. Justificação e objetivos	11
2. Introdução	12
2.1. Considerações gerais	12
2.2. Processo de produção de azeite.....	12
2.3. Efluentes provenientes da produção de azeite	15
2.4. Processos convencionais de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite.....	17
2.5. Processos físico-químicos para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite.....	21
2.5.1. Precipitação química básica.....	21
2.5.2. Precipitação química com compostos de ferro	22
2.5.3. Precipitação química ácida	23
2.5.4. Oxidação química	24
2.6. Enquadramento legal.....	25
3. Materiais e métodos	28
3.1. Recolha e caracterização do efluente	28
3.2. Processos de tratamento desenvolvidos	28
3.2.1. Ensaio de precipitação química básica.....	29
3.2.2. Ensaio de precipitação química com compostos de ferro	29
3.2.3. Ensaio de precipitação química ácida	29
3.2.4. Ensaio de oxidação química.....	30
3.3. Métodos analíticos	30
3.3.1. pH, temperatura e condutividade elétrica	30
3.3.2. Absorvâncias características	30
3.3.3. Turvação	31
3.3.4. Carência química de oxigénio.....	31
3.3.5. Fósforo total.....	31
3.3.6. Alcalinidade.....	31
3.3.7. Hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos	32
3.3.8. Dureza total, cálcica e magnésiana	32
3.3.9. Fenóis Totais.....	32
4. Resultados e discussão	33
4.1. Caracterização do efluente de lagar	33

4.2.	Estudo do tratamento por precipitação química básica	35
4.2.1.	Estudo do tratamento por precipitação química com cal hidratada	35
4.2.2.	Estudo do tratamento por precipitação química com hidróxido de sódio	39
4.3.	Estudo do tratamento por precipitação química com compostos de ferro.....	43
4.3.1.	Estudo do tratamento por precipitação química com cloreto de ferro	43
4.3.2.	Estudo do tratamento por precipitação química com sulfato de ferro.....	47
4.4.	Estudo do tratamento por precipitação química ácida.....	51
4.4.1.	Estudo do tratamento por precipitação química com ácido clorídrico.....	51
4.4.2.	Estudo do tratamento por precipitação química com ácido sulfúrico	54
4.4.3.	Estudo do tratamento por precipitação química com ácido nítrico	57
4.5.	Estudo do tratamento por oxidação química	60
4.5.1.	Estudo do tratamento por oxidação com hipoclorito de cálcio	60
4.5.2.	Estudo do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogénio.....	64
4.5.3.	Estudo do tratamento por oxidação com de peróxido de cálcio.....	68
4.6.	Estudo comparativo das eficiências dos tratamentos aplicados	72
5.	Considerações finais e perspetiva futura	74
6.	Publicações	75
6.1.	Artigos em revistas nacionais	75
6.2.	Artigos em atas de congressos	75
6.3.	Comunicações orais	75
6.4.	Protótipos laboratoriais.....	77
6.5.	Patente	77
7.	Referências bibliográficas	78

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama do processo de produção de azeite	13
Figura 2: Sequência do procedimento utilizado nos diversos ensaios.....	28
Figura 3: Amostra de efluente proveniente do lagar X.....	33
Figura 4: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química básica com cal hidratada a pH 11 (B), pH 11,5 (C), pH 12 (D), pH 12,5 (E) e pH 12,75 (F).....	35
Figura 5: Estudo do tratamento por precipitação química com cal hidratada. Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m ⁻¹ ; Mg ²⁺ =73,6 mg.L ⁻¹ ; Ca ²⁺ =210,6 mg.L ⁻¹ ; HCO ₃ ⁻ =2039,2 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	36
Figura 6: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho .	38
Figura 7: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química básica com hidróxido de sódio a pH 11 (B), pH 11,5 (C), pH 12 (D), pH 12,5 (E) e pH 12,75 (F).....	39
Figura 8: Estudo do tratamento por precipitação química com hidróxido de sódio	40
Figura 9: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com hidróxido de sódio de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho	42
Figura 10: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química com cloreto de ferro para concentração de 0,10 (B) 0,20 (C) 0,40 (D) 0,60 (E); 0,80 (F) e 1,00 g L ⁻¹ (G).....	43
Figura 11: Estudo do tratamento por precipitação química com cloreto de ferro	44
Figura 12: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com FeCl ₃ de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração	46
Figura 13: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química com FeSO ₄ para concentração de 0,10 (B) 0,20 (C) 0,40 (D) 0,60 (E); 0,80 (F) e 1,00 g.L ⁻¹ (G)	47
Figura 14: Estudo do tratamento por precipitação química com sulfato de ferro.....	48
Figura 15: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com FeSO ₄ de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho	50
Figura 16: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido clorídrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D).....	51
Figura 17: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido clorídrico	52
Figura 18: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido sulfúrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D)	54
Figura 19: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido sulfúrico.....	55
Figura 20: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido nítrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D)	57

Figura 21: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido nítrico	58
Figura 22: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com hipoclorito de cálcio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (D) 4,0 (E); 5,0 (F); 6,0 (G) e 7,5 g.L ⁻¹ (H)	60
Figura 23: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com hipoclorito de cálcio.....	61
Figura 24: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com hipoclorito de sódio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração	63
Figura 25: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com peróxido de hidrogénio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (E) 4,0 (E); 5,0 (F); e 6,0 g.L ⁻¹ (G).....	64
Figura 26: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com peróxido de hidrogénio.....	65
Figura 27: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com peróxido de hidrogénio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração.....	67
Figura 28: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com peróxido de cálcio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (D) 4,0 (E); 5,0 (F); 6,0 (G); 7,5 (H) e 9,0 g.L ⁻¹ (I)	68
Figura 29: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com peróxido de cálcio	69
Figura 30: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com peróxido de cálcio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração	71

Índice de Tabelas

Tabela 1: Principais inputs e outputs nos procesos de produção de azeite (adpatado de Azbar <i>et al.</i> , 2004)	15
Tabela 2: Composição físico-química de efluentes provenientes da produção de azeite	16
Tabela 3: Resumo das tecnologias de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite (adaptado de Paraskeva & Diamadopoulos, 2006)	19
Tabela 4 (continuação): Resumo das tecnologias de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite (adaptado de Paraskeva & Diamadopoulos, 2006)	20
Tabela 5: Valores estabelecidos pelo Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de Agosto para descarga de águas residuais e para águas destinadas à rega	27
Tabela 6: Caracterização do efluente proveniente da produção de azeite	34
Tabela 7: Caracterização físico-química dos efluentes obtidos e eficiências de remoção nas condições operacionais ótimas	73

Lista de abreviaturas, acrónimos e siglas

Abs – Absorvância

Abs/Abs₀ – Absorvância/Absorvância inicial

CBO₅ – Carência bioquímica em oxigênio

CE – Condutividade elétrica

CQO – Carência química em oxigênio

PVC – Policloreto de polivinila

SAR – Razão de adsorção de sódio

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

VLE – Valor limite de emissão

VMA – Valor máximo admissível

VMR – Valor máximo recomendado

Resumo

A gestão dos efluentes provenientes da produção de azeite tem sido conduzida por aplicação de diversos tratamentos físico-químicos e biológicos, bem como a utilização no solo. No entanto, o mecanismo mais utilizado continua a ser o armazenamento em lagoas e a evaporação natural nos períodos mais quentes do ano. Este trabalho consistiu na caracterização das águas residuais de um lagar de sistema contínuo de duas fases situado na região do Baixo Alentejo e no desenvolvimento de processos inovadores de precipitação química (ácida, básica e com compostos de ferro) e processos de oxidação química (com peróxido de cálcio, peróxido de hidrogénio e hipoclorito de sódio). Estes efluentes apresentavam propriedades ácidas com pH entre 4–5, cor escura, cheiro intenso e desagradável, carência química de oxigénio (CQO) entre 7000-8000 mg.L⁻¹, e os seguintes teores médios de nutrientes: 210,6 mg.L⁻¹ de cálcio, 73,2 mg.L⁻¹ de magnésio e 1049,7 mg.L⁻¹ de fósforo. Além disso, estas águas residuais exibiam uma condutividade elétrica (CE) média de 2,69 dS.m⁻¹ e um teor de fenóis totais de 540,4 mg de equivalentes de ácido gálico.L⁻¹. Estes processos foram, no geral, eficazes na redução da turvação (8,2-100%), CQO (1,3-57,9%), fósforo total (2,1-95,2%) e fenóis totais (14,4-94,0%), no entanto o efluente tratado apresentou aumento do teor de magnésio e condutividade elétrica.

Palavras-chave: precipitação, oxidação, agroindústrias, matéria orgânica, turvação, fenóis totais, fósforo.

Abstract

The management of olive mill wastewater has been conducted by applying of various physicochemical and biological treatments, as well as the use on the soil. However, the most commonly used mechanism remains the lagoon storage and natural evaporation during the hottest periods of the year. Thus, the objective of this work was the characterization and treatment of olive mill wastewater. This work consisted of the characterization of waste water from a continuous two - phase system winery located in the Baixo Alentejo region and the development of innovative processes of chemical precipitation (acid, basic and iron compounds) and chemical oxidation processes (with peroxide of calcium, hydrogen peroxide and sodium hypochlorite). These effluents presented acidic properties with pH between 4–5, dark color, intense and unpleasant odor, chemical oxygen demand (COD) between 7000-8000 mg.L⁻¹, and the following average levels of nutrients: 210,6 mg.L⁻¹ of calcium, 73,2 mg.L⁻¹ of magnesium and 1049,7 mg.L⁻¹ of phosphorus. In addition, these wastewaters exhibited an average electrical conductivity (EC) of 2,69 dS.m⁻¹ and a total phenol content of 540,4 mg of gallic acid equivalents.L⁻¹. The treatability tests consisted of the development of basic, iron, acid chemical precipitation and oxidation processes under different operating conditions. Generally, these processes were effective in reducing turbidity (8,2-100%), COD (1,3-57,9%), phosphorus (2,1-95,2%) and total phenols (14,4-94,0%), increasing the magnesium content and electrical conductivity in the treated effluent.

Keywords: precipitation, oxidation, agroindustry, organic matter, turbidity, total phenols, phosphorus

1. Justificação e objetivos

A indústria da produção de azeite é uma das agroindústrias de grande importância para a região do Alentejo e, tem-se revelado, nos últimos anos, uma grande aposta, permitindo o desenvolvimento económico e cultural da região.

O crescimento da área de olival e a construção de novos lagares de azeite, têm provocado grandes impactes ambientais, nomeadamente no que se refere aos efluentes líquidos, que contêm na sua composição química elevado teor de diversos compostos poluentes, como matéria orgânica, fenóis e ácidos orgânicos.

Com este trabalho de investigação, desenvolvido no âmbito do projeto de investigação Científica e Desenvolvimento Tecnológico HYDROREUSE (ALT20-03-0145-FEDER-000021), pretende-se o desenvolvimento de processos inovadores para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite que permitam a sua reutilização em sistema hidropónico inovador com plantas de tomate.

Assim, este trabalho de investigação tem os seguintes objetivos específicos:

- I. Caracterização físico-química de efluentes provenientes da produção de azeite em termos de pH, condutividade elétrica, absorvâncias características, turvação, carência química de oxigénio, fósforo, alcalinidade, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, dureza total, cálcio, magnésio e fenóis totais.
- II. Desenvolvimento de processos físico-químicos inovadores de precipitação e oxidação para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite com redução dos compostos poluentes.
- III. Divulgação dos resultados obtidos através de apresentação em congressos/seminários nacionais e internacionais, e submissão de patente.

2. Introdução

2.1. Considerações gerais

A produção de azeite é das atividades agroindustriais mais antigas dos países da orla mediterrânea, nomeadamente em Portugal, Espanha, Itália, Grécia, Marrocos, Turquia e Tunísia, resultado do clima propício nesta região (Aires, 2007).

Em Portugal, a maior região demarcada por esta atividade é o Baixo Alentejo, seguindo-se o Alto Alentejo e Trás-os-Montes. A campanha de produção de azeite centra-se nos meses entre Novembro e Fevereiro.

Nos anos 90, devido às políticas agrícolas, reduziu-se o olival tradicional. Recentemente tem sido notória a aposta na criação de lagares de azeite modernos que têm permitido o crescimento de área de olival intensivo e a produção de azeite. Consequentemente, aumenta a geração de subprodutos da produção de azeite, bagaço e efluentes líquidos.

Os efluentes líquidos provenientes da produção de azeite, usualmente denominados de águas ruças (ou russas), foram durante anos descarregados nos coletores municipais, e até mesmo diretamente nos recursos hídricos. Atualmente esta atividade provoca impactos ambientais consideráveis. Nos últimos anos a descarga destes efluentes encontra-se regulamentada através de legislação específica como se refere mais adiante na secção 2.6..

2.2. Processo de produção de azeite

Inicialmente o processo de produção de azeite consistia apenas no esmagamento da azeitona com a adição de água. Com a evolução tecnológica e modernização, o processo de produção de azeite alterou-se, contudo, a adição de água continua presente.

Embora existam diferentes processos de produção de azeite (Figura 1), as principais etapas são comuns, diferindo nas quantidades de água adicionada, o que posteriormente se reflete na produção de efluentes. As principais etapas da produção de azeite incluem a remoção de folhas, limpeza e lavagem da azeitona, moenda, batadura e por fim separação de fases.

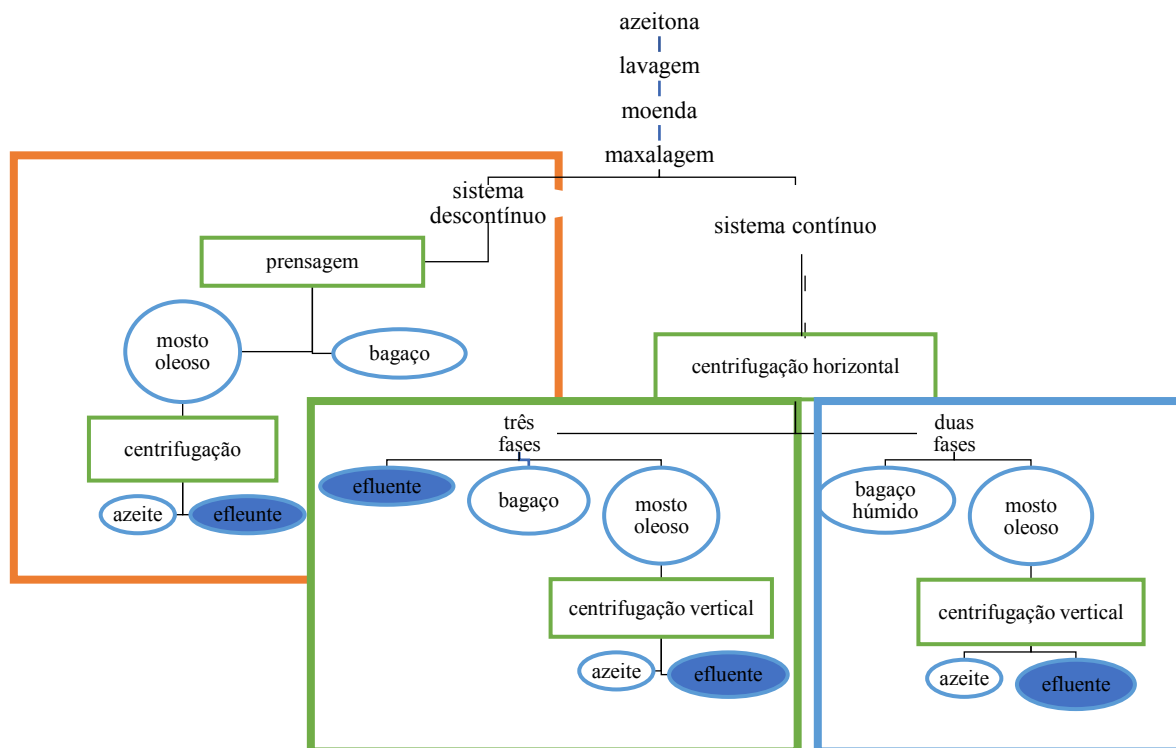


Figura 1: Diagrama do processo de produção de azeite

Numa primeira etapa realiza-se a remoção de folhas e pequenos ramos de oliveira que são provenientes dos métodos, manual ou mecânico, da apanha da azeitona. Nesta etapa são adicionados 10 a 12 L de água por cada 100 kg de azeitona (Ferraz, 2012) para limpeza e lavagem da azeitona, que posteriormente irá influenciar o caudal do efluente líquido.

Em seguida ocorre a moenda, cujo objetivo é a formação de uma pasta de azeitona por esmagamento da mesma com recurso a moinhos para extração do azeite. Segue-se a batedura, ou malaxagem, que consiste em misturar de forma lenta, uniforme e com aquecimento a pasta de azeitona.

Estas duas etapas, comuns a qualquer sistema de produção de azeite, permitem aumentar a quantidade de azeite extraível (Aires, 2007) e têm como objetivos preservar a qualidade do azeite e facilitar a separação das fases sólida e líquida (Aparicio & Harwood, 2013).

Na separação de fases existem dois métodos que permitem a separação dos constituintes do líquido da pasta de azeitona, nomeadamente o processo de prensagem (sistema descontínuo) e o processo de centrifugação (sistema contínuo) (Ferraz, 2012; Kapellakis *et al.*, 2008).

Do processo tradicional de sistema de prensas, ou processo descontínuo, inicialmente utilizado passou-se para um processo de centrifugação com sistema de extração contínuo de três fases, e posteriormente surgiu o processo de centrifugação com sistema de extração contínuo de duas fases, tal como apresentado na Figura 1 (Aires, 2007). Qualquer destes processos continua a ser utilizado, sendo que cada um deles apresenta vantagens e desvantagens.

O processo de produção de azeite por prensas, ou sistema tradicional, embora seja antigo, ainda se usa em alguns lagares de baixa produtividade. Como o próprio nome indica a massa de azeitona é sujeita a uma pressão hidráulica. Neste processo é feita a separação da fase sólida, o bagaço, da fase líquida, o mosto que contém azeite e água (Figura 1). Posteriormente o azeite é separado da água por decantação e/ou centrifugação. Neste processo é ainda adicionada água, entre 30 a 50 L por cada 100 kg de azeitona (Halvadakis & Niaounakis, 2006), quando é difícil de processar ou a fase líquida não se separa facilmente. O azeite produzido por este sistema é de melhor qualidade, mas depende das condições de higiene do lagar, uma vez que a prensa deve estar limpa para evitar que o azeite produzido retenha substâncias já oxidadas de extrações anteriores. Este sistema de extração requer mais mão-de-obra, sendo mais lento e produz um efluente líquido com elevada carga orgânica (Aires, 2007; Aparicio & Harwood, 2013).

O processo de produção de azeite por centrifugação, ou sistema contínuo, utiliza centrífugas horizontais, *decanter*s, para separar, por densidade, as diferentes fases da pasta de azeitona.

No sistema de extração contínuo de três fases (Figura 1), cuja denominação advém do número de frações resultante do processo, mosto oleoso, efluentes líquidos e bagaço, o processo é feito com adição de água quente (40 a 60% da quantidade em peso de azeitona (Ferraz, 2012)) para tornar a pasta de azeitona mais fluída e permitir a separação das fases. Numa primeira etapa ocorre a separação do bagaço da fase líquida, em centrífugas horizontais. Posteriormente ocorre a separação do azeite da água, em centrífugas verticais. Este sistema requer menor mão-de-obra, sendo mais rápido, mas consome mais quantidade de água, o que se reflete na quantidade de efluente líquido produzido.

Com a finalidade de minimizar a quantidade de água utilizada no processo, surgiu o sistema de extração contínuo de duas fases (Figura 1), cuja denominação advém das frações resultantes, mosto oleoso e bagaço húmido. Tal como no sistema de três fases, ocorre a primeira separação numa centrífuga horizontal, que permite separar a fase líquida, o mosto oleoso, da fase sólida, bagaço húmido. Segue-se a segunda separação numa centrífuga vertical, que permite a separação entre o azeite e a água. Neste processo é apenas adicionado 25 a 30% de água em relação à quantidade de mosto oleoso produzido, (Ferraz, 2012) e conseqüentemente produz menor quantidade de efluente, o que leva a considerar este processo como ecológico. Contudo a produção de bagaço é elevada assim como o seu teor de humidade (Halvadakis & Niaounakis, 2006).

Assim, resumidamente, durante o processo de extração de azeite são produzidos resíduos sólidos desde folhas e pequenos ramos, a subprodutos líquidos e sólidos como o bagaço de azeitona. Na Tabela 1 apresenta-se os principais *inputs* e *output* nos diferentes processos de produção de azeite.

Tabela 1: Principais inputs e outputs nos processos de produção de azeite (adaptado de Azbar *et al.*, 2004)

Processo		Inputs	Output	
Sistema tradicional	Azeitona	1000 kg	Azeite	≈200 kg
	Água de lavagem	0,1 – 0,12 m ³	Resíduo sólido (25% água + 6% azeite)	≈400 kg
			Efluente (88% água + sólidos e azeite)	≈600 kg
Sistema de três fases	Azeitona	1000 kg	Azeite	200 kg
	Água de lavagem	0,1 – 0,12 m ³	Resíduo sólido (50% água + 4% azeite)	500 – 600 kg
	Água na centrifugação	0,5 – 1 m ³	Efluente	1000 – 1200 kg
	Água de limpeza	0,01 m ³	(94% água + 1% azeite)	
Sistema de duas fases	Azeitona	1000 kg	Azeite	200 kg
	Água de lavagem	0,1 – 0,12 m ³	Resíduo sólido + Efluente (60% água + 3% azeite)	800 – 950 kg

Como se pode ver na Tabela 1, verifica-se que o resíduo sólido produzido, quer pelo sistema tradicional, quer pelo de três fases, é rico em água, e os resíduos produzidos durante a produção de azeite contêm entre 1 a 6% de azeite. O sistema de três fases, comparativamente com os outros sistemas é aquele que requer maior quantidade de água durante o processo de produção de azeite e consequentemente aquele que produz maior quantidade de efluentes. O sistema de duas fases, para além de necessitar de menor quantidade de água durante o processo de produção de azeite, é aquele que apresenta menor quantidade de efluentes produzidos.

2.3. Efluentes provenientes da produção de azeite

Os efluentes provenientes da produção de azeite resultam principalmente da adição de água nas diferentes etapas do processo, nomeadamente, lavagem, malaxagem e separação. Além disso, a água proveniente da azeitona e vegetação e as operações de limpeza das infraestruturas e equipamentos do lagar também contribuem para a produção de efluentes.

A composição dos efluentes, qualitativa e quantitativamente, depende de diversos fatores: água de vegetação e azeitona, resultado da variedade e maturação da azeitona; tipo de solo; época de colheita de azeitona; pesticidas e fertilizantes utilizados, e condições climáticas (Halvadakis & Niaounakis, 2006). A quantidade de água utilizada nas diferentes etapas e o sistema de extração também influenciam a composição dos efluentes, sendo que quanto maior a quantidade de água menor a concentrações dos diferentes componentes nos efluentes. Além disso, a composição destes efluentes também depende do tempo de armazenamento, ou seja, da fermentação anaeróbia e aeróbia de

diversos compostos orgânicos, da emissão de compostos voláteis, do aumento do pH e da precipitação de sólidos. (Halvadakis & Niaounakis, 2006).

A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas de efluentes provenientes da produção de azeite. Estes efluentes apresentam características ácidas (pH entre 4,6 e 5,7), cor escura (castanho-avermelhado), cheiro intenso e desagradável, elevada condutividade elétrica (5 – 81 dS.m⁻¹), elevado teor em fenóis (0,8 – 10,7 g.L⁻¹), matéria orgânica sob a forma de CQO (16,5 – 174 g.L⁻¹), bactérias e fungos, açúcares e ácidos orgânicos.

Tabela 2: Composição físico-química de efluentes provenientes da produção de azeite

Referência	pH	CE dS.m ⁻¹	CQO g.L ⁻¹	CBO ₅ g.L ⁻¹	Matéria seca g.L ⁻¹	Fenóis g.L ⁻¹	N _{total} g.L ⁻¹
(Paredes <i>et al.</i> , 1999)	5,17	5,50	--	--	71,9	1,6	0,63
(Vlyssides <i>et al.</i> ; 2004)	4,80	12,0	93,0	46	63,5	10,7	0,76
(Paraskeva <i>et al.</i> , 2007)	5,20	5,0	16,5	--	11,5	0,8	0,06
(Karpouzas <i>et al.</i> , 2010)	5,70	11,0	48,0	--	--	8,8	0,90
(El-Abbassi <i>et al.</i> , 2011)	5,30	24,0	156,0	--	90,0	4,1	--
(Komnitsas & Zaharaki, 2012)	4,60	11,0	103,0	14	--	0,4	0,20
(Mekki <i>et al.</i> , 2013)	5,00	81,0	53,0	13,42	39,4	8,6	0,50
(Khoufi <i>et al.</i> , 2015)	4,80	17,5	150,0	37,5	53,2	8,9	--
(Sellami <i>et al.</i> , 2016)	5,30	11,8	174,0	45,63	12,6	2,5	--

Devido à sua composição orgânica, assim como presença de compostos orgânicos, ácidos, fenólicos, sais dissolvidos e matéria em suspensão (Halvadakis & Niaounakis, 2006) os efluentes provenientes da produção de azeite são considerados os efluentes da agroindústria de maior impacte ambiental. Acrescentado ainda o facto de apresentarem sazonalidade na produção, elevado número de lagar dispersos por uma grande área, torna economicamente, os efluentes provenientes da produção de azeite, de difícil tratamento e muito poluentes.

Neste contexto têm sido adotadas medidas para promover o tratamento destes efluentes, de forma a evitar as descargas em meio hídrico ou nas estações municipais de águas residuais domésticas, sem pré-tratamento. O processo de extração tem vindo a ser melhorado com redução de água adicionada ao processo, refletindo-se na redução de efluentes líquidos assim como a valorização destes efluentes na reutilização e na aplicação na agricultura.

2.4. Processos convencionais de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite

Com o objetivo de preservar o meio ambiente, nomeadamente recursos hídricos e solo, os países da bacia do Mediterrâneo, os quais são os maiores produtores de azeite, têm reunido esforços no desenvolvimento de tecnologias de tratamento dos resíduos provenientes da produção de azeite.

Durante muitos anos os efluentes eram apenas armazenados em lagoas. Neste processo, os efluentes eram armazenados cerca de três meses, e a fase líquida evaporava durante a época quente do ano. Para além de não ser a medida mais correta, apresentava a desvantagem do cheiro causado pelas emissões de compostos orgânicos voláteis e o aparecimento de insetos (moscas) (Halvadakis & Niaounakis, 2006).

Diversos tratamentos têm sido considerados ao longo dos anos. A Tabela 3 apresenta um resumo dos processos de tratamento físico-químicos, biológicos e combinados, e as eficiências na remoção da carga orgânica.

Processos físicos, através de diluição do efluente, sedimentação, centrifugação e filtração, têm sido aplicados, contudo nenhum destes processos se mostrou eficiente na redução de matéria orgânica e toxicidade presente no efluente proveniente da produção de azeite (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006).

Os processos biológicos são predominantes no tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite, tais como biodegradação anaeróbia, aeróbia e combinados (anaeróbio e aeróbio), biorremediação e compostagem (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006). Estes processos requerem o uso de microrganismos para degradar os efluentes. Os processos anaeróbios permitem remover matéria orgânica e os processos aeróbios permite remover matéria orgânica e nutrientes. Os processos anaeróbios, comparativamente com os processos físico-químicos, são mais económicos e eficientes no tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite (Halvadakis & Niaounakis, 2006).

Diversos oxidantes já foram aplicados para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite, desde peróxido de hidrogénio, ozono e Fenton, assim como a combinação de H_2O_2/UV , O_3/UV , etc. Contudo, os processos com ozono e peróxido de hidrogénio são os mais aplicados em efluentes provenientes da produção de azeite, devido a elevada capacidade de oxidação e uma vez que podem ser aplicados em condições normais de pressão e temperatura, sem formação de subprodutos problemáticos (Tsagaraki *et al.*, 2004).

Os processos físico-químicos de precipitação/floculação consistem na aplicação de produtos químicos e permitem destabilizar a matéria suspensa e coloidal dos efluentes provenientes da produção de azeite e formar precipitados que sedimentam, permitindo a redução de carga poluente. Estes processos físico-químicos quando aplicados a efluentes provenientes da produção de azeite, quer por redução ou aumento do pH do efluente, permitem a diminuição do CQO, CBO, assim como sólidos em suspensão e óleos (Tsagaraki *et al.*, 2004).

A neutralização, que permite a remoção do excesso de acidez ou alcalinidade dos efluentes, pode ser aplicada aos efluentes de lagar, normalmente, como pré-tratamento para remover a matéria orgânica suspensa (Aires, 2007).

O problema dos efluentes de lagar ainda está longe de ser resolvido, principalmente devido a fatores econômicos. A combinação de processos físico-químicos e biológicos permite tratar estes efluentes para padrões exigidos a um custo razoável (Paraskeva & Diamadopoulou, 2006).

Tabela 3: Resumo das tecnologias de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite (adaptado de Paraskeva & Diamadopoulos, 2006)

Tipo de tratamento	Resultados	Observações
Físico-químico	Remoção de 30 – 50% de CQO. Remoção de 80 – 95% de CQO após combinação de tecnologias físico-químicas.	Centrifugação, filtração, coagulação-floculação, adsorção.
Digestão anaeróbia	60 – 80% de remoção de CQO para tempos de retenção hidráulica de 2 – 5 dias. Até 90% de remoção de CQO para tempos de retenção hidráulicos de 25 dias.	Diluição, ajuste da alcalinidade e adição de nutrientes.
Tratamento físico-químico seguido de digestão anaeróbia	50 – 70% de remoção de CQO (tendo-se observado remoção de 95%). Redução de 90% de fenóis.	Recurso a tecnologias de pré-tratamento: filtração, coagulação, adsorção em carvão ativado granular, ozonização.
Pré-tratamento aeróbio seguido de digestão anaeróbia	Remoção de 40 – 60% de CQO no pré-tratamento e 60 – 90% de remoção de fenóis, redução da toxicidade.	Pré-tratamento com estirpes de microrganismos aeróbios.
Tratamento aeróbio	Remoção de 58 – 74% de CQO dependendo do teor de carga orgânica e tempos de retenção hidráulica; 81 – 84% para maiores tempos de retenção hidráulica.	Incluem lamas ativadas e zonas húmidas artificiais.

Tabela 4 (continuação): Resumo das tecnologias de tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite (adaptado de Paraskeva & Diamadopoulos, 2006)

Tipo de tratamento	Resultados	Observações
Combinação de processos biológicos	Remoções superiores a 90% de CQO e fenóis.	Combinação de processos anaeróbios e aeróbios.
Codigestão (digestão anaeróbia com águas residuais)	Remoção de 75 – 90% de CQO dependendo da diluição e pós-tratamento.	Tratamento biológico com outros resíduos e efluentes (excrementos de suínos, lamas de águas residuais, águas residuais urbanas, e resíduos de abate).
Oxidação e processos avançados de oxidação	Remoção de 40 – 60% de CQO. Remoção de 70 – 99% de CQO sob excesso de oxidante, condições supercríticas ou após pré-tratamento.	O ₃ /H ₂ O ₂ ; UV/H ₂ O ₂ , Fenton; oxidação do ar húmido, oxidação eletroquímica.
Processos combinados	Remoção de 80 – 90% de CQO.	Combinação de processos de oxidação/biológicos (ex. ozono/processo aeróbio), combinação de processos de membranas/físico-químicos.
Compostagem	Compostos com razoáveis índices de humidificação e germinação.	Compostagem com lamas de águas residuais urbanas e outros resíduos agroindustriais.

2.5. Processos físico-químicos para tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite

Geralmente a aplicação de processos físico-químicos a efluentes líquidos envolve a adição de substâncias químicas que permitem a remoção, por sedimentação, de sólidos dissolvidos e suspensos, matéria orgânica, nutrientes, óleos e gorduras, etc. Existem diferentes técnicas, consoante a substância aplicada. No presente trabalho de investigação serão desenvolvidos processos de precipitação e oxidação para o tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite.

2.5.1. Precipitação química básica

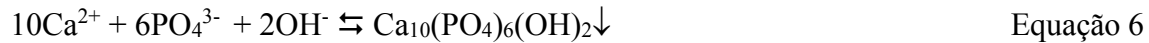
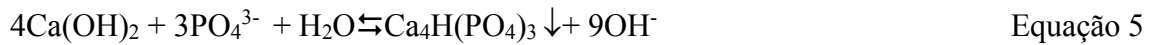
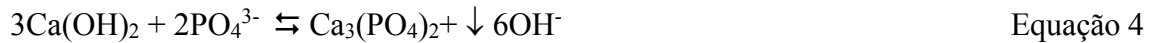
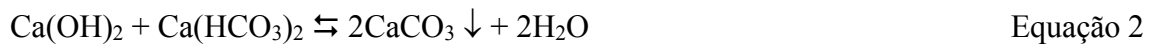
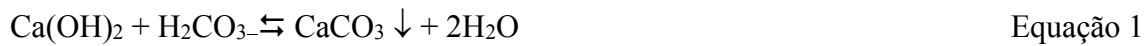
A elevação do pH como pré-tratamento antes da evaporação de efluentes de lagar permite reter maior quantidade de compostos orgânicos voláteis na fase sólida durante a evaporação, produzindo um efluente tratado com teor em CQO menor (Halvadakis & Niaounakis, 2006; Ferraz, 2012).

Existem diversas substâncias químicas alcalinas que podem ser utilizadas, contudo a escolha depende da sua aplicabilidade ao efluente e do custo. Os hidróxidos e carbonatos são os mais aplicados, sendo a cal hidratada a mais utilizada e capaz de reduzir até 50% de CQO (Aires, 2007). A sua aplicação provoca a formação de compostos insolúveis e uma floculação dos compostos em suspensão, assim como a remoção dos compostos fenólicos, tornando os efluentes de lagar facilmente biodegradáveis (Aires, 2007).

Em efluentes com sólidos dissolvidos e suspensos, a adição de precipitante básicos como cal e hidróxido de sódio favorece a formação de precipitados insolúveis, que por sedimentação podem ser removidos. Estes reagentes quando usados em tratamento de águas de abastecimento conferem a alcalinidade necessária à coagulação durante o processo de clarificação da água, podendo ser também utilizados em processos de amaciamento por precipitação (Alves, 2007), favorecendo a formação de precipitados de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio.

A aplicação de processo de precipitação química, nomeadamente com cal hidratada, em diversos efluentes é bastante usada. Em estações de tratamento de águas residuais (como tratamento terciário) permite, a pH elevado, a precipitação de fósforo, sólidos dissolvidos e suspensos, assim como a redução de microrganismos e azoto (Dowling *et al.*, 2015). Este processo foi eficazmente aplicado no tratamento de lixiviados de aterros sanitários com redução de CQO, condutividade elétrica, cálcio, magnésio, sódio, sulfatos e azoto amoniacal (Renou *et al.*, 2008). Em efluentes agroindustriais, como efluentes de produção de queijo (Rivas *et al.*, 2010), e em efluentes de lagar de azeite (Aktas *et al.*, 2001) a cal demonstrou vantagens na remoção de matéria orgânica, SST, óleos e gorduras, nutrientes e compostos fenólicos.

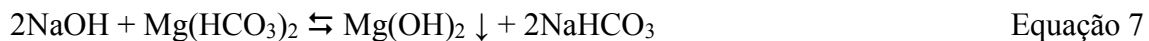
A adição de cal hidratada a efluentes que apresentem dureza, alcalinidade e fósforo pode levar à precipitação de carbonatos de cálcio e de magnésio, assim como precipitação de hidróxido de magnésio e fosfatos, de acordo com as seguintes reações (Renou *et al.*, 2008; Metcalf & Eddy, 2016; Prazeres, 2013):



A adição de cal hidratada favorece a precipitação dos íons tal como apresentado nas equações anteriores, e permite o arrastamento de partículas em suspensão com posterior deposição sob a forma de lama. Desta forma, a adição de cal hidratada possibilita a remoção de matéria orgânica e turvação, clarificação do efluente, assim como precipitação de metais, microrganismos, fósforo e SST (Prazeres, 2013)

A adição de hidróxido de sódio leva a elevação do pH dos efluentes e possibilita a precipitação, e arrastamento de matéria orgânica e compostos inorgânicos. Comparativamente com a cal hidratada, este processo é menos eficaz na remoção de fosfatos e algas (Prazeres, 2013).

Os catiões existentes no efluente reagem com anião hidróxido para formar hidróxidos de magnésio e cálcio, podendo também ocorrer a formação de carbonatos de cálcio e magnésio. Estes, como são insolúveis, aprisionam e arrastam as partículas suspensas e coloidais, com conseqüente precipitação de matéria orgânica, turvação, sólidos em suspensão, cálcio, magnésio, etc. A precipitação utilizando hidróxido de sódio é descrita de acordo com as seguintes reações (Prazeres *et al.*, 2016):



Tendo em conta as constantes de solubilidade, ocorre primeiramente a precipitação de carbonato de cálcio, seguido da precipitação de hidróxido de cálcio. A precipitação de hidróxido de magnésio ocorre primeiro, seguindo-se a precipitação de carbonato de magnésio (Prazeres *et al.*, 2016).

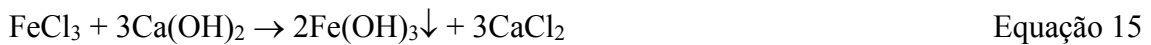
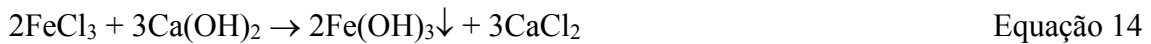
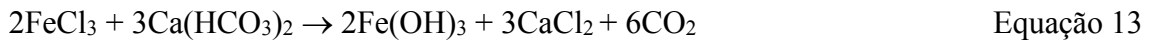
2.5.2. Precipitação química com compostos de ferro

A precipitação consiste na formação de agregados de partículas por adição precipitante que permite a remoção de matéria orgânica, e posteriormente uma melhor eficácia de tratamentos por digestão anaeróbia (Aires, 2007).

Os agentes precipitantes, como cloreto de ferro, sulfato férrico, sulfato de alumínio têm sido aplicados no tratamento de águas de abastecimento (Alves, 2007), lixiviados de

aterro sanitário (Takamizawa *et al.*, 1991; Rivas *et al.*, 2004), e efluentes da produção de azeite (Andreas *et al.*, 2006).

A aplicação de sulfato de ferro (FeSO₄) e cloreto de ferro (FeCl₃) em efluentes provenientes da produção de azeite origina precipitados de hidróxido de ferro (Halvadakis & Niaounakis, 2006). A aplicação de cloreto de ferro e aplicação de sulfato de ferro podem ser descritas de acordo com as seguintes reações (Rivas *et al.*, 2010)

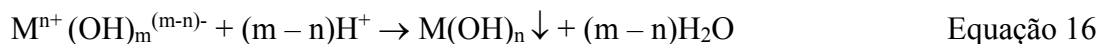


Devido à capacidade redutora deste tipo de efluente, o ferro trivalente é reduzido a ferro bivalente (Halvadakis & Niaounakis, 2006). A precipitação química com ferro em efluentes provenientes da produção de azeite permitiu uma redução de 40% de CQO, e uma diminuição significativa do teor de fenóis. Embora a maioria das substâncias orgânicas encontradas em efluentes provenientes da produção de azeite sejam difíceis de precipitar, este processo pode ser utilizado como pré-tratamento para remoção de matéria orgânica (Halvadakis & Niaounakis, 2006).

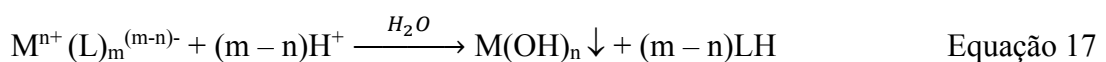
2.5.3. Precipitação química ácida

A redução do pH como pré-tratamento de efluentes de lagar não apresenta muitos desenvolvimentos. Para além da desestabilização dos colóides, a redução do pH contribui para a hidrólise ácida dos óleos em ácidos gordos, que podem ser facilmente separados dos efluentes. A aplicação de precipitação química ácida em efluentes da produção do queijo originou a formação de um precipitado branco com sedimentação floculenta, permitindo a redução de CQO e CBO₅, assim como turvação (Prazeres *et al.*, 2011). Quando aplicado em lixiviados de aterro sanitário, a precipitação química ácida permite redução de substâncias húmicas, hidratos de carbono e outros compostos orgânicos, assim como diminui da cor (Pacheco & Peralta-Zamora, 2004). A formação de precipitado em condições ácidas podem ser explicadas pelos seguintes argumentos (Rivas *et al.*, 2004):

- i) Existência de substâncias húmicas de diferentes solubilidades, que em meio ácido podem originar precipitado.
- ii) Existência de espécies metálicas de carácter anfotérico de acordo com:



- iii) Deslocamento de complexos solúveis por óxidos ou hidróxidos insolúveis de acordo com:



2.5.4. Oxidação química

Nos processos de oxidação química recorre-se à aplicação de agentes oxidantes, como ozono, peróxido de hidrogénio, permanganato de potássio, cloro, reagente de Fenton (Halvadakis & Niaounakis, 2006) para reduzir matéria orgânica, amónia, e bactérias e vírus, assim como controlo de odores (Ferraz, 2012).

Nos processos de oxidação química em que ocorre a formação de radicais hidroxilo (HO·) denominam-se de processos de oxidação avançada. Este radical apresenta elevado poder oxidante e reage com todas as classes de compostos orgânicos dissolvidos nos efluentes, participando em diversas reações de oxidação (Ferraz, 2012).

A aplicação de oxidação química com ozono é a mais comum e quando aplicado em tratamento de efluentes provenientes da produção do azeite e devido a sua afinidade com ligações duplas, quebra as ligações dos ácidos gordos e fenóis, deixando intacto moléculas como as proteínas e açúcares (Aires, 2007).

A aplicação de peróxido de cálcio (CaO₂) em efluentes, com pH menor que 12, promove a sua decomposição em peróxido de hidrogénio, iões hidróxido e carbonato. O peróxido de hidrogénio decompõe-se em superóxido altamente reativo e no radical hidroxilo (Chen *et al.*, 2015), que pode ser descrito pela Equação 18 e Equação 19.

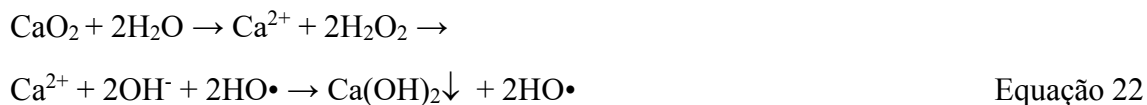
Decomposição do peróxido de cálcio:



Formação de superóxido e radical hidroxilo:



O peróxido de cálcio pode ser convertido em radicais hidroxilo, e promover a remoção de ião fosfato inorgânico, através da formação de um precipitado insolúvel (Cho e Lee, 2002) que pode ser descrito pela Equação 22 e Equação 23, respetivamente.



O uso de peróxido de hidrogénio (H₂O₂), como reagente de Fenton, no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais pode ser descrito pela Equação 20 e Equação 21.

Também o hipoclorito de cálcio (Ca(ClO)₂) é usualmente aplicado em tratamentos de águas residuais urbanas, no tratamento terciário, como agente branqueador e evita a propagação de microrganismo patogénicos. A sua aplicação em efluentes provenientes da produção de azeite, e após pré-tratamento com cal hidratada permite a redução significativa de matéria orgânica sob forma de CQO, sólidos suspensos totais e polifenóis, assim como permite clarificar o efluente (Boukhoubza *et al.*, 2009).

Os processos avançados de oxidação permitem grandes reduções de CQO, contudo os custos operacionais são consideravelmente altos. A oxidação química constitui uma alternativa atrativa, quando os processos biológicos não são aplicáveis (Tsagaraki *et al.*, 2004).

2.6. Enquadramento legal

Os resíduos provenientes da produção de azeite têm grandes impactes ambientais devido às suas características físico-químicas, pelo que se torna necessário que as indústrias produtoras de azeite façam a correta gestão dos resíduos produzidos a fim de evitar danos ambientais. Cada país produtor de azeite tem legislação própria.

Em Portugal, em 1995 foi publicado um Decreto Regulamentar do Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações, o Decreto Regulamentar n.º. 23/95, de 23 de Agosto, que aprova o regulamento geral dos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e de drenagem de águas residuais. Assim, na alínea 3 do artigo 196º (referente às condicionantes de descarga na rede pública de águas residuais do sector agroalimentar e pecuário) é referido que as águas residuais das indústrias de azeite, designadas por águas ruças, não podem ser conduzidas para as redes públicas de drenagem, devendo promover-se o seu transporte a local adequado.

Posteriormente em 2000 foi publicado um Despacho Conjunto pelos Ministérios da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas e do Ambiente e do Ordenamento do Território, o Despacho Conjunto n.º. 118/2000 de 3 de Fevereiro, o qual refere que só poderiam funcionar, na campanha seguinte, os lagares que satisfizessem um dos seguintes requisitos:

- a) Possuam medidas de adaptação ambiental concluídas;
- b) Tenham em efetiva execução física as adequadas medidas de adaptação ambiental;
- c) Tenham apresentado, até 31 de Julho de 2000, um processo de licenciamento às autoridades competentes, nos termos da lei em vigor, com uma definição clara da solução para os problemas ambientais existentes; entre estas medidas podem ser considerados os contratos celebrados com as entidades gestoras de redes intermunicipais de saneamento, para o tratamento dos respetivos efluentes.

E após, na campanha de 2001 apenas poderiam laborar os lagares que cumprissem integralmente a legislação ambiental em todas as suas vertentes

Contudo e devido a escassez de verbas para concretização dos projetos necessários ao mencionado anteriormente, em 2000, foi publicado um Despacho Conjunto dos Ministérios da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas e do Ambiente e do Ordenamento do Território - Despacho n.º. 626/2000, DR II n.º 131 de 06 de Junho. Este despacho previa a aplicação das águas ruças dos lagares de azeite, nos solos como uma opção suscetível de trazer benefícios ao nível agrícola. Foi ainda estabelecido que o licenciamento da utilização de águas ruças na rega de solos agrícolas deveria ter em consideração um conjunto de aspetos, nomeadamente:

- a) A existência de um reservatório ou lagoa estanque para o armazenamento da totalidade das águas russas produzidas durante a campanha;
- b) A necessidade de realização de um pré-tratamento adequado, nomeadamente através da correção do pH;
- c) A utilização das águas russas na rega deverá, preferencialmente, ser efetuada entre os meses de Março a Novembro de cada ano, devendo ter em conta as condições meteorológicas verificadas em cada ano;
- d) As águas russas deverão ser aplicadas apenas em culturas arbustivas ou arbóreas, enquanto não houver estudos mais aprofundados;
- e) Os volumes de água russa a utilizar na rega não deverão exceder, em qualquer caso, 80 m³/ha/ano, enquanto não houver estudos mais aprofundados, que fundamentem e justifiquem a alteração do volume a aplicar.

Em 2008, foi publicado um Decreto-Lei pelo Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional o Decreto-Lei n.º 208/2008, de 28 de Outubro.

O Decreto-Lei n.º 208/2008, de 28 de Outubro estabelece o regime de proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa à proteção da água subterrânea contra a poluição e deterioração, e regulamenta o artigo 47.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (Lei da Água), no respeitante à avaliação do estado químico da água subterrânea.

Tendo em conta todos os aspetos apresentados, os efluentes provenientes da produção de azeite devem apresentar um conjunto de condições para descarga como águas residuais de natureza industrial na rede de coletores municipais, em águas superficiais e no solo, e também a qualidade das águas destinadas a rega, tal como dispostos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto.

Tabela 5: Valores estabelecidos pelo Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de Agosto para descarga de águas residuais e para águas destinadas à rega

Parâmetro	Unidade	Descarga de águas residuais (VLE)	Qualidade das águas destinadas à rega	
			(VMR)	(VMA)
pH	Escala de Sorensen	6- 9	6,5-8,4	4,5-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C	-	-
SST	mg.L ⁻¹	60	-	-
CBO ₅	mg.L ⁻¹	40	-	-
CQO	mg.L ⁻¹	150	-	-
Óleos e gorduras	mg.L ⁻¹	15	-	-
Azoto total	mg.L ⁻¹	15	-	-
Fósforo total	mg.L ⁻¹	10	-	-
Fenóis	mg.L ⁻¹	0,5	-	-
Azoto amoniacal	mg.L ⁻¹	10	-	-
Nitratos	mg.L ⁻¹	50	50	-
Cloretos	mg.L ⁻¹	-	70	-
Salinidade (CE)	dS.m ⁻¹	-	1	-
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	mg.L ⁻¹	-	640	-
Razão de adsorção de sódio (SAR)		-	8	-
Coliformes Fecais	/100mL	-	100	-
Ovos de parasitas intestinais	N.L ⁻¹	-	-	1

VLE – Valor Limite de Emissão

VMR – Valor máximo recomendado

VMA – Valor máximo admissível

3. Materiais e métodos

3.1. Recolha e caracterização do efluente

As águas residuais brutas provenientes da produção azeite foram recolhidas num lugar de duas fases, do concelho de Serpa, Alentejo, Portugal.

A recolha das águas residuais foi realizada num depósito em PVC (policloreto de polivinila) com capacidade de 1000 L. As amostras foram transportadas e armazenadas no exterior da Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Beja. As amostras foram posteriormente caracterizadas e tratadas nos laboratórios do CEBAL e da Escola Superior Agrária.

3.2. Processos de tratamento desenvolvidos

Os ensaios laboratoriais desenvolvidos tiveram como principal objetivo a aplicação de processos físico-químicos para pré-tratamento de efluentes de lagar de azeite, que permitissem a sua descarga nos coletores municipais e/ou reutilização num sistema hidropónico.

A Figura 2 apresenta a sequência do procedimento utilizado nos diversos ensaios. Os ensaios foram iniciados com a adição do precipitante ou oxidante, no estado sólido ou em solução aquosa consoante o estudo a ser efetuado. Os ensaios foram realizados num copo de precipitação colocado sobre numa placa de agitação e com um magnete, para permitir a homogeneização do precipitante ou oxidante em toda a amostra de efluente. Nos ensaios realizados em função do pH, precipitação química básica e ácida, o elétrodo de pH permaneceu mergulhado na amostra, permitindo o controle até aos valores pretendidos. Nos ensaios de precipitação química com compostos de ferro, a adição do precipitante no estado sólido foi adicionada com auxílio de copo de precipitação.

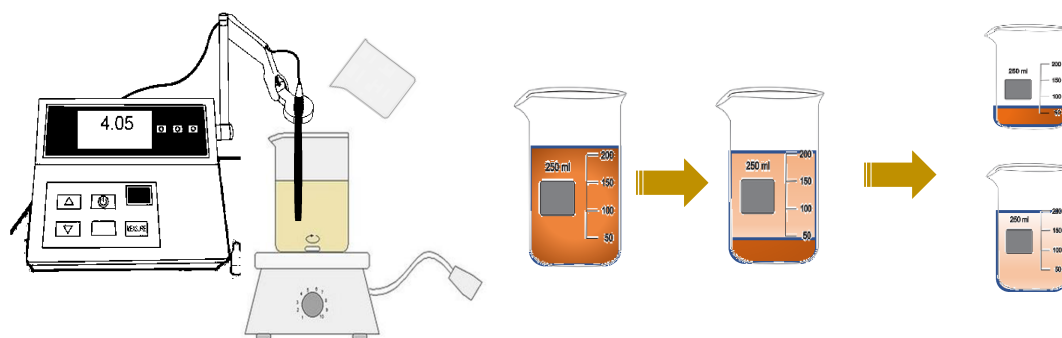


Figura 2: Sequência do procedimento utilizado nos diversos ensaios.

Após a adição dos precipitantes ou oxidantes às amostras, a mistura permaneceu em agitação constante de 700 – 800 rpm, durante 1 minuto, posteriormente foi reduzida para 300 – 400 rpm durante 1 minuto, exceto para os ensaios de oxidação em que a amostra permaneceu em agitação durante 24 horas. Seguidamente deixou-se sedimentar e procedeu-se a separação das lamas e do sobrenadante. As lamas foram apenas

quantificadas em termos de volume produzido e o sobrenadante foi caracterizado tendo em conta os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, turvação, absorvâncias características, dureza total e cálcica, alcalinidade à fenolftaleína e ao alaranjado de metilo, CQO, fósforo total e fenóis totais.

3.2.1. Ensaio de precipitação química básica

Foram realizados ensaios por precipitação química básica recorrendo a adição de cal hidratada e hidróxido de sódio. Os precipitantes foram adicionados com a amostra em agitação até atingir os diferentes valores de pH: 11,00; 11,50; 12,00; 12,50 e 12,75. Após a sedimentação, durante 24 horas, procedeu-se à separação do sobrenadante e da lama produzida. Para cada gama de pH foi utilizado um volume de 200 mL de amostra.

A solução de cal com concentração de 200 g.L⁻¹ foi preparada com água destilada a partir de cal hidratada com 30% de impurezas. No ensaio com hidróxido de sódio, a solução aquosa com concentração 6 M foi preparada a partir de NaOH em peletes da *Fisher Chemical* e água destilada do sistema InterLab.

3.2.2. Ensaio de precipitação química com compostos de ferro

Nos ensaios de precipitação química com compostos de ferro utilizou-se um volume de amostra de 200 mL. Os ensaios foram realizados com espécies de Fe²⁺ e Fe³⁺, na forma de FeSO₄.7H₂O e FeCl₃.6H₂O para análise da *Merck*, respetivamente, em diferentes concentrações, 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g L⁻¹, mantendo as amostras em agitação de 700 – 800 rpm durante 1 minuto, e em seguida 300 – 400 rpm durante 1 minuto. Finalizada a agitação deixou-se sedimentar durante 24h. Seguidamente, procedeu-se à separação das lamas e do sobrenadante.

3.2.3. Ensaio de precipitação química ácida

Os ensaios por precipitação química ácida foram realizados utilizando um volume de amostra entre 100 e 200 mL. Procedeu-se a adição de precipitantes, ácido nítrico, clorídrico e sulfúrico, em agitação até atingir os valores de pH de 1,0; 2,0 e 3,0. Finalizado o ajuste de pH, a amostra manteve-se em agitação durante 1 minuto a 700 – 800 rpm, em seguida 300 – 400 rpm durante 1 minuto. Seguiu-se a sedimentação por um período de 24 horas.

A solução de ácido clorídrico 6 M foi preparada por diluição com água destilada de uma solução comercial de 37%, $\rho=1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, da *Sigma-Aldrich*. Nos ensaios com ácido sulfúrico, utilizou-se uma solução comercial de 65%, $\rho=1,39 \text{ g.cm}^{-3}$, da *PanReac AppliChem*, enquanto nos ensaios com o ácido nítrico utilizou-se uma solução comercial de 95%, $\rho=1,83 \text{ g.cm}^{-3}$, da *Fisher Chemical*.

3.2.4. Ensaios de oxidação química

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando um volume de amostra entre 100 e 200 mL. Os oxidantes foram adicionados ao efluente em agitação constante de 700 – 800 rpm durante 1 minuto. Em seguida, reduziu-se a velocidade para 250 – 300 rpm por um período de 24 horas.

Os ensaios de oxidação foram realizados com adição de peróxido de hidrogénio, peróxido de cálcio, e hipoclorito de cálcio em diferentes concentrações (1,0 a 9,5 g.L⁻¹). Após 24 horas, procedeu-se a sedimentação e repouso durante pelo menos 72 horas. Após este tempo, ocorreu separação das lamas e do sobrenadante.

Os ensaios com hipoclorito de cálcio foram realizados utilizando um volume de 100 mL de água residual bruta e uma solução aquosa de concentração 100 g.L⁻¹ de oxidante preparada a partir de sólido granulado 65% da *Acros Organics*. Este oxidante foi adicionado para diferentes concentrações (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,5 g.L⁻¹). O oxidante peróxido de hidrogénio foi aplicado a amostras de 200 mL utilizando uma solução comercial de 30% da *VWR*, tendo sido as concentrações aplicadas correspondentes a 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 g.L⁻¹. Nos ensaios com o oxidante peróxido de cálcio utilizou-se uma solução aquosa de concentração de 100 g.L⁻¹ preparada a partir de sólido em pó – 200mesh 75% da *Sigma-Aldrich*, e aplicou-se concentrações correspondentes a 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,5 e 9,0 g.L⁻¹, num volume de 200 mL de amostra.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. pH, temperatura e condutividade elétrica

O pH foi determinado pelo potenciómetro *InLab WTW* com um eletrodo de pH *SenTix 41*, com intervalo de pH compreendido entre 0 e 14, e temperatura entre 0 e 80 °C.

A temperatura e condutividade elétrica determinou-se com um *condutivímetro CO 3100 H SET* e eletrodo CO 11 da *VWR*.

3.3.2. Absorvâncias características

Procedeu-se a leitura de absorvâncias características num espectrofotómetro *UV-Visible Thermo Scientific*, Modelo *Helios-Alfa* para comprimentos de onda definidos, uma vez que determinados compostos apresentam elevada capacidade para absorver determinada radiação. As leituras foram realizadas em amostras diluídas.

Para a região do ultravioleta mediu-se a absorvância a 220 e 254 nm numa célula de quartzo de 1cm de caminho ótico. A absorvância a 220 nm indica a presença de compostos de baixo peso molecular, constituídos a partir de moléculas complexas, como ácidos húmicos e a absorvância a 254 nm indica a presença de compostos orgânicos de elevado peso molecular, com numerosas ligações duplas e triplas e grupos fenólicos (APHA *et al.*, 1998, Rivas *et al.*, 2010, Kapellaki *et al.*, 2008).

Na região do visível mediu-se a absorvância a 410 e 600 nm numa célula de vidro de 1cm de caminho ótico. A absorvância a 410 nm é característica dos compostos que atribuem cor (Rivas *et al.*, 2010) e a absorvância a 600 nm indica a densidade ótica de células em suspensão (Megharaj *et al.*, 2003).

3.3.3. Turvação

A turvação, que se deve às substâncias inorgânicas e orgânicas não dissolvidas de diferentes proporções, foi determinada através de um turbidímetro *WTW Turb550*, usando uma suspensão de formazina como padrão de calibração.

3.3.4. Carência química de oxigénio

A CQO foi determinada num espectrofotómetro *UV-Visible Thermo Scientific*, Modelo *Helios- Alfa*, utilizando células de quartzo a 600nm.

O método espectrofotométrico é baseado na oxidação com dicromato de potássio (redução do ião dicromato para ião crómio de cor verde) em meio acidificado por ácido sulfúrico à temperatura de $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas num digestor COD Reactor da Hach na presença de catalisador sulfato de prata. E na presença de sulfato de mercúrio (II) para evitar as interferências dos iões cloreto. Esta metodologia permite a oxidação do crómio do estado hexavalente (VI) para o estado trivalente (III) que absorve na região visível do espectro (APHA *et al.*, 1998).

O valor de CQO em mg.L^{-1} foi posteriormente determinado por extrapolação da reta de calibração utilizando uma solução padrão de referência de hidrogenoftalato de potássio, previamente seco durante 2 horas a 105°C .

3.3.5. Fósforo total

O fósforo total determinou-se através da medição a 470 nm, num espectrofotómetro *UV-Visible Thermo Scientific*, Modelo *Helios- Alfa*, da intensidade de cor amarela desenvolvida pelas amostras na presença de solução de vanadato-molibdato. O método baseia-se na conversão dos fosfatos orgânicos e polifosfatos a ortofosfatos, pela calcinação durante 2 horas a 600°C numa mufla Nabertherm e posterior digestão seca em meio acidificado, com ácido clorídrico 6 M (APHA *et al.*, 1998). Em meio ácido, o molibdato de amónia na presença de metavanadato de amónio forma o ácido vanadomolibdofosfórico amarelo, em que a intensidade da cor amarela é proporcional à concentração de fosfato na amostra.

3.3.6. Alcalinidade

A alcalinidade à fenolftaleína e total foi determinada pelo método volumétrico, (APHA *et al.*, 1998) recorrendo a uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,1 M, e soluções de indicadores de fenolftaleína e alaranjado de metilo, em duas etapas na mesma amostra.

Na primeira etapa determinou-se a alcalinidade à fenolftaleína, ocorrendo a alteração da coloração da amostra de rosa a incolor. Em seguida, adicionou-se o indicador alaranjado de metilo à amostra e determinou-se à alcalinidade total, que foi detetada pela alteração de coloração de amarelo para alaranjado.

3.3.7. Hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos

As espécies hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos foram determinadas recorrendo ao método de cálculo descrito em Sawyer & McCarty (1978), que se baseia no balanço iónico da alcalinidade e na constante de equilíbrio do sistema (Madeira, 2016).

3.3.8. Dureza total, cálcica e magnésiana

O ião cálcio e magnésio foram determinados pelo método volumétrico de complexação com sal bi-sódico de ácido etilenodiaminotetracético, EDTA (APHA *et al.*, 1998). A concentração total de iões cálcio e magnésio foi determinada, por adição à amostra de solução tampão de dureza (EDTA com sulfato de magnésio, cloreto de amónia e hidróxido de amónia concentrada), e na presença do indicador Negro de Eriocromo T. A determinação da dureza cálcica, que permite dosear o ião cálcio, foi realizada em condições alcalinas, pH entre 12 e 13, pela adição de hidróxido de sódio 0,5 M, e na presença do indicador Calcon que forma um complexo azul com o cálcio. A fim de reduzir as interferências dos iões ferro, cobre e manganês, é feita a adição de 5 mL de trietanolamina (APHA *et al.*, 1998). Por fim, a dureza magnésiana é determinada pela diferença da dureza total e dureza cálcica.

3.3.9. Fenóis Totais

A quantificação de fenóis totais foi determinada pelo método de Folin-Ciocalteu (Falleh *et al.*, 2008), num espectrofotómetro UV visível da *Thermo Scientific Multiskan FC*, em células de vidro a 750 nm. O método foi realizado em meio alcalino, e com adição de uma solução aquosa de Folin-Ciocalteu, que permite a redução de um complexo de coloração azul intenso de molibdénio-tungstato-fósforo dos fenóis presentes na amostra. O valor de fenóis totais é posteriormente determinado por extrapolação da reta de calibração utilizando uma solução padrão de ácido gálico.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do efluente de lagar

O efluente de lagar é visualmente homogêneo, turvo e de cor escura (Figura 3), e apresenta cheiro desagradável. A caracterização do efluente em estudo foi realizada tendo como valores médios de cinco ensaios (n=5). Devido às impurezas presentes e a cor escura intensa do efluente, foi necessário preparar diluições, sendo que os resultados foram posteriormente convertidos para a concentração no efluente.

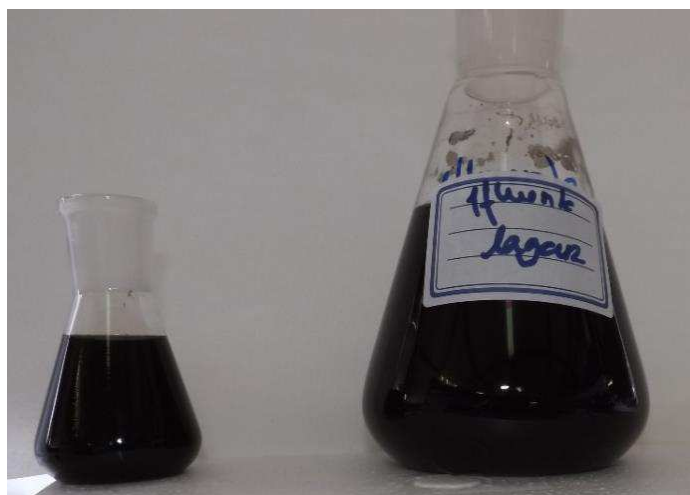


Figura 3: Amostra de efluente proveniente do lagar X

A Tabela 5 apresenta a caracterização físico-química da água residual proveniente da produção de azeite do Lagar do concelho de Serpa a que se refere este estudo.

Verifica-se que o efluente apresenta características típicas de um efluente de lagar de azeite, tal como mostra a tabela 2, da secção 2.3. O pH do efluente é ácido e apresenta um valor médio de 4,63, tal com o verificado por vários autores (Vlyssides *et al.*, 2004; Komnistsas y Zaharaki, 2012; Khoufi *et al.*, 2015). Apesar disso, este efluente apresenta teores de matéria orgânica, avaliada pelo valor médio de CQO de 7,9 g O₂.L⁻¹, muito mais baixos do que os encontrados na bibliografia. Estes vão desde 16,5 g/L (Paraskeva *et al.*, 2007) até valores superiores a 100 g/L (Komnistsas y Zaharaki, 2012, Khoufi *et al.*, 2015, Al- Abbassi *et al.*, 2011). Estas diferenças de composição de matéria orgânica das águas residuais em relação aos valores referidos por outros autores, podem dever-se ao tipo de processo de produção de azeite utilizado ou à junção de água de lavagem da azeitona ou dos equipamentos, entre outros (Halvadaski & Naounakis, 2006). Por outro lado, o efluente em estudo apresenta uma condutividade muito mais baixa (2,69 dS.m⁻¹) relativamente aos valores encontrados na literatura consultada e que vão desde um valor mínimo de 5,0 dS.m⁻¹ (Paraskeva *et al.*, 2007) até um valor máximo de 81 dS.m⁻¹ (Mekki *et al.*, 2013).

Relativamente ao teor de fenóis, poderemos dizer que o valor obtido para o efluente em estudo, 0,54 gL⁻¹ se situa dentro da gama encontrada na bibliografia consultada (0,4 gL⁻¹, Komnistsas y Zaharaki, 2012 e 10,7 gL⁻¹, Vlyssides *et al.*, 2004).

De salientar, o elevado teor de fósforo total que o efluente apresenta 1049,7 mg.L⁻¹, comparativamente com a bibliografia (Komnistsas y Zaharaki, 2012, Khoufi *et al.*, 2015). Para além disso o efluente apresenta teores moderados de nutrientes: cálcio de 210,6 mg.L⁻¹ e magnésio de 73,6 mg.L⁻¹.

Tabela 6: Caracterização do efluente proveniente da produção de azeite

Parâmetro	unidade	Média±Desvio padrão
<i>pH</i>	Escala de Sorensen	4,63±0,142
<i>Condutividade elétrica</i>	dS.m ⁻¹	2,69±0,133
<i>Abs</i> 220 ^a	cm ⁻¹	1,027±0,0994
<i>Abs</i> 254 ^a	cm ⁻¹	0,366±0,0637
<i>Abs</i> 410 ^a	cm ⁻¹	0,076±0,0140
<i>Abs</i> 600 ^a	cm ⁻¹	0,031±0,0054
<i>Turvação</i>	NTU	280,1±2,63
<i>CQO</i>	mg O ₂ .L ⁻¹	7910±330,7
<i>Fósforo total</i>	mg .L ⁻¹	1049,7±84,74
<i>Alcalinidade à fenolftaleína</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	0,0±0,0
<i>Alcalinidade total</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	2039,2±344,81
<i>Hidróxidos</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	0,0±0,0
<i>Carbonatos</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	0,0±0,0
<i>Bicarbonatos</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	2039,2±344,81
<i>Dureza total</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	970,5±470,86
<i>Dureza cálcica</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	525,5±106,16
<i>Dureza magnésiana</i>	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	445,0±435,54
<i>Cálcio</i>	mg Ca ²⁺ .L ⁻¹	210,6±42,55
<i>Magnésio</i>	mg Mg ²⁺ .L ⁻¹	73,6±15,86
<i>Fenóis totais</i>	mg.L ⁻¹	540,4±50,42

^a Amostra com fator de diluição de 1:50

4.2. Estudo do tratamento por precipitação química básica

Os ensaios por precipitação química básica consistiram no estudo do efeito do pH de reação em condições básicas, pelo ajuste do pH em diferentes condições de forma a remover matéria orgânica, fósforo, turvação, fenóis totais e absorvâncias características. Foram estudados dois precipitantes: solução aquosa de cal hidratada de 200 g.L^{-1} e uma solução aquosa de hidróxido de sódio de 240 g.L^{-1} .

4.2.1. Estudo do tratamento por precipitação química com cal hidratada

A Figura 4 mostra as alterações visuais observadas após aplicação de precipitação química básica com cal hidratada, onde se pode observar as mudanças consideráveis na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras D, E e F. Nestas amostras os resultados visuais do tratamento são mais notórios e correspondem a pH de trabalho de 12,00 12,50 e 12,75, respetivamente.

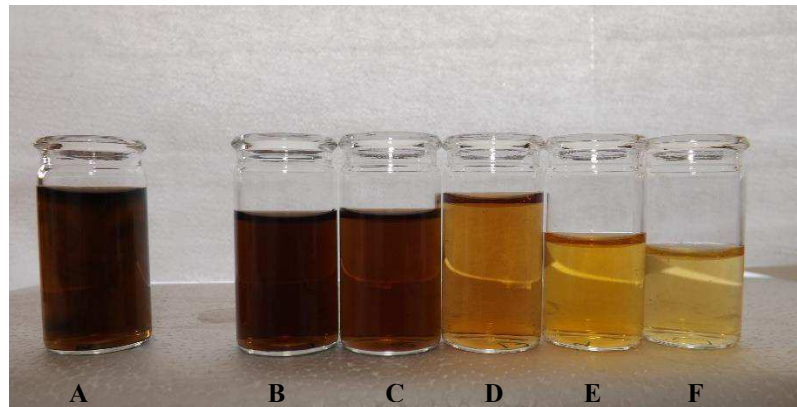


Figura 4: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química básica com cal hidratada a pH 11 (B), pH 11,5 (C), pH 12 (D), pH 12,5 (E) e pH 12,75 (F)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos pelo processo de precipitação química básica com cal hidratada apresentam-se resumidos na Figura 5.

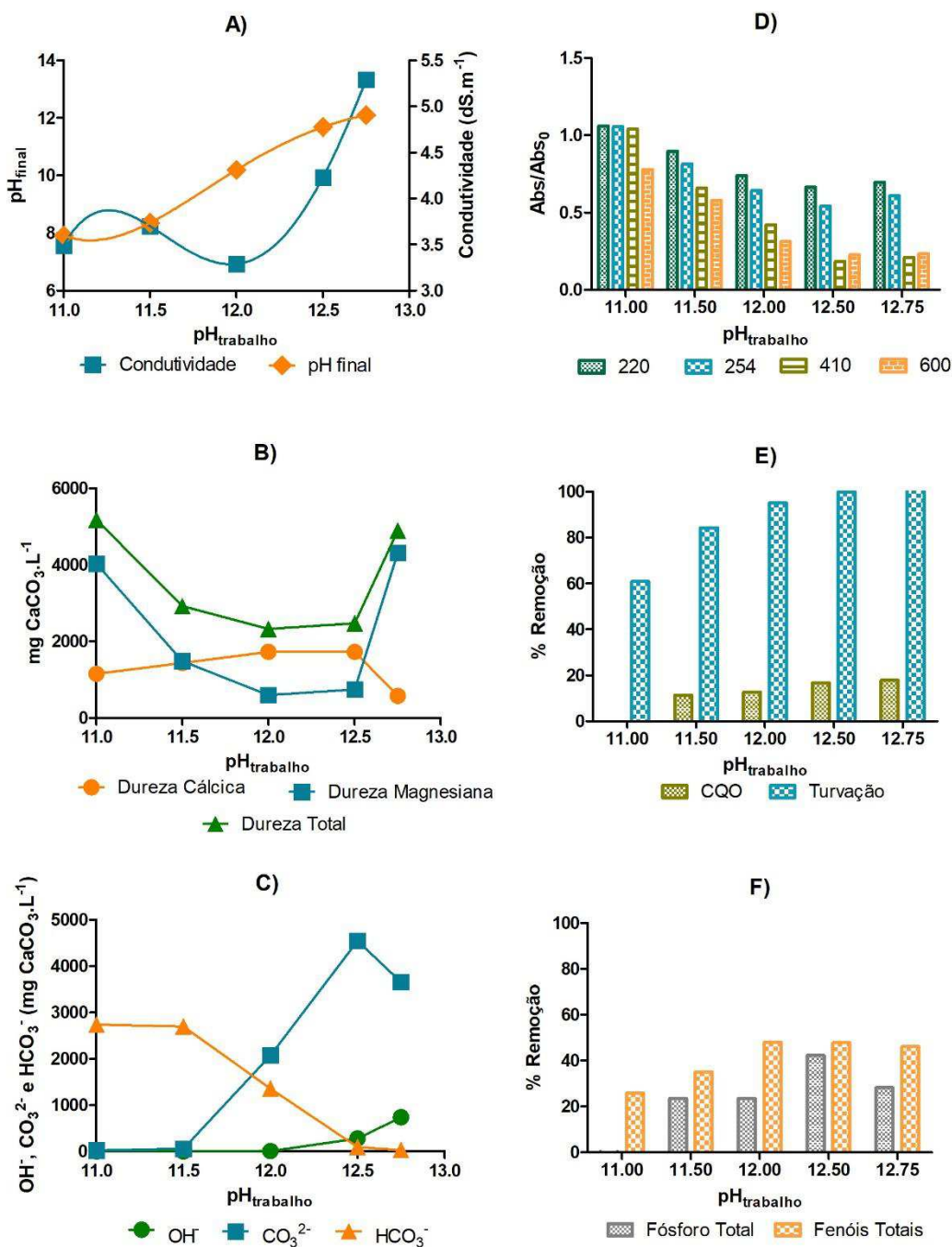


Figura 5: Estudo do tratamento por precipitação química com cal hidratada. Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas poderão ser comprovadas através das percentagens de remoção alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura das Abs a 410 nm, como mostra a Figura 5D. Assim pode observar-se remoções de compostos responsáveis pela cor (Abs a 410 nm) de 57,9%, 81,6% e 78,9%, correspondentes a pH de trabalho de 12,00 12,50 e 12,75. Ramalho, M. (2015), ao aplicar precipitação química básica, pH=12, com cal hidratada, a lixiviados estabilizados de aterro sanitário, obteve remoções de Abs a 410 nm de 46%. Também Prazeres *et al* (2013), obteve remoções de

86% ao aplicar precipitação química a pH 11,95 a efluentes de queijaria, sem recuperação do soro.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, as amostras D, E e F são as que apresentam menor teor de sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas percentagens de remoção alcançadas para a turvação, de 95, 99,8 e 100% (Figura 5E) quando se aplicam pH de trabalho de 12,00 12,50 e 12,75, respetivamente. Prazeres *et al*, (2013), obteve um máximo de remoção para a turvação de 99%, para efluentes de queijaria, sem recuperação do soro, quando aplica precipitação química básica em condição de pH de 11,95.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm, poderemos também verificar que é nas amostras D, E e F que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 68,8% para a amostra D (pH de trabalho 12,00), 77,3% para a amostra E (pH de trabalho 12,50) e 76,6% para amostra F (pH de trabalho 12,0).

Tal como se pode verificar pela Figura 5A, os valores de condutividade elétrica variaram em função do pH de trabalho, com valores entre 3,49 e 5,29 dS.m⁻¹. Pelo gráfico representativo de CQO e turvação (Figura 5E), observa-se que as remoções aumentam em função do pH de trabalho. Para valores de pH 12,5 e 12,75, o efluente apresenta valores de CQO de 6588 e 6504 mg O₂.L⁻¹ (remoções de 16,7 e 17,8%), respetivamente. Quando Aktas, *et al* (2001). aplicou, em efluente de lagar, precipitação química básica com cal hidratada, em condições de pH igual a 11, consegui remoções de máxima de 41,1%, para efluente de lagar tradicional, e de 46,3% para efluente proveniente de produção de azeite por processo contínuo.

O aumento das eficiências na remoção de matéria orgânica na forma de CQO em função do pH de trabalho, é também verificado pela redução de Abs/Abs₀ a 220 nm. A leitura da absorvância a 220 nm permite fazer uma análise dos compostos de baixo peso molecular, constituídos a partir de moléculas complexas, como ácidos húmicos (Figura 5D). Em efluentes de queijaria, sem recuperação do soro, quando aplicado precipitação química básica, com cal hidrata, em condição de pH de 12,37, foi possível obter um máximo de remoção para o CQO de 61% (Prazeres *et al*, 2013). Em condições de pH de 10, quando em efluentes resultantes da produção de explosivos, conseguiu-se alcançar um máximo de remoção de 92% (Madeira, 2016).

Pelo gráfico representativo das eficiências de eliminação de fósforo total e fenóis totais (Figura 5F) constata-se que as eficiências aumentam em função do pH de trabalho até um valor de pH 12,5, apresentando ligeira descida a pH 12,75. As eficiências de remoção máximas de fósforo total e fenóis totais foram 42,2 e 48,1%. A máxima remoção de compostos orgânicos de elevado peso molecular, com numerosas ligações duplas e triplas e grupos fenólicos, avaliado pela leitura das Abs a 254 nm, foi de 45,9%, Prazeres *et al*, (2016) obteve em condições de pH de 11,54 um máximo de remoção de 85%.

De uma forma geral, a tendência da dureza total e da dureza magnesiana são análogas. Pela análise da Figura 5B, verifica-se que a dureza total do efluente tratado diminui em

função do pH de trabalho, e que para pH de trabalho igual a 12,75, a dureza total aumenta, resultados do aumento de teor em magnésio.

Pelos teores de magnésio e cálcio no sobrenadante do efluente tratado, avaliados pela dureza magnesiana e dureza cálcica, respectivamente, verifica-se que em função do aumento de pH de trabalho, até pH 12,5, ocorre um decréscimo do teor de do ião magnésio em desde 978,8 a 182,8 mg.L^{-1} , e um aumento do teor em ião cálcio desde 461,6 até 692,4 mg.L^{-1} . Para o valor mais elevado de pH de trabalho estudado, o teor de magnésio aumenta (1049,8 mg.L^{-1}) e o teor em cálcio diminui (230,8 mg.L^{-1}), ou seja, a esta gama de pH o magnésio presente em solução deveria ter precipitado e sedimentado, contudo a sua presença no efluente indica a existência de outras substâncias capazes de formar compostos solúveis, devido a adição de iões hidróxido na forma de hidróxido de cálcio, presente na cal hidratada (Mahan & Myers, 1987).

Pela análise dos valores das espécies (Figura 5C) quantificadas pela alcalinidade, verifica-se que o teor em iões hidróxido e carbonato aumentam em função do pH de trabalho, desde 0,05 até 739,4 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ e 22,2 até 4538,7 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente. O teor em ião bicarbonato diminui com aumento de pH de trabalho com intervalo de valores entre 2734,7 e 29,8 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Esta tendência resulta do aumento da concentração de cal hidratada adicionada que esta relacionada com o aumento do teor em hidróxido e do aumento de teor em carbonatos, e diminuição do teor em bicarbonatos devido ao aumento do pH de trabalho.

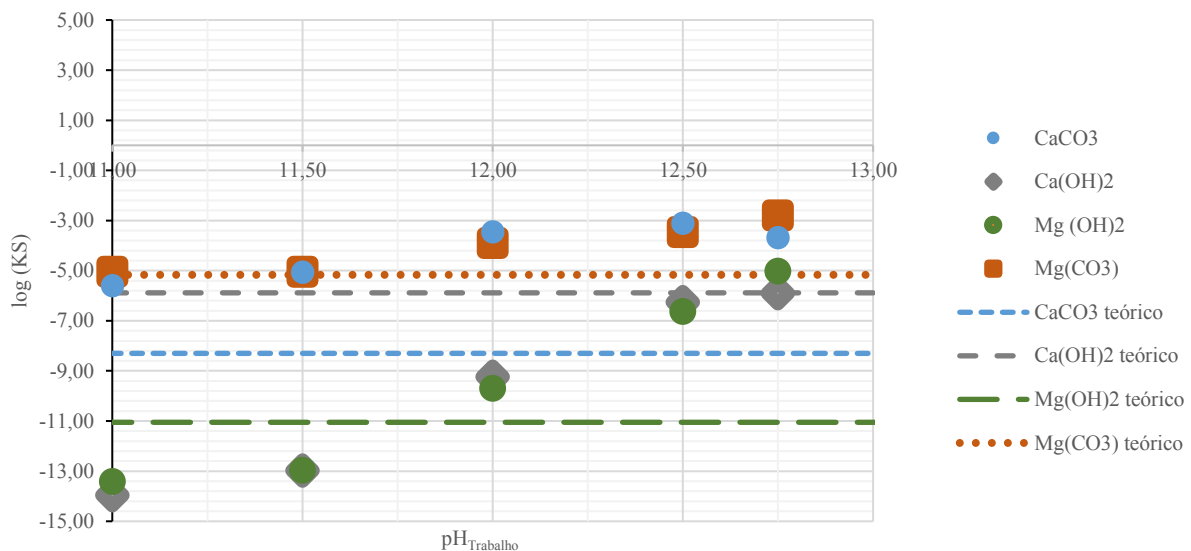
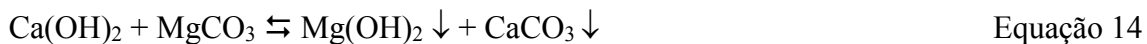
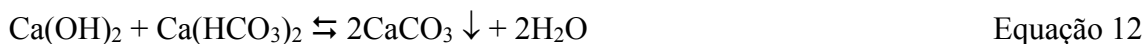


Figura 6: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho

Na Figura 6 encontram-se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada e de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho. Pela sua análise gráfica verifica-se que sempre que $\log Ks_{\text{experimental}}$ é superior ao $\log Ks_{\text{teórico}}$ é favorecida a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente. Desta forma verifica-se que a pH de trabalho superior a 12,00 ainda poderá ocorrer a precipitação e sedimentação de carbonato de cálcio e de carbonato de magnésio

e a pH superior a 12,75 poderá ser favorecido a precipitação e sedimentação do hidróxido de magnésio, de acordo com as seguintes reações:



4.2.2. Estudo do tratamento por precipitação química com hidróxido de sódio

A Figura 7 mostra as alterações visuais após a aplicação de precipitação química básica com hidróxido de sódio, onde se pode observar as mudanças consideráveis na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto, principalmente na amostra D, E e F. Nestas amostras os resultados visuais do tratamento são notórios e correspondem a pH de trabalho de 12,00; 12,50 e 12,75, respetivamente.

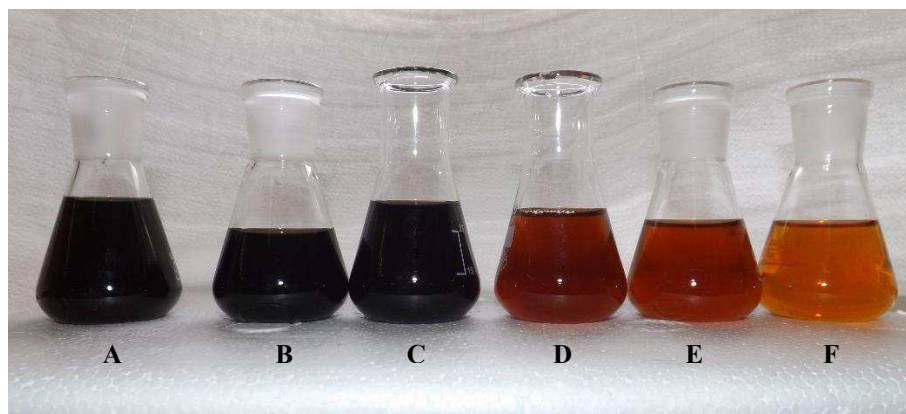


Figura 7: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química básica com hidróxido de sódio a pH 11 (B), pH 11,5 (C), pH 12 (D), pH 12,5 (E) e pH 12,75 (F)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química básica com hidróxido de sódio apresentam-se na Figura 8.

<

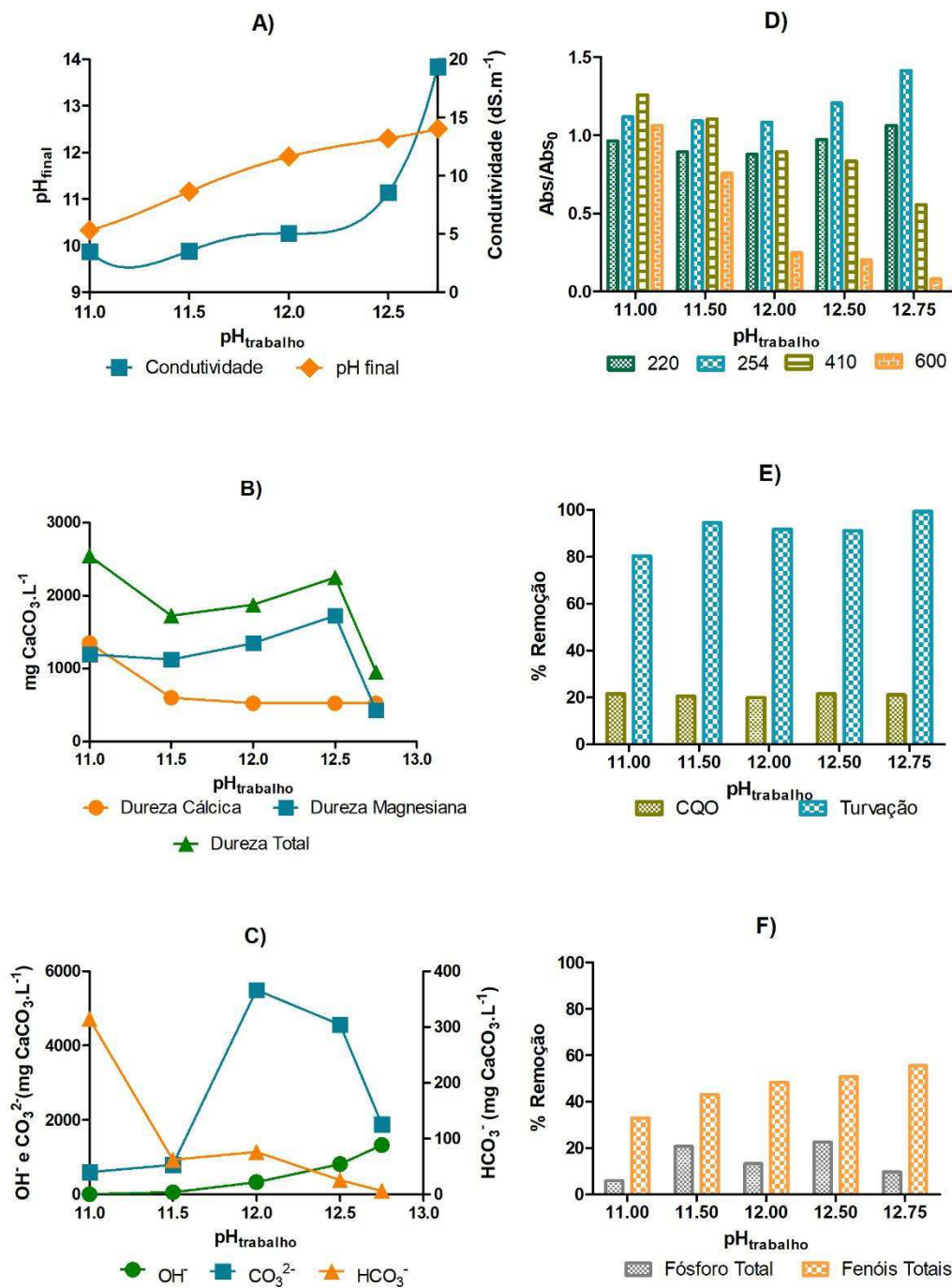


Figura 8: Estudo do tratamento por precipitação química com hidróxido de sódio

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais poderão ser comprovadas através das percentagens de remoção para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura das Abs a 410 nm, como mostra a Figura 8D. Pode observar-se remoções de compostos responsáveis pela cor de 10,4%, 16,6% e 44,5%, correspondentes a pH de trabalho de 12,00, 12,50 e 12,75.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, as amostras D,E e F são as que apresentam menor teor em sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas percentagens alcançadas para a turvação, de 91,8%, 91,1% e 99,4% (Figura 8E) quando se aplica pH de trabalho de 12,00, 12,50 e 12,75, respetivamente. Rivas *et al* (2011)) aplicou precipitação química básica com NaOH a pH 11 a efluentes de queijaria, e obteve um máximo de remoção de 79,6%.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 8D), poderemos também verificar que é nas amostras D, E e F que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 77,0% para a amostra D (pH de trabalho 12,00), 79,9% para a amostra E (pH de trabalho 12,50) e 91,9% para amostra F (pH de trabalho 12,75). Verifica-se um aumento da condutividade elétrica à medida que o pH aumenta, obtendo-se um valor máximo de 19,30 dS.m⁻¹ a pH 12,75 (Figura 8A).

O gráfico representativo da remoção de CQO (Figura 8E) mostra que à medida que o pH aumenta, as eficiências na remoção se mantêm na ordem dos 20%, produzindo um efluente com CQO na ordem dos 6200-6340 mg O₂.L⁻¹. Rivas *et al* (2011) conseguiu obter um máximo de remoção de CQO de 50%, em efluentes de queijaria, tratado com NaOH a pH igual a 11.

Pela análise de Abs/Abs₀ a 220 e 254 nm (Figura 8D), verifica-se que não existe alteração dos valores em função do pH. A leitura da absorvância a 220 nm permite fazer uma análise dos compostos de baixo peso molecular, constituídos a partir de moléculas complexas, como ácidos húmicos, e a leitura da absorvância a 254 nm permite fazer a análise de compostos orgânicos de elevado peso molecular, com numerosas ligações duplas e triplas e grupos fenólicos. Contudo, Rivas, J. (2011) quando aplicou precipitação química básica com NaOH a pH 11 a efluentes de queijaria, e obteve um máximo de remoção de 70,0% quer para Abs a 220 nm quer para a 254 nm.

No que se refere às remoções de fósforo total e fenóis totais (Figura 8F) denota-se um aumento em função do pH, sendo que a pH 12,5 se obtém as melhores eficiências para o fósforo total (22,6%) o que representa um teor de fósforo total de 811,8 mg.L⁻¹ no efluente tratado. Contudo a pH 12,75 dá-se um decréscimo da eficiência para 9,6%, correspondendo a 949,0 mg.L⁻¹ de fósforo total presente no efluente após processo de tratamento por precipitação química básica com hidróxido de sódio. Rivas *et al* (2011) obteve um máximo de remoção de 45,9% de fósforo total, quando aplicou NaOH a pH de 11, a efluentes de queijaria. A eficiência máxima de remoção de fenóis totais (55,4%) foi obtida para pH 12,75, representando 240,8 mg.L⁻¹ de fenóis totais no efluente tratado.

Pela análise da Figura 8B, verifica-se que a tendência da dureza total e da dureza total são análogas, ou seja, a dureza total do efluente varia em função da variação de teor de magnésio. Pelo teor em magnésio verifica-se que aumenta em função do pH, até valores de pH de 12,5, ocorrendo um decréscimo para pH extremo, que poderá resultar da precipitação e sedimentação de ião magnésio sob a forma de hidróxido de magnésio e carbonato de magnésio. Por sua vez, o teor em ião cálcio diminui em função do pH, uma vez que de acordo com o produto de solubilidade deveria ocorrer precipitação e sedimentação de cálcio sob a forma de carbonato de cálcio. A sua presença no efluente

tratado poderá dever-se a existência de outras substâncias capazes de formar compostos solúveis, devido a adição de íons hidróxido na forma de hidróxido de sódio (Mahan & Myers, 1987).

Pela análise da Figura 8C que representa os íons quantificados pela alcalinidade, verifica-se que o teor de íon hidróxido aumenta em função do pH. De forma semelhante, o teor em íon carbonato aumenta em função do pH, até valores de pH de 12,00 posteriormente diminui até 1883,0 mg CaCO₃.L⁻¹ para valor de pH extremo. Esta tendência resulta do aumento da concentração de hidróxido de sódio, conseqüentemente do aumento de íon hidróxido adicionado, que esta relacionada com o aumento do teor hidróxido e do aumento de carbonatos, e diminuição do teor em bicarbonatos devido ao aumento do pH de trabalho.

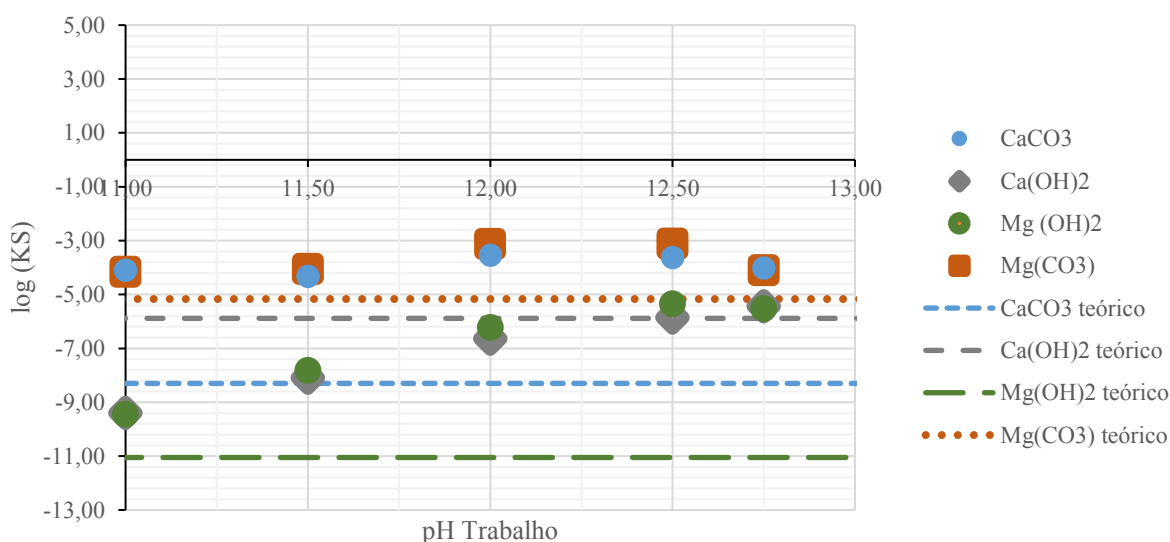
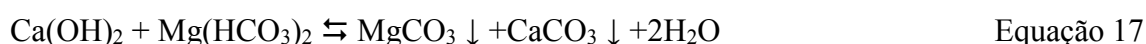
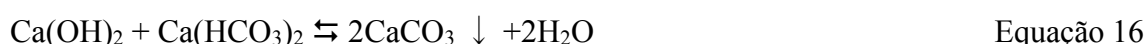


Figura 9: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com hidróxido de sódio de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho

Na Figura 9 encontram-se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada e de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho. Pela sua análise gráfica verifica-se que sempre que $\log K_s$ experimental é superior ao $\log K_s$ teórico é favorecida a precipitação dos íons presentes no sobrenadante do efluente. Desta forma verifica-se que poderá ocorrer a precipitação e sedimentação de carbonato de magnésio, de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio. E em condições de pH de trabalho superior a 12,75 poderá ocorrer a precipitação de hidróxido de cálcio. A precipitação utilizando hidróxido de sódio é descrita de acordo com as seguintes reações (Prazeres *et al.*, 2016):



4.3. Estudo do tratamento por precipitação química com compostos de ferro

Nos ensaios por precipitação química com espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , sob a forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, foram realizados em diferentes concentrações, 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, de forma a remover absorvâncias características, matéria orgânica, turvação, fósforo total e fenóis totais.

4.3.1. Estudo do tratamento por precipitação química com cloreto de ferro

A Figura 10 mostra as alterações visuais observadas após a precipitação química com FeCl_3 , onde se pode observar as mudanças mínimas na cor do efluente após tratamento, quando comparado com o efluente bruto.

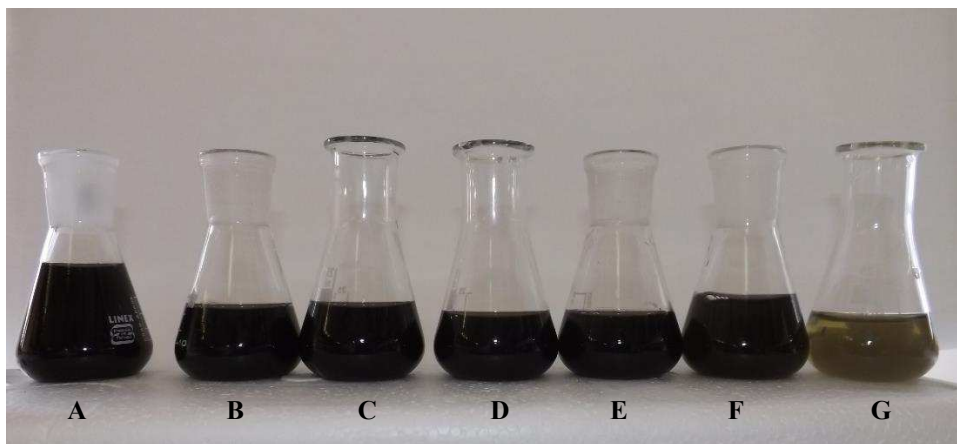


Figura 10: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química com cloreto de ferro para concentração de 0,10 (B) 0,20 (C) 0,40 (D) 0,60 (E); 0,80 (F) e 1,00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (G)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química com FeCl_3 apresentam-se na Figura 11.

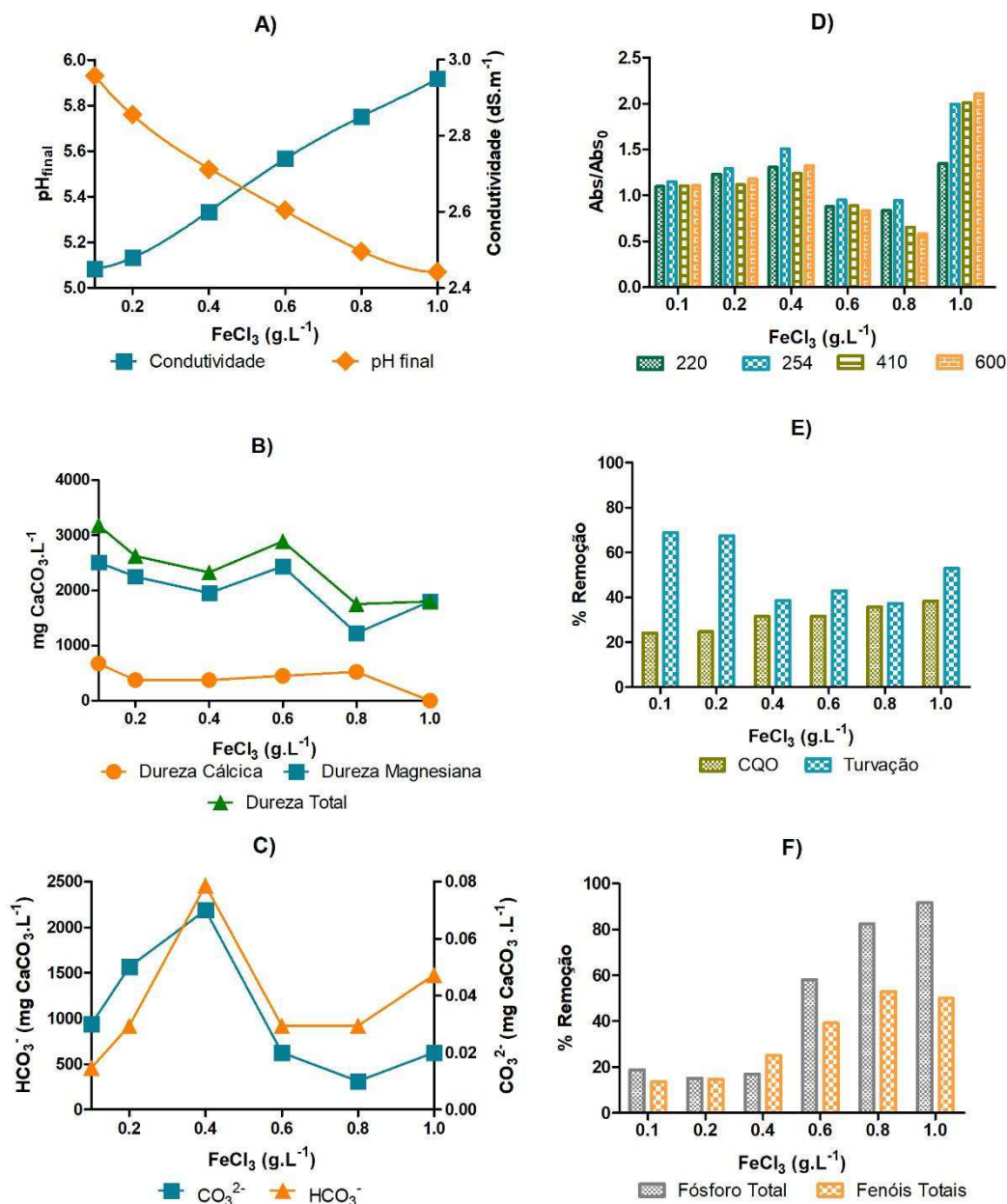


Figura 11: Estudo do tratamento por precipitação química com cloreto de ferro

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

Os resultados visuais verificados, poderão ser comprovados pelas percentagens de remoção alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura da Abs a 410 nm, como mostra a Figura 11D. pode verificar-se que o máximo de remoção para a Abs a nm foi de 34,5%, na amostra D, correspondente a uma concentração de cloreto de ferro aplicado de 0,6 g.L⁻¹. Contudo, Rivas *et al* (2010), quando aplicou precipitação com cloreto de ferro a efluentes de queijaria, obteve remoções máximas de 69,7% de Abs a 410 nm.

Pela análise da Figura 11E, pode-se verificar que a remoção de sólidos em suspensão, as amostras A e B apresentam melhores remoções de turvação, onde se conseguiu alcançar

68,8% e 67,4%, respectivamente. Contrariando os resultados da observados pela Abs a 410 nm, ou seja, o aumento da concentração, apesar de permitir a remoção de cor, não remove a turvação, indicando que poderá ficar em suspensão iões ferro. Braz *et al* (2010) quando aplicou precipitação com FeCl₃ 5% (m/v), com ajuste inicial de pH a 5, obteve remoção máxima de turvação de 23,2%, quando aplicado a efluentes da produção de vinho branco, e quando aplicado em efluentes da produção de vinho tinto, obteve máximo de remoção de turvação de 84,5%, por aplicação de FeCl₃ 5% (m/v), com ajuste inicial de pH a 6.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 11D), poderemos também verificar que é nas amostras D e E que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 16,5% para a amostra D, cuja concentração de FeCl₃ é 0,6 g.L⁻¹, e 41,6% para a amostra E, cuja concentração de FeCl₃ é 0,8 g.L⁻¹. Nas restantes amostras não ocorrer remoção.

Nos ensaios com FeCl₃, o pH do efluente tratado diminui em função da concentração de FeCl₃, sendo inversamente proporcional à condutividade elétrica (Figura 11A). O pH e a condutividade elétrica dos efluentes tratados variaram entre 5,07 – 5,93 e 2,45 – 2,95 dS.m⁻¹, respectivamente. Este aumento de condutividade elétrica deve-se ao aumento de iões metálicos disponíveis em solução.

As eficiências da remoção de matéria orgânica aumentaram em função da concentração de FeCl₃ aplicada (Figura 11E), obtendo-se uma remoção máxima de 38,4% correspondente a um valor de CQO de 4875 mg O₂.L⁻¹. Contrariamente, a remoção de turvação diminuiu para concentrações de FeCl₃ ≥ 0,4 g.L⁻¹ (Figura 11E). Rivas *et al* (2010), quando aplicou precipitação com cloreto de ferro a efluentes de queijaria, obteve remoções máximas de 59,1% de CQO. Braz *et al* (2010) quando aplicou precipitação com FeCl₃ 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 5, obteve remoção máxima de CQO de 15,0%, quando aplicado a efluentes da produção de vinho branco, e quando aplicado em efluentes da produção de vinho tinto, obteve máximo de remoção de CQO de 10,9%, por aplicação de FeCl₃ 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 7.

Relativamente ao fósforo total (Figura 11F) pode-se constatar que as eficiências das remoções aumentaram em função da concentração de FeCl₃ adicionada, até um valor de 91,8%. As eficiências de remoção de fenóis totais (Figura 11F) aumentam em função da concentração adicionada, sendo que o valor máximo de remoção de 53,1% foi obtido para uma concentração de 0,8 g.L⁻¹.

Pela análise da Figura 11F, a dureza total apresenta uma tendência análoga à dureza magnésiana. Pelo o teor em ião magnésio, verifica-se um aumento da concentração relativamente ao efluente bruto. No geral, observa-se uma redução do teor de cálcio e iões bicarbonato em relação ao efluente bruto.

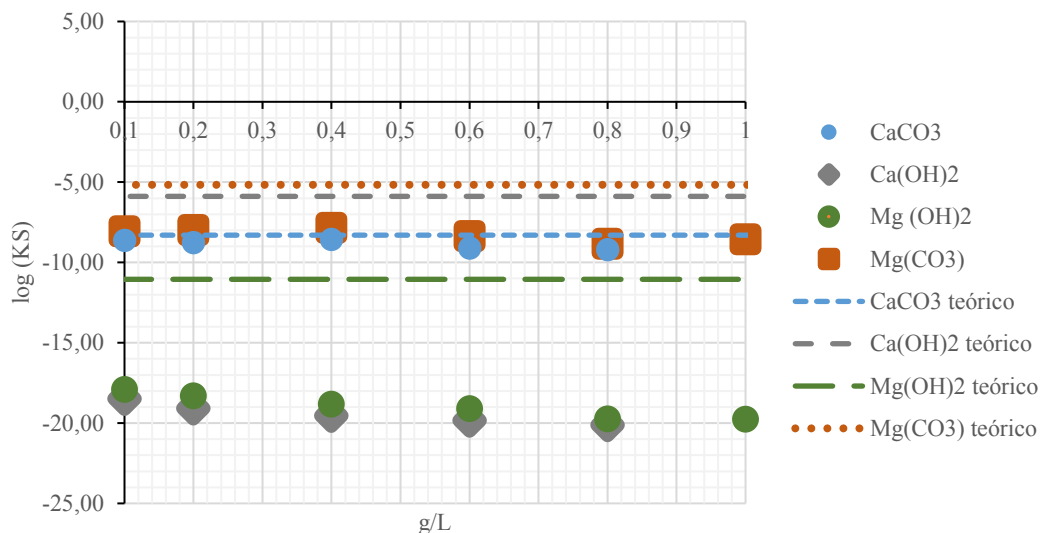
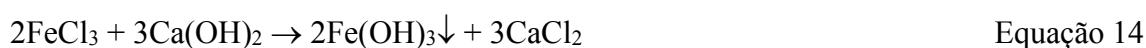
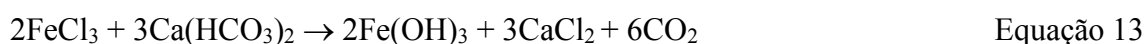


Figura 12: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com FeCl₃ de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração

Na Figura 12 encontrar m -se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cloreto de ferro e de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração de FeCl₃. Pela sua análise gráfica verifica-se que em caso algo a o log K_s experimental é superior ao log K_s teórico, logo não é favorecido a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente. Poderá ter ocorrido precipitação e sedimentação, aquando da aplicação ao efluente proveniente da produção de azeite, de acordo com as reações associadas à aplicação de FeCl₃ :



4.3.2. Estudo do tratamento por precipitação química com sulfato de ferro

A Figura 13 mostra as alterações visuais observadas após a precipitação química com FeSO_4 , e podendo observar-se que não ocorreu mudanças na cor do efluente após tratamento, quando comparado com o efluente bruto.

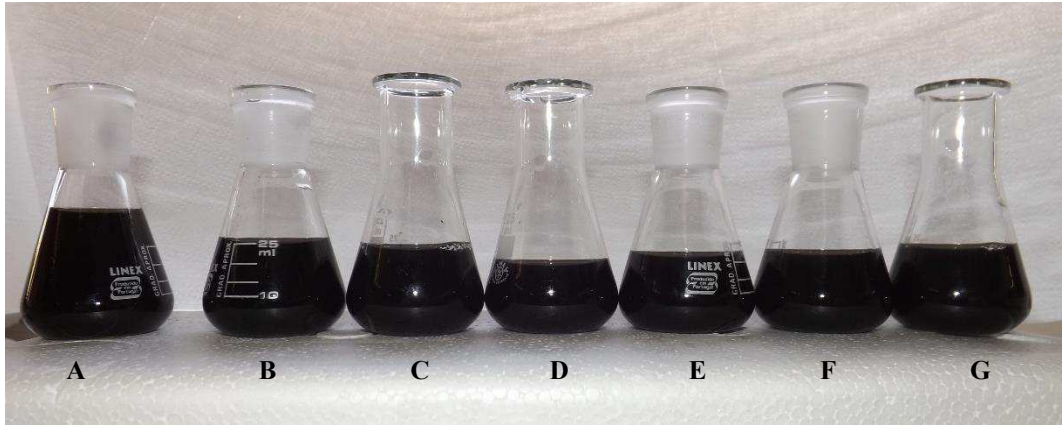


Figura 13: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química com FeSO_4 para concentração de 0,10 (B) 0,20 (C) 0,40 (D) 0,60 (E); 0,80 (F) e 1,00 g.L^{-1} (G)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química com FeSO_4 apresentam-se na Figura 14.

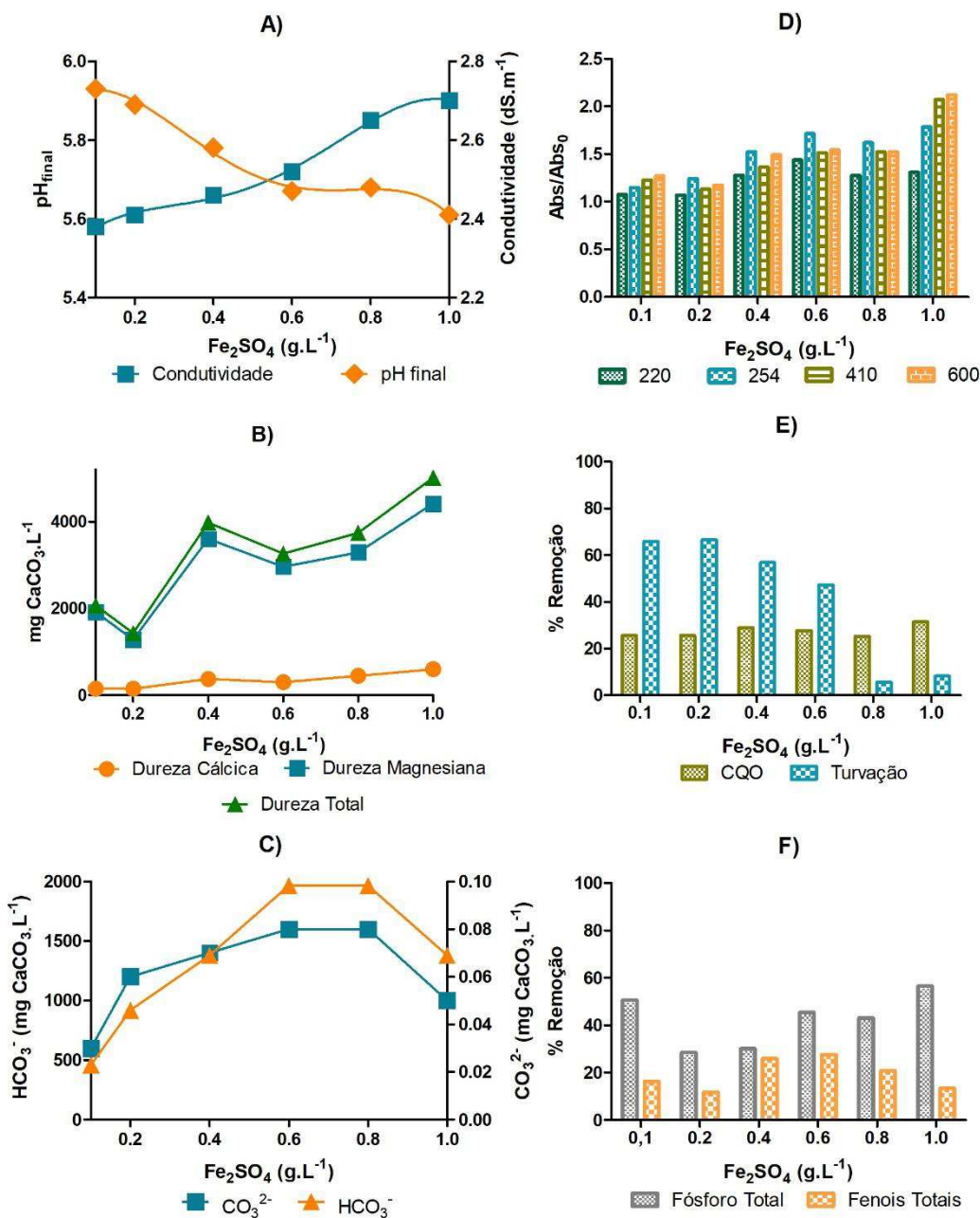


Figura 14: Estudo do tratamento por precipitação química com sulfato de ferro

Condições iniciais do efluente: $\text{pH}=4,63$; Condutividade elétrica= $2,69 \text{ dS.m}^{-1}$; $\text{Mg}^{2+}=73,6 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{Ca}^{2+}=210,6 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{HCO}_3^- = 2039,2 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$

Pelas remoções alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura das Abs a 410 nm, como mostra a Figura 14D, pode observar-se remoções de compostos responsáveis pela cor (Abs a 410 nm) foi nula. Contudo Riva *et al* (2010), quando aplicou precipitação química com FeSO_4 a efluentes de queijaria, conseguiu remoção de 84,1% para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura da Abs a 410 nm.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, as amostras A, B e C são as que apresentam menor teor de sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas percentagens de remoção alcançadas para a turvação, de 65,9%, 66,6% e 56,9% (Figura 14E) quando se aplicam concentrações de FeSO_4 de $0,1\text{g.L}^{-1}$, $0,2\text{g.L}^{-1}$ e $0,4\text{g.L}^{-1}$, respetivamente. Rivas *et al*, (2010), obteve um máximo de remoção para a turvação de 96,4%, para efluentes de queijaria. Braz *et al* (2010) quando aplicou precipitação com FeSO_4 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 5, obteve remoção máxima de turvação de 69,1%, quando aplicado a efluentes da produção de vinho branco, e quando aplicado em efluentes da produção de vinho tinto, obteve máximo de remoção de turvação de 76,2%, por aplicação de FeSO_4 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 6. Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 14D), verifica-se que não ocorre remoções.

O pH do efluente diminui em função da concentração aplicada (Figura 14A), obtendo-se um efluente com pH entre 5,61 – 5,93. Quando a concentração de iões metálicos (Fe^{2+}) aumenta, a condutividade elétrica tende também a aumentar, ainda que a sua variação seja mínima ($2,38 - 2,70 \text{ dS.m}^{-1}$).

As eficiências de remoção de matéria orgânica, sob a forma de CQO (Figura 14E) aumentaram com a concentração de FeSO_4 aplicada. Nas condições ótimas, produz-se um efluente com $5416,7 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$. Contudo, a utilização de concentrações elevadas de precipitante FeSO_4 produz efluentes mais turvos, comparativamente às concentrações mais baixas. Rivas *et al*, (2010), obteve um máximo de remoção para o CQO de 96,4%, para efluentes de queijaria e Braz *et al* (2010) quando aplicou precipitação com FeSO_4 , 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 5, obteve remoção máxima de CQO de 25,0%, quando aplicado a efluentes da produção de vinho branco, e quando aplicado em efluentes da produção de vinho tinto, obteve máximo de remoção de CQO de 12,4%, por aplicação de FeSO_4 , 5%(m/v), com ajuste inicial de pH a 8.

As remoções máximas de fósforo total (56,5%) e fenóis totais (27,6%,) foram obtidas nas concentrações de FeSO_4 de 1,0 e $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 14F), respetivamente. Rivas *et al*, (2010), obteve um máximo de remoção para o fósforo total de 88,4%, para efluentes de queijaria.

Pela análise da Figura 14B, a dureza total e a dureza magnesiana apresentam um comportamento semelhante, verifica-se que tendem a aumentar em função da concentração de FeSO_4 adicionada. Pelo teor em ião magnésio verifica-se um aumento da concentração relativamente ao efluente bruto, assim como o aumento do teor em ião carbonato. Contrariamente, observa-se uma redução do teor de cálcio e iões bicarbonato (Figura 14C) em relação ao efluente bruto. Esta tendência resulta do aumento da concentração de FeSO_4 adicionada que esta relacionada com a diminuição do pH do efluente tratado.

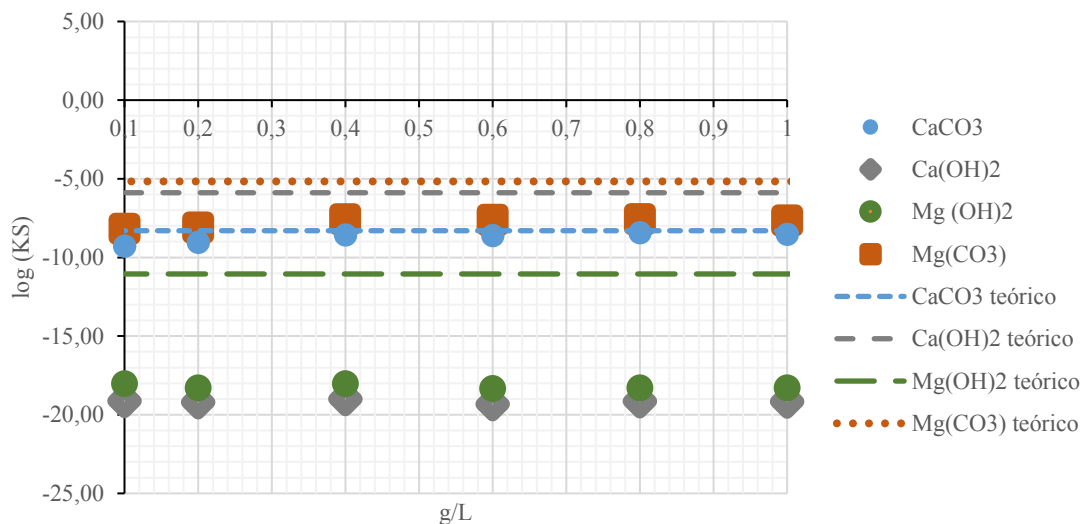


Figura 15: Estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com FeSO₄ de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho

Na Figura 15 encontrar m -se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com FeSO₄. Pela sua análise gráfica verifica-se que em nenhuma situação o log K_s experimental é superior ao log K_s teórico, logo não é favorecido a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente. Poderá ter ocorrido precipitação e sedimentação, aquando da aplicação ao efluente proveniente da produção de azeite, de acordo com as reações associadas à aplicação de FeSO₄ :



4.4. Estudo do tratamento por precipitação química ácida

Os ensaios de precipitação química ácida foram realizados por ajuste do pH em diferentes condições operacionais de forma a reduzir o nível de contaminação em termos de absorvâncias características, matéria orgânica, turvação, fósforo total e fenóis totais. Para isso foram utilizados três precipitantes diferentes: ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico.

4.4.1. Estudo do tratamento por precipitação química com ácido clorídrico

A Figura 16 mostra as alterações visuais observadas após a precipitação química ácida com ácido clorídrico, onde se pode observar consideráveis mudanças na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras B e D. Nestas amostras os resultados visuais do tratamento podendo observar-se mudanças consideráveis na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto.

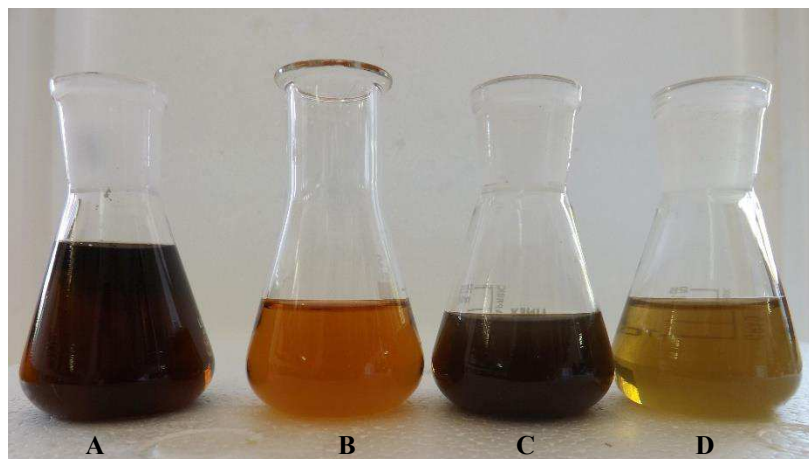


Figura 16: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido clorídrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química ácida com ácido clorídrico apresentam-se na Figura 17.

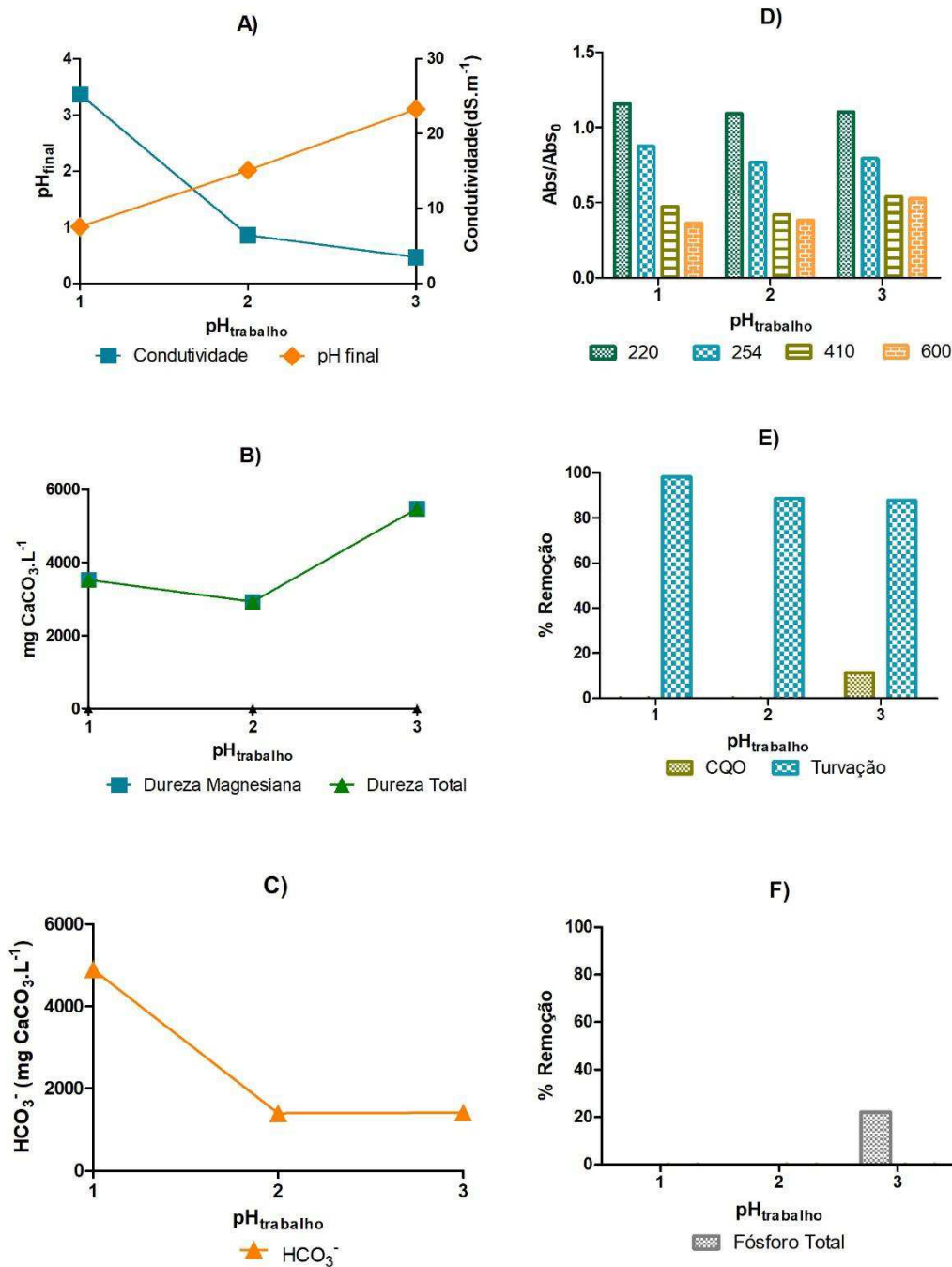


Figura 17: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido clorídrico

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas poderão ser comprovadas através das eficiências de remoção alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliado pela leitura das Abs a 410 nm, como se pode observar na Figura 17D. Pode observar-se remoções de Abs a 410 nm de 52,6%, 57,9% e 46,1%, correspondente a pH de trabalho de 1,0, 2,0 e 3,0, respetivamente.

Quando á remoção de sólidos em suspensão, a amostra A é a que apresenta menor teor em sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pela eficiência de remoção alcançada para a turvação de 98,4%, obtendo-se a produção de um efluente tratado pouco turvo (4,5 NTU). Pela avaliação da eficiência de remoção da densidade.

ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 17D), poderemos também verificar que é nas amostras B e C que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 63,7% para a amostra B (pH de trabalho 1,0) e 61,7% para a amostra C (pH de trabalho 2,0).

Nos ensaios de precipitação ácida com ácido clorídrico verifica-se uma redução do pH e aumento da condutividade elétrica à medida que se adiciona o precipitante (Figura 17A). Valores elevados de condutividade elétrica podem originar a degradação do solo e ser letal para determinadas culturas agrícolas quando as águas são utilizadas para fins de rega.

A remoção de matéria orgânica sob a forma de CQO (11,4%) ocorreu apenas a pH 3 (Figura 17E). Resultados semelhantes foram obtidos para a remoção de fósforo total (22,1%) (Figura 17F). No entanto, o processo permite a formação de compostos de baixo peso molecular a partir de moléculas complexas (absorvância a 220 nm, Figura 17D).

O processo estudado não se mostrou eficiente para eliminação de compostos fenólicos, verificando-se a produção de um efluente com concentração de fenóis totais no intervalo de 580,8 – 606,9 mg.L⁻¹.

Pela análise da Figura 17B, verifica-se que a dureza total do efluente tratado é coincidente com a dureza magnésiana, e aumenta em função do pH de trabalho, resultado do aumento de teor em magnésio. Verifica-se também que o efluente após tratamento não apresenta cálcio, tendo ocorrido a sua precipitação e sedimentação.

Pela análise de bicarbonatos (Figura 17C), quantificados pela alcalinidade, verifica-se que o seu teor aumenta em função da diminuição do pH. O aumento da concentração em iões H⁺ em função da redução de pH traduz-se no aumento de iões bicarbonatos, HCO₃⁻, verificando a ausência de iões hidróxido e carbonato.

Ao fazer o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com HCl, verifica-se em nenhuma situação o log K_s experimental é superior ao log K_s teórico, logo não é favorecido a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente.

4.4.2. Estudo do tratamento por precipitação química com ácido sulfúrico

A Figura 18 mostra as alterações visuais observadas após a precipitação química ácida com ácido sulfúrico, podendo observar-se mudanças consideráveis na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto, principalmente na amostra C e D, que corresponde a pH de trabalho de 2,0 e 3,0, respetivamente.

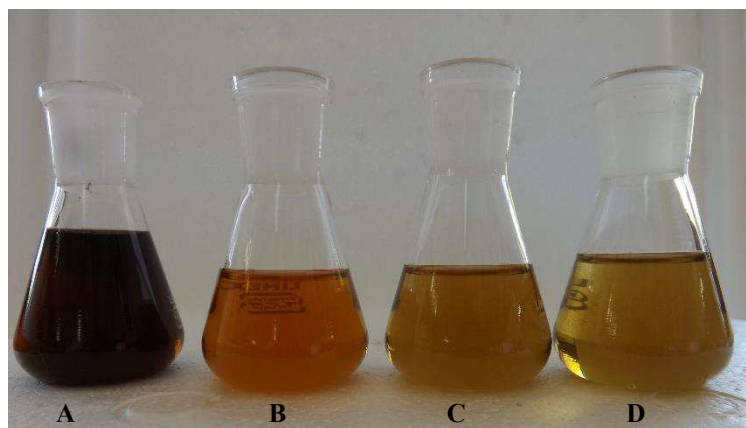


Figura 18: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido sulfúrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química ácida com ácido sulfúrico apresentam-se na Figura 19.

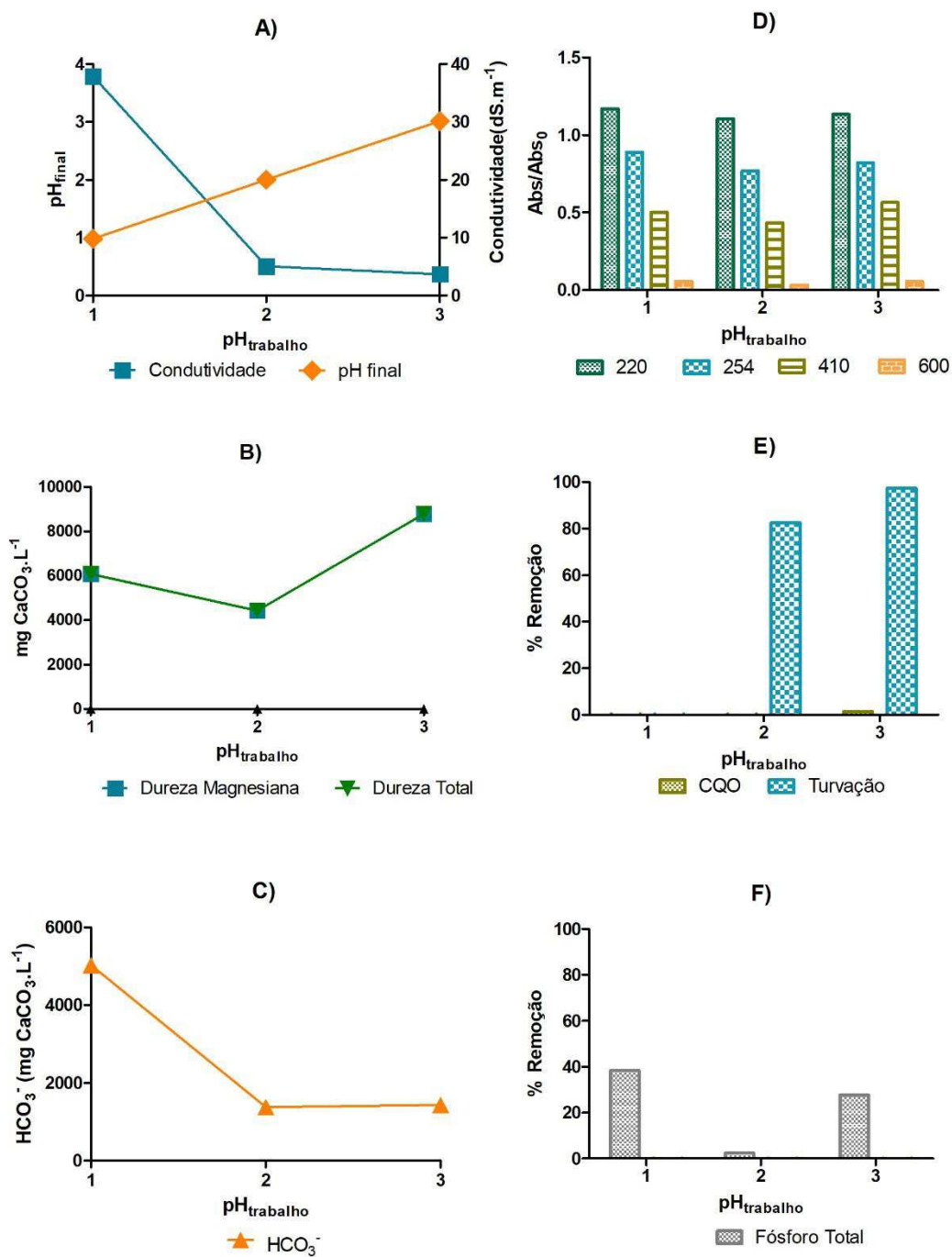


Figura 19: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido sulfúrico

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas poderão ser comprovadas através das percentagens de remoção alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura das Abs a 410 nm, como mostra a Figura 19D. Assim pode observar-se remoções de compostos responsáveis pela cor (Abs a 410 nm) de 50,0%, 56,6% e 43,4%, correspondentes a pH de trabalho de 1,0, 2,0 e 3,0, respetivamente. Prazeres *et al* (2011),

obteve remoções de 51,2% ao aplicar precipitação química com ácido sulfúrico a pH 1,0 efluentes de queijaria, sem recuperação do soro.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, as amostras C e D apresentam baixo teor de sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas percentagens de remoção alcançadas para a turvação de 82,5 e 97,4% (Figura 19E) correspondentes a valores de turvação nos efluentes tratados de 49,1 e 7,3 NTU quando se aplicam pH de trabalho de 2,0 e 3,0, respetivamente. Prazeres *et al.*, (2011), obteve um máximo de remoção para a turvação de 12,3%, para efluentes de queijaria, sem recuperação do soro, quando aplica precipitação química ácida em condição de pH de 1,0.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 19D), podemos também verificar as amostras apresentam elevada eficiência de remoção. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 94,2% para a amostra B (pH de trabalho 1,0), 96,8% para a amostra C (pH de trabalho 2,0) e 94,2% para amostra D (pH de trabalho 3,0).

Nos ensaios de precipitação química ácida com ácido sulfúrico verificou-se relações entre o pH e a condutividade elétrica do efluente tratado e o pH de precipitação aplicado (Figura 19A), obtendo-se um aumento significativo da condutividade elétrica à medida que se adiciona o precipitante ácido.

O processo de precipitação não se mostrou eficiente para a eliminação de matéria orgânica na forma de CQO (Figura 19E) e fenóis totais, verificando-se a produção de um efluente com valores nos intervalos entre 7806 – 8981 mg O₂.L⁻¹ e 554,1 – 614,2 mg.L⁻¹, respetivamente. Pela análise dos valores de absorvância a 220 nm, constata-se um aumento da presença de compostos de baixo peso molecular (Figura 19D), podendo ter ocorrido quebra de ligações durante a aplicação do processo de tratamento. Prazeres *et al.*, (2011), obteve um máximo de remoção para a CQO de 20,9%, e para a Abs a 220 nm de 33,1%, para efluentes de queijaria, sem recuperação do soro, quando aplica precipitação química ácida em condição de pH de 1,0.

O processo estudado mostrou-se eficiente na eliminação de absorvância a 254 (Figura 19D), e fósforo total (Figura 19F), com taxas de remoção máximas de cerca de 22,9% e 26,9%, respetivamente. O mesmo foi verificado em efluentes provenientes da produção de queijo (Prazeres *et al.*, 2011) em que a aplicação do precipitante ácido a pH de 1,0 permitiu a remoção de sólidos suspensos totais e nutriente como fósforo total (16,7%) e azoto.

Pela análise da Figura 19B, verifica-se que a dureza total do efluente tratado é coincidente com a dureza magnésiana, e aumenta em função do pH de trabalho, resultado do aumento de teor em magnésio. Verifica-se também que o efluente após tratamento não apresenta cálcio, tendo ocorrido a sua precipitação e sedimentação.

Em relação aos teores de ião magnésio, observa-se uma redução da concentração do ião para as condições de pH mais extremas estudadas. O efluente produzido a pH 2,0 apresentou o teor em iões magnésio mais baixo, correspondente a 1076,5 mg.L⁻¹.

Pela análise de íons bicarbonatos (Figura 19C), quantificados pela alcalinidade, verifica-se que o seu teor aumenta em função da diminuição do pH. O efluente tratado a pH 1 apresenta um teor de íons bicarbonatos de $5034,7 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. O aumento da concentração em íons H^+ devido à redução de pH leva a um aumento de íons bicarbonatos, HCO_3^- , verificando a ausência de íons hidróxido e carbonatos.

Ao fazer o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com H_2SO_4 , verifica-se em nenhuma situação o $\log K_s$ experimental é superior ao $\log K_s$ teórico, logo não é favorecido a precipitação dos íons presentes no sobrenadante do efluente.

4.4.3. Estudo do tratamento por precipitação química com ácido nítrico

A Figura 20 mostra as alterações visuais observadas após a precipitação química ácida com ácido nítrico, onde se pode observar as mudanças consideráveis na cor do efluente quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras B e C. Nestas amostras os resultados visuais do tratamento são mais notórios e correspondem a pH de trabalho de 1,0 e 2,0, respetivamente.



Figura 20: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após precipitação química ácida com ácido nítrico a pH 1 (B), pH 2 (C) e pH 3 (D)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de precipitação química ácida com ácido nítrico apresentam-se na Figura 21.

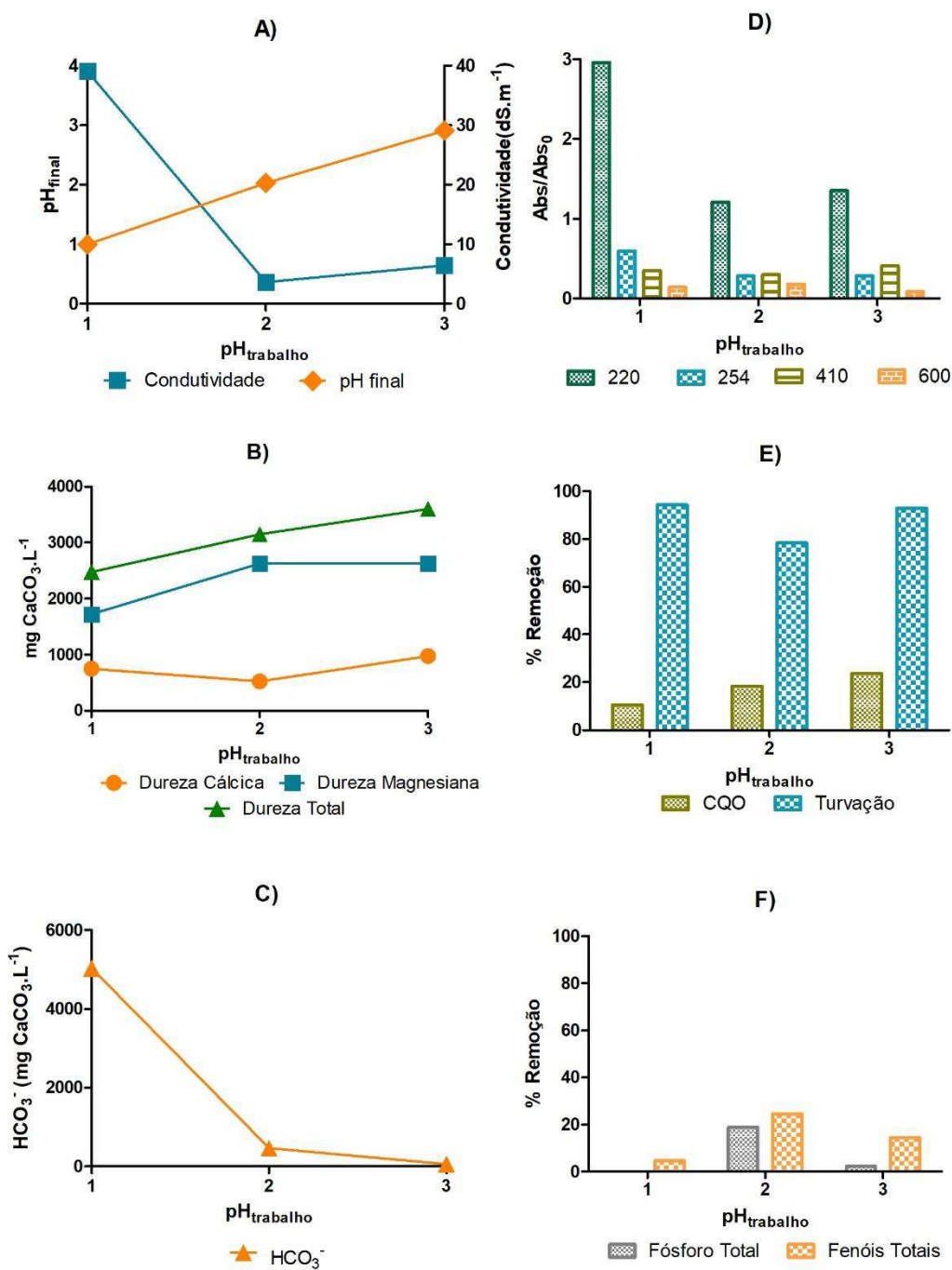


Figura 21: Estudo da aplicação do processo de tratamento por precipitação química ácida com ácido nítrico

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas poderão ser comprovadas através das eficiências das remoções alcançadas para os compostos responsáveis pela cor, avaliadas pela leitura das Abs a 410 nm, como mostra a Figura 21D. Assim pode-se observar remoções de compostos responsáveis pela cor de 65,0% e 70,3%, correspondentes a pH de trabalho de 1,0 e 2,0.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, a amostra B é a que apresenta menor teor em sólidos em suspensão, tal se pode comprovar pela eficiência de remoção alcançada pela turvação, de 94,3% (Figura 21E) quando se aplica pH de trabalho de 1,0, obtendo-se um efluente com 15,9 NTU de turvação (Figura 21E).

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm (Figura 21D), podemos também verificar as amostras apresentam elevadas eficiência de remoção. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 86,0% para a amostra B (pH de trabalho 1,0), 82,5% para a amostra C (pH de trabalho 2,0) e 91,4% para amostra D (pH de trabalho 3,0).

Nos ensaios de precipitação química com ácido nítrico verificou-se relações entre o pH e a condutividade elétrica do efluente tratado e o pH de precipitação aplicado (Figura 21A), observando-se elevada valor de condutividade elétrica ($39,1 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$) quando se aplicou um pH extremo.

No processo de precipitação química com o ácido nítrico, verifica-se que as eficiências de remoção de matéria orgânica sob a forma de CQO diminuem em função da redução do pH (Figura 21E). Nas condições ótimas de operação (pH=3,0) obteve-se uma redução de CQO de 23,6% (CQO=6042 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$). O aumento de absorvância a 220 nm (Figura 21D) permite concluir a formação de compostos de baixo peso molecular.

A Figura 21F apresenta as eficiências de remoção de fósforo total e fenóis totais, obtendo-se as eficiências mais elevadas a pH 2 quer para fósforo total (18,9%) quer para fenóis totais (24,6%). Nesta gama de pH também se observa máxima remoção de compostos orgânicos de elevado peso molecular, com numerosas ligações duplas e triplas e grupos fenólicos, avaliado pela leitura das Abs a 254 nm.

Pela análise da Figura 21B, verifica-se que a dureza total do efluente tratado é análoga à dureza magnésiana, e aumenta em função do pH de trabalho, resultado do aumento de teor em magnésio. Em relação aos teores de ião magnésio, observa-se uma redução da concentração do ião em função da diminuição do pH. Para os teores de ião cálcio, observa-se uma redução da concentração do ião para as condições de pH 2,0.

Ao fazer o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com H_2SO_4 , verifica-se em nenhuma situação o $\log K_{\text{S experimental}}$ é superior ao $\log K_{\text{S teórico}}$, logo não é favorecido a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente.

A alcalinidade presente deve-se principalmente à presença de bicarbonatos, verificando-se um aumento da concentração de iões bicarbonato em função da diminuição do pH (Figura 21C). O aumento da concentração em iões H^+ em função da redução de pH traduz-se no aumento de iões bicarbonatos, HCO_3^- .

4.5. Estudo do tratamento por oxidação química

Os ensaios por oxidação foram realizados com adição de peróxido de hidrogénio, peróxido de cálcio, e hipoclorito de cálcio em diferentes concentrações.

4.5.1. Estudo do tratamento por oxidação com hipoclorito de cálcio

A Figura 22 mostra as alterações visuais observadas após oxidação com hipoclorito de cálcio utilizando diferentes concentrações (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,5 g.L⁻¹), onde se pode observar significativas mudanças na cor do efluente após tratamento, quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras F, G e H. nestas amostras os resultados são mais notórios e corresponde as concentrações de 5,0; 6,0 e 7,5 g.L⁻¹, respetivamente.

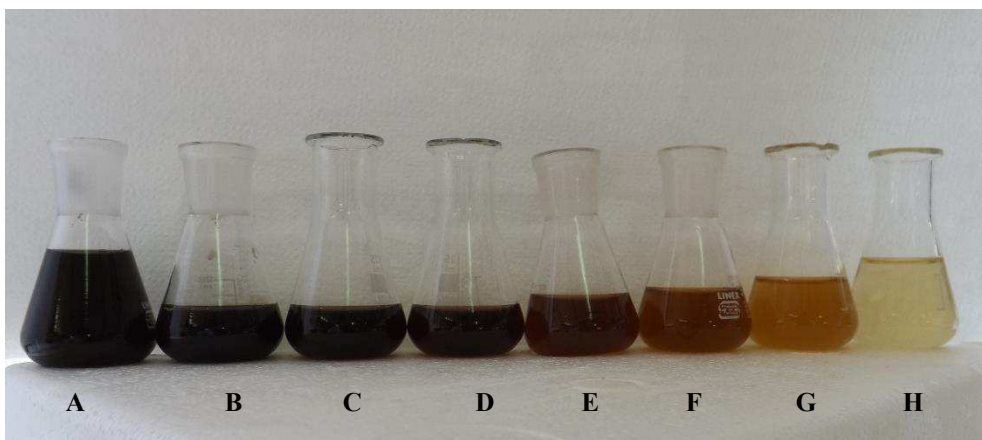


Figura 22: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com hipoclorito de cálcio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (D) 4,0 (E); 5,0 (F); 6,0 (G) e 7,5 g.L⁻¹ (H)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de oxidação com hipoclorito de cálcio apresentam-se na Figura 23.

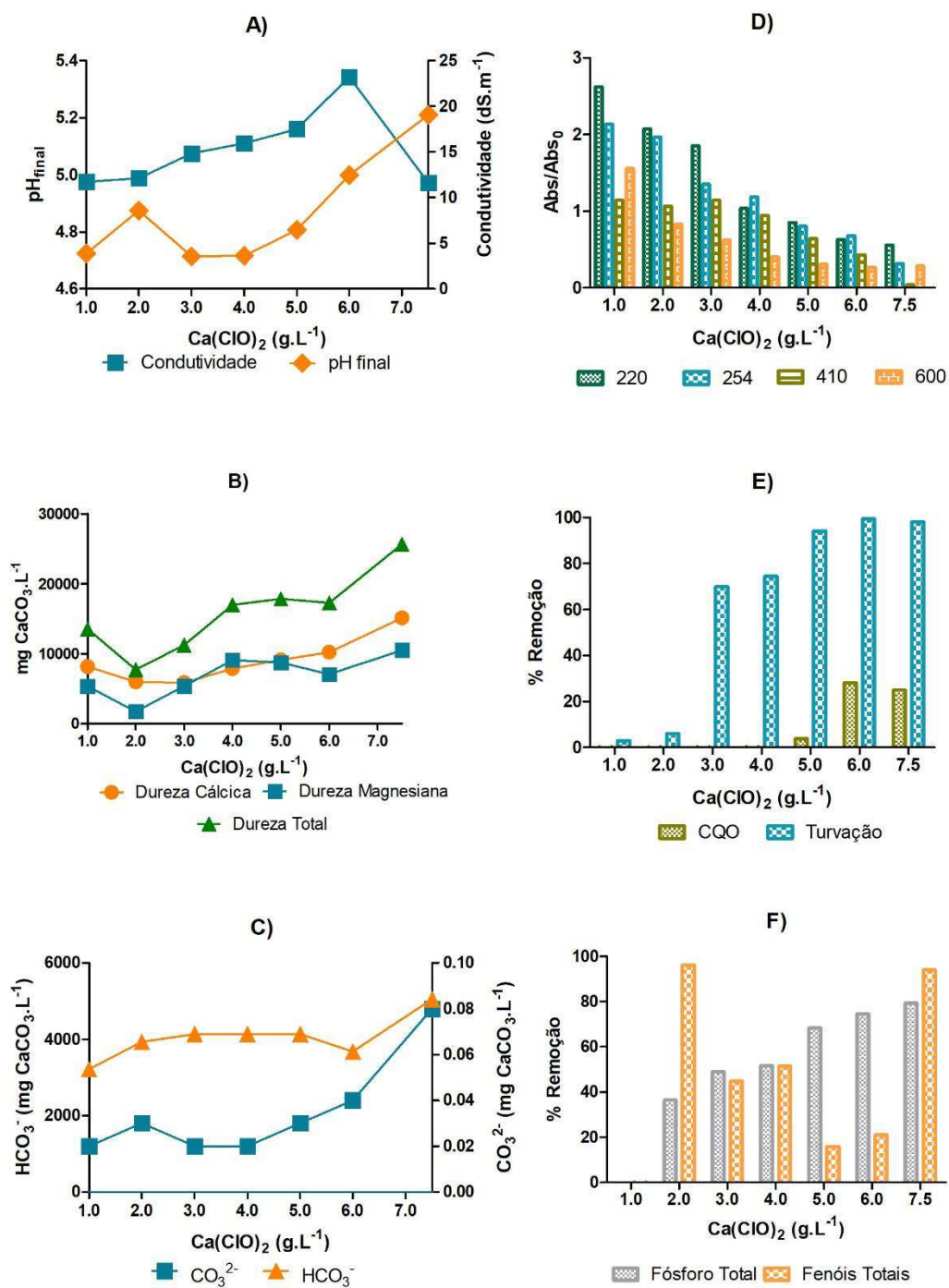


Figura 23: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com hipoclorito de cálcio

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas podem ser comprovadas através das eficiências de remoção conseguidas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura da Abs a 410 nm, como mostra a Figura 23D. Assim pode observar-se eficiência de remoções de compostos responsáveis pela cor de 69,5%, 73,4% e 71,4%, correspondente a as concentrações de 5,0; 6,0 e 7,5 g.L⁻¹, respetivamente. Boukhoubza *et al* (2009) obteve um máximo de remoção da cor de 98,0% quando aplicou a efluentes provenientes da produção de azeite Ca(ClO)₂ 20g.L⁻¹, com ajuste inicial de pH a 12 com cal hidratada.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, também as amostras F, G e H são as que apresentam menor teor em sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas eficiências de remoção conseguidas pela turvação, de 94,2%, 99,5% e 98,2% (Figura 23E), que corresponde a 16,3, 1,41 e 5,1 NTU, respetivamente para as concentrações de 5,0; 6,0 e 7,5 g.L⁻¹. Boukhoubza *et al* (2009) obteve um máximo de remoção da sólidos suspenso totais de 98,1% quando aplicou a efluentes provenientes da produção de azeite Ca(ClO)₂ 20g.L⁻¹, com ajuste inicial de pH a 12 com cal hidratada.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm, (Figura 23D) poderemos também verificar que é na amostra G que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 40,3% para a amostra G (concentração de Ca(ClO)₂ 7,5 g.L⁻¹).

Nos ensaios de oxidação com hipoclorito de cálcio, verifica-se que o pH do efluente tratado aumenta em função da concentração de oxidante, assim como os valores de condutividade elétrica. Contudo, para a concentração máxima de oxidante aplicado, a condutividade elétrica diminui (Figura 23A).

A remoção de matéria orgânica sob a forma de CQO ocorreu para concentrações de oxidante iguais ou superiores a 5 g.L⁻¹ (Figura 23E). A remoção máxima (28,2%) foi obtida quando se aplicou uma concentração de oxidante de 6 g.L⁻¹, a qual produziu um efluente com CQO de 5683 mg O₂.L⁻¹. Resultados semelhantes foram obtidos na redução de absorvância a 220 nm (Figura 23D). Boukhoubza *et al* (2009) obteve um máximo de remoção da cor de 97,3% quando aplicou a efluentes provenientes da produção de azeite Ca(ClO)₂ 20g.L⁻¹, com ajuste inicial de pH a 12 com cal hidratada.

A remoção de fósforo total aumentou em função da concentração de oxidante aplicada, até um valor máximo de 75,5%, correspondente a 256,9 mg.L⁻¹ de fósforo total no efluente tratado com a concentração máxima de hipoclorito de cálcio (Figura 23F). A remoção máxima de fenóis totais (100%) foi alcançada para uma concentração de oxidante de 2 g.L⁻¹ (Figura 23F). Observa-se elevada redução de absorvância a 254 nm quando se aplicou a concentração máxima de oxidante (Figura 23D).

De uma forma geral a quer a dureza total, dureza cálcica e dureza magnesiana aumentam (Figura 23B) em função do aumento de concentração de oxidante adicionado. Pela análise do teor em ião magnésio e ião cálcio verifica-se que ambos, de forma geral, aumentam em função da concentração aplicada. O efluente produzido apresenta valores em teor de ião magnésio e cálcio nos intervalos de 423,5 – 2556,6 mg.L⁻¹ e 2345,5 – 6055,6 mg.L⁻¹, respetivamente. A alcalinidade presente deve-se à presença de carbonatos e bicarbonatos (Figura 23C). No geral, a concentração de carbonatos aumentou em função da

concentração de oxidante aplicado, apresentando valores no intervalo de 0,02 – 0,08 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no efluente tratado. A concentração de bicarbonatos aumentou para concentração de 2,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, mantendo-se praticamente constante até 5,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de oxidante, observando-se um aumento para a concentração de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ igual a 7,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Além disso, o teor de bicarbonatos aumentou em relação ao efluente bruto, apresentando valores no intervalo de 3216,6 – 5054,5 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$.

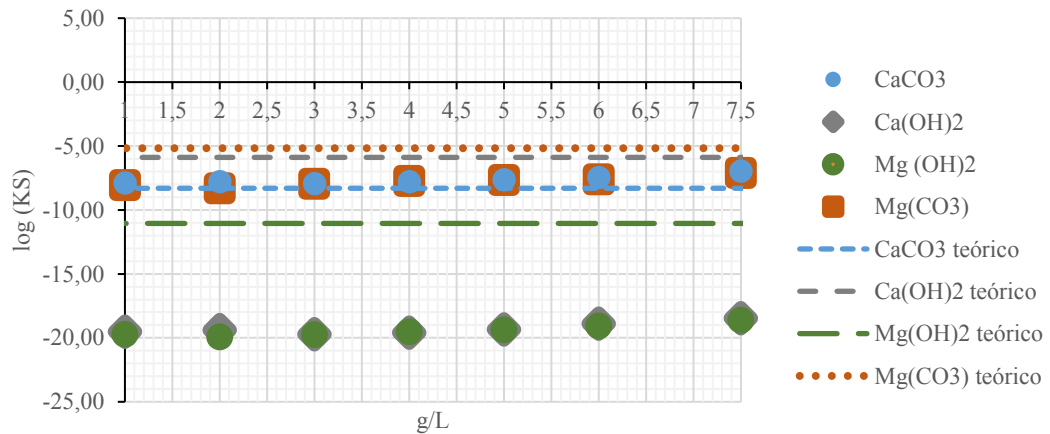


Figura 24: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com hipoclorito de sódio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração

Na Figura 24 encontrar m -se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada e de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho. Pela sua análise gráfica verifica-se que sempre que $\log Ks_{\text{experimental}}$ é superior ao $\log Ks_{\text{teórico}}$ é favorecida a precipitação dos íons presentes no sobrenadante do efluente. Desta forma verifica-se que a concentração superior a 5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e de acordo com os produtos de solubilidade poderá ocorrer precipitação de carbonato de cálcio, e posterior sedimentação, sendo que o aumento do teor em cálcio se deve ao aumento da concentração de oxidante adicionado.

4.5.2. Estudo do tratamento por oxidação com peróxido de hidrogénio

A Figura 25 mostra as alterações visuais observadas após oxidação com hipoclorito de cálcio utilizando diferentes concentrações (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 g.L⁻¹), onde se pode observar significativas mudanças na cor do efluente após tratamento, quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras E, F e G, nestas amostras os resultados são mais notórios e corresponde as concentrações de 4,0; 5,0 e 6,0 g.L⁻¹, respetivamente.

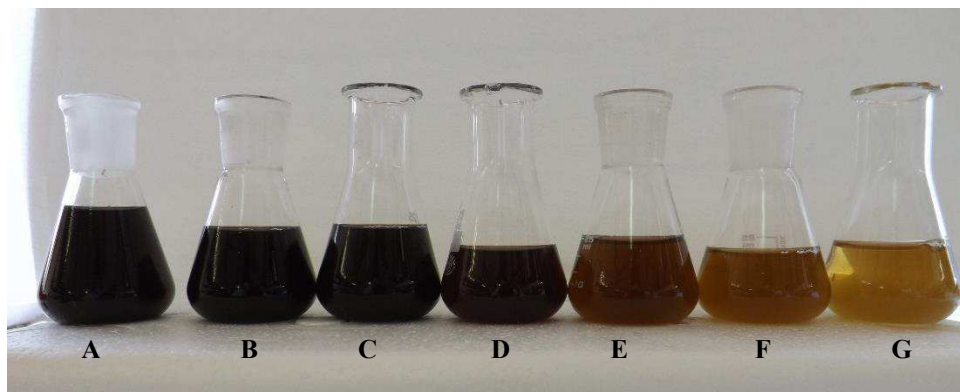


Figura 25: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com peróxido de hidrogénio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (E) 4,0 (E); 5,0 (F); e 6,0 g.L⁻¹ (G)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de oxidação com peróxido de hidrogénio apresentam-se na Figura 26.

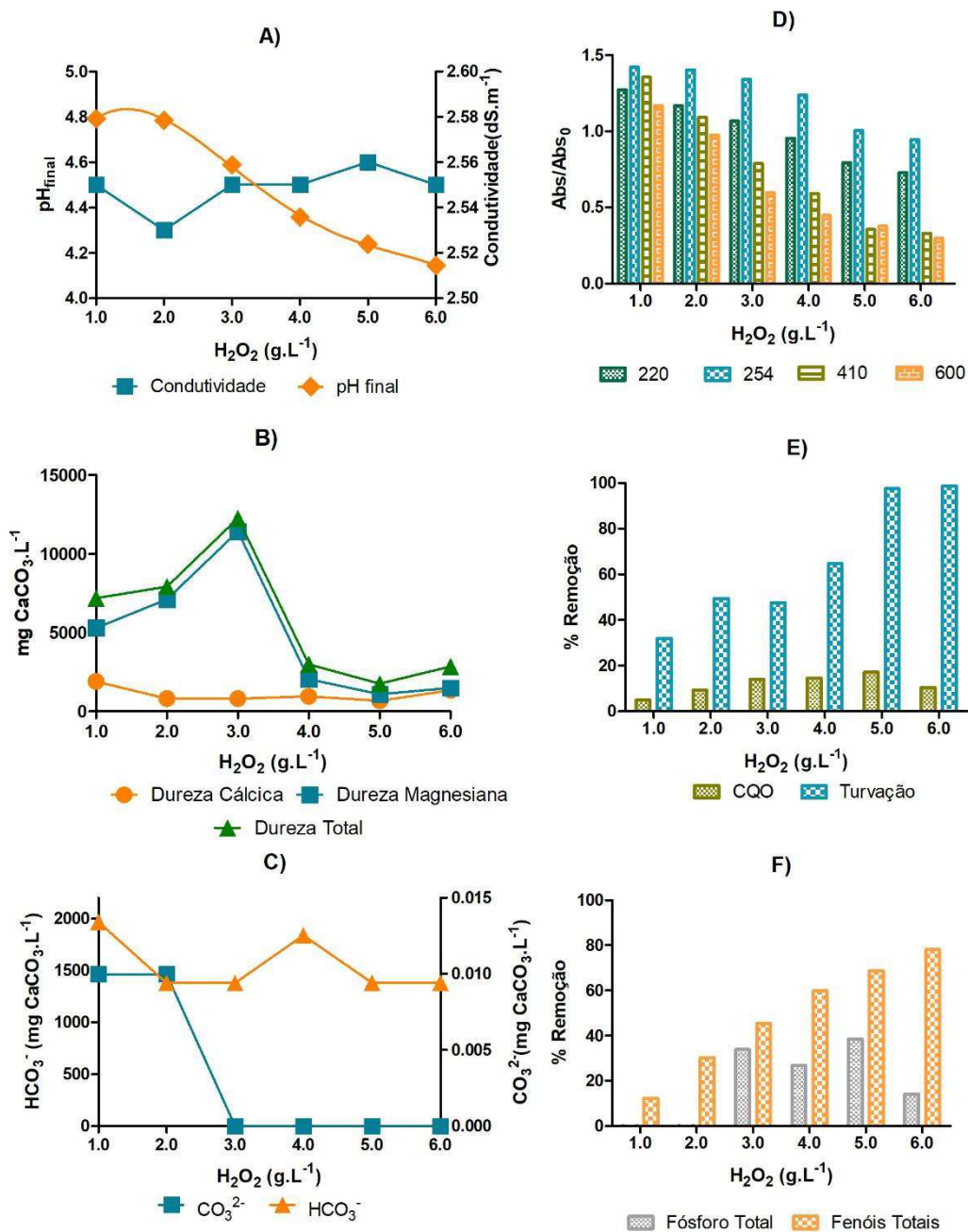


Figura 26: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com peróxido de hidrogénio

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

As alterações visuais verificadas podem ser comprovadas através das eficiências de remoção conseguidas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura da Abs a 410 nm, como mostra a Figura 26D. assim pode observar-se eficiência de remoções de compostos responsáveis pela cor de 35,5%, 56,6% e 96,1%, correspondente a as concentrações de 4,0; 5,0 e 6,0 g.L⁻¹, respetivamente.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, também as amostras E, F e G são as que apresentam menor teor em sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas eficiências de remoção conseguidas pela turvação, de 64,8% 97,5% e 98,7% (Figura 26E), que corresponde a 98,5, 7,1 e 3,6 NTU, respetivamente para as concentrações de 4, 5 e 6 g.L⁻¹, respetivamente.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm, (Figura 26D) poderemos também verificar que é nas amostras E, F e G que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 55,2% para a amostra E (concentração de H₂O₂ 4,0 g.L⁻¹), 62,3% para a amostra F (concentração de H₂O₂ 5,0 g.L⁻¹) e 70,1% para a amostra G (concentração de H₂O₂ 6 g.L⁻¹).

Nos ensaios de oxidação com peróxido de hidrogénio, verifica-se que o pH do efluente tratado diminui em função da concentração de oxidante aplicada, no entanto a condutividade elétrica permanece na mesma ordem de grandeza (Figura 26A).

Pelo gráfico da Figura 26E, representativo das remoções de matéria orgânica sob a forma de CQO, verifica-se que a eficiência de remoção tende a aumentar em função da concentração de oxidante aplicada. A remoção máxima (17,2%) foi obtida para uma concentração de oxidante de 5 g.L⁻¹ com produção de um efluente com CQO igual a 6546 mg O₂.L⁻¹. Aslam *et al* (2004) obteve um máximo de remoção de CQO de 46,3,0% quando aplicou peróxido de hidrogénio 270mg.L⁻¹ a efluentes provenientes da produção têxtil, à temperatura de 50°C e com tempo de retenção de 1440 minutos.

A remoção de absorvância a 220 nm, que permite fazer uma análise dos compostos de baixo peso molecular, constituídos a partir de moléculas complexas, como ácidos húmicos, foi alcançada para concentrações de oxidante igual ou superior a 4,0 g L⁻¹, verificando uma diminuição de absorvância em função da concentração aplicada (Figura 26D).

A remoção de fósforo total foi conseguida para concentrações de oxidante igual ou superior a 3,0 g.L⁻¹. A aplicação de uma concentração de oxidante de 5,0 g.L⁻¹ permitiu reduzir a concentração de fósforo total em cerca de 38,6% (Figura 26F). A remoção de fenóis totais aumentou em função da concentração oxidante aplicada, obtendo uma remoção máxima de 78,2% (Figura 26F). Por outro lado, verificou-se uma diminuição de absorvância a 254 nm em função da concentração de oxidante aplicada (Figura 26D).

Pela análise da Figura 26B, pode observar-se que a dureza total e a dureza magnésiana são análogas. O teor de ião cálcio tende a diminuir para concentrações de oxidante entre 2,0 e 5,0 g.L⁻¹, apresentado valores entre 272,8 e 327,3 mg.L⁻¹. Sendo que para a concentração máxima de oxidante aplicada, o teor em ião cálcio aumenta para 545,6 mg.L⁻¹. Em relação ao teor de ião magnésio, verifica-se que aumenta até um máximo de 2776,0 mg.L⁻¹ para uma concentração de oxidante de 3,0 g.L⁻¹. Posteriormente o teor em magnésio diminui consideravelmente até um valor mínimo de 264,7 mg.L⁻¹, correspondente a uma concentração de oxidante de 5,0 g.L⁻¹.

Pela análise das espécies quantificadas pela alcalinidade (Figura 26C), verifica-se que o efluente tratado não apresenta iões hidróxido e o teor em carbonatos é nulo para

concentrações de oxidante superior a $2,0 \text{ g.L}^{-1}$. Esta tendência resulta do aumento da concentração de peróxido de hidrogénio adicionada que esta relacionada com a diminuição do pH do efluente após aplicação do oxidante, desta forma ocorre a diminuição de carbonatos e aumenta o teor em bicarbonatos.

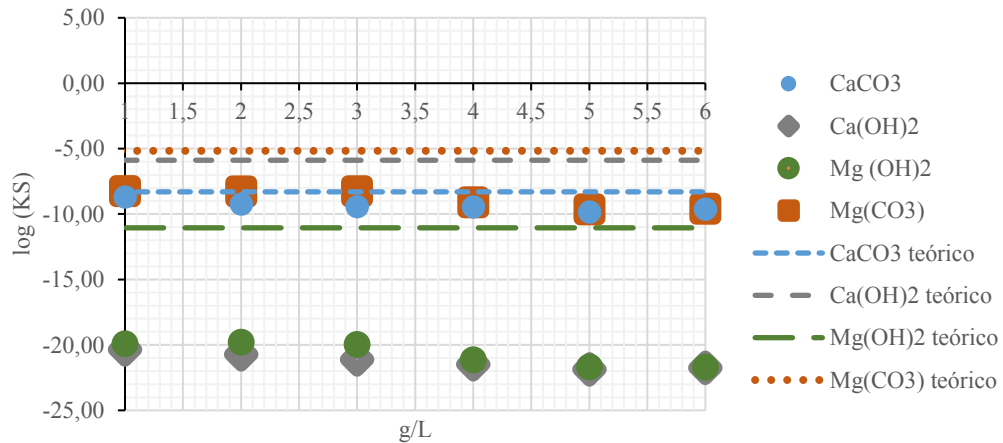


Figura 27: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com peróxido de hidrogénio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração

Na Figura 27 encontrar-se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com peróxido de hidrogénio e de acordo com o produto de solubilidade, em da concentração de oxidante. Pela sua análise gráfica verifica-se em nenhuma situação o $\log K_s$ experimental é superior ao $\log K_s$ teórico, logo não é favorecido a precipitação dos iões presentes no sobrenadante do efluente, pelo que deverá ter ocorrido a precipitação e sedimentação na forma de carbonato de cálcio e de carbonato de magnésio, uma vez que o teor em cálcio e magnésio também tendem a diminuir.

4.5.3. Estudo do tratamento por oxidação com de peróxido de cálcio

A Figura 28 mostra as alterações visuais observadas após oxidação com hipoclorito de cálcio utilizando diferentes concentrações (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,5 e 9,0 g.L⁻¹), onde se pode observar significativas mudanças na cor do efluente após tratamento, quando comparado com o efluente bruto, principalmente nas amostras H e I, nestas amostras os resultados são mais notórios e corresponde as concentrações de 7,5 e 9,0 g.L⁻¹, respetivamente.

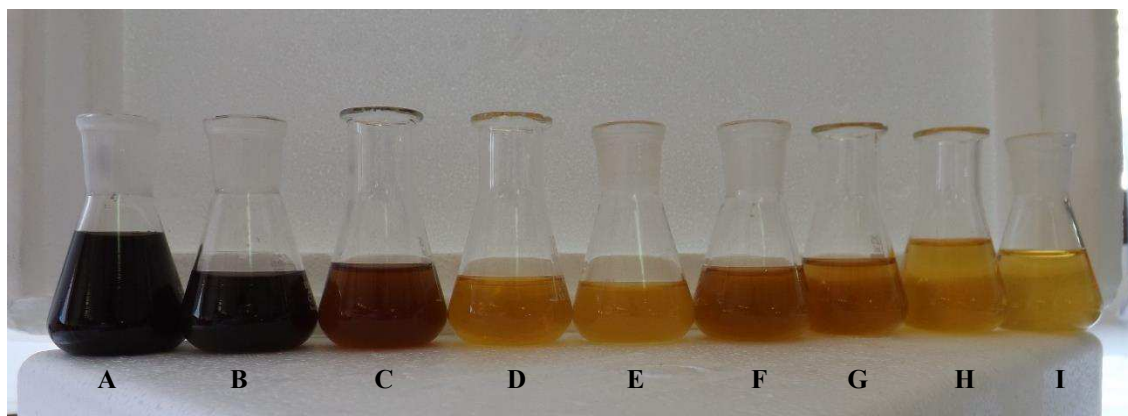


Figura 28: Efluente bruto (A) e efluente tratado proveniente da produção de azeite após oxidação com peróxido de cálcio para concentração de 1,0 (B) 2,0 (C) 3,0 (D) 4,0 (E); 5,0 (F); 6,0 (G); 7,5 (H) e 9,0 g.L⁻¹ (I)

Os resultados da caracterização e das percentagens de remoção obtidos no processo de oxidação com peróxido de cálcio apresentam-se na Figura 29.

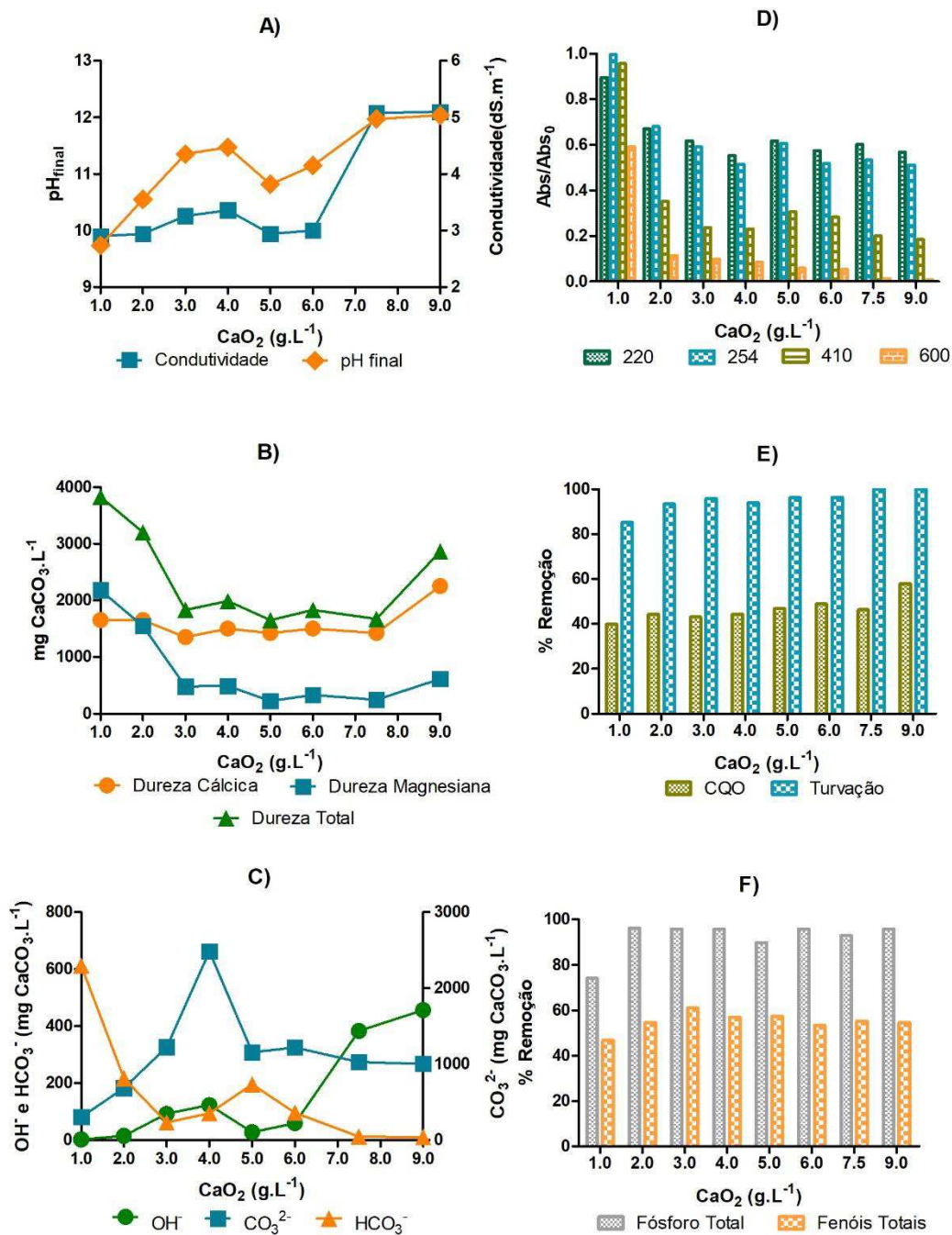


Figura 29: Estudo da aplicação do processo de tratamento por oxidação com peróxido de cálcio

Condições iniciais do efluente: $\text{pH}=4,63$; Condutividade elétrica= $2,69 \text{ dS.m}^{-1}$; $\text{Mg}^{2+}=73,6 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{Ca}^{2+}=210,6 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{HCO}_3^- = 2039,2 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$

As alterações visuais verificadas podem ser comprovadas através das eficiências de remoção conseguidas para os compostos responsáveis pela cor, avaliados pela leitura da Abs a 410 nm, como mostra a Figura 29D. Assim pode observar-se eficiência de remoções de compostos responsáveis pela cor 79,9% e 81,6%, correspondente a as concentrações de 7,5 e 9 g.L⁻¹, respetivamente. Lu *et al* (2014) obteve um máximo de remoção de cor de 98,66% quando aplicou peróxido de cálcio 24 g.L⁻¹ a efluentes provenientes da produção têxtil, com pré adição de FeSO₄ 2g.L e com ajuste inicial a pH 3 à temperatura de 25°C.

Relativamente à remoção de sólidos em suspensão, também as amostras H e I são as que apresentam menor teor em sólidos em suspensão, tal como se pode comprovar pelas eficiências de remoção conseguidas pela turvação de 100% (Figura 29E), para as concentrações de 7,5 e 9,0 g.L⁻¹, respetivamente.

Pela avaliação da eficiência de remoção de densidade ótica de células em suspensão, estimada pela Abs a 600 nm, (Figura 29D) poderemos também verificar que é nas amostras H e I que tal se verifica em maior percentagem. Assim, a percentagem alcançada para a remoção de densidade ótica de células em suspensão, avaliada pela leitura da Abs a 600 nm, é de 98,8% para a amostra H (concentração de CaO₂ 7,5 g.L⁻¹) e de 99,2% para a amostra I (concentração CaO₂ 9,0 g.L⁻¹).

No geral, o pH e a condutividade elétrica do efluente tratado tendem a aumentar até uma concentração de oxidante de 4,0 g.L⁻¹, diminuindo para concentração de oxidante de 5,0 g.L⁻¹. A partir desta concentração, verificou-se um aumento do pH e da condutividade elétrica (Figura 29A).

O processo de oxidação com CaO₂ demonstrou-se eficiente para eliminação de CQO (Figura 29E), pode-se observar que as mesmas aumentam em função a concentração de oxidante adicionado. Para a amostra H (CaO₂ 7,5 g.L⁻¹), obteve a eficiência de remoção de 46,3% e para a amostra I (CaO₂ 9 g.L⁻¹), obteve a eficiência de remoção de 57,9%. Além disso, verifica-se redução de absorvância a 220 nm até uma concentração de oxidante de 4,0 g.L⁻¹, mantendo-se praticamente constante a partir desta concentração (Figura 29D). Lu *et al.* (2014) obteve um máximo de remoção de cor de 81,55% quando aplicou peróxido de cálcio 24 g.L⁻¹ a efluentes provenientes da produção têxtil, com pré adição de FeSO₄ 2 g.L⁻¹ e com ajuste inicial a pH 3 à temperatura de 25°C.

A elevada eliminação de fósforo total (70,1 – 95,5%) foi conseguida para concentrações de oxidante no intervalo de 2,0 – 9,0 g.L⁻¹ (Figura 29F). A remoção de fenóis totais (46,8 – 60,9%) levou à obtenção de efluentes com concentração de fenóis totais no intervalo de 211,1 – 287,5 mg.L⁻¹ (Figura 29F). Para a amostra I (CaO₂ 9 g.L⁻¹), obteve a eficiência de remoção máxima de 96,0% e de 54,7% para o fósforo total e fenóis totais, respetivamente. Estes resultados são concordantes com a leitura das absorvâncias a 254 nm (Figura 29D).

Pela análise da Figura 29B, verifica-se que a dureza total do efluente tratado diminui em função da concentração de oxidante, para a concentração CaO_2 aplicado de 9 g.L^{-1} , a dureza aumenta, resultado do aumento de teor em cálcio.

Pelos teores em íons cálcio e magnésio verifica-se que o teor em magnésio no efluente tratado diminuiu (desde $529,1$ até $59,5 \text{ mg.L}^{-1}$) em função da concentração aplicada, até uma concentração de $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ de oxidante. Contudo, para a concentração máxima de oxidante aplicado, o teor em íon magnésio aumenta apresentado um valor de $148,9 \text{ mg.L}^{-1}$. Contrariamente, o teor de cálcio tende a manter-se para valores entre $541,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $661,9$ quando se aplicou uma concentração de oxidante até $7,5 \text{ g.L}^{-1}$. Para concentrações muito elevadas ($9,0 \text{ g.L}^{-1}$), o teor de cálcio aumentou para $902,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

No processo de oxidação com CaO_2 , o efluente tratado apresenta alcalinidade na forma de hidróxido, bicarbonatos e carbonatos (Figura 29C). A concentração de hidróxidos e carbonatos tende a aumentar até uma concentração de oxidante de $4,0 \text{ g.L}^{-1}$. Esta tendência resulta do aumento da concentração de peróxido de cálcio adicionada que aumenta o pH do efluente tratado, e esta relacionada com o aumento do teor hidróxido e do aumento de carbonatos, e diminuição do teor em bicarbonatos devido ao aumento do pH do efluente.

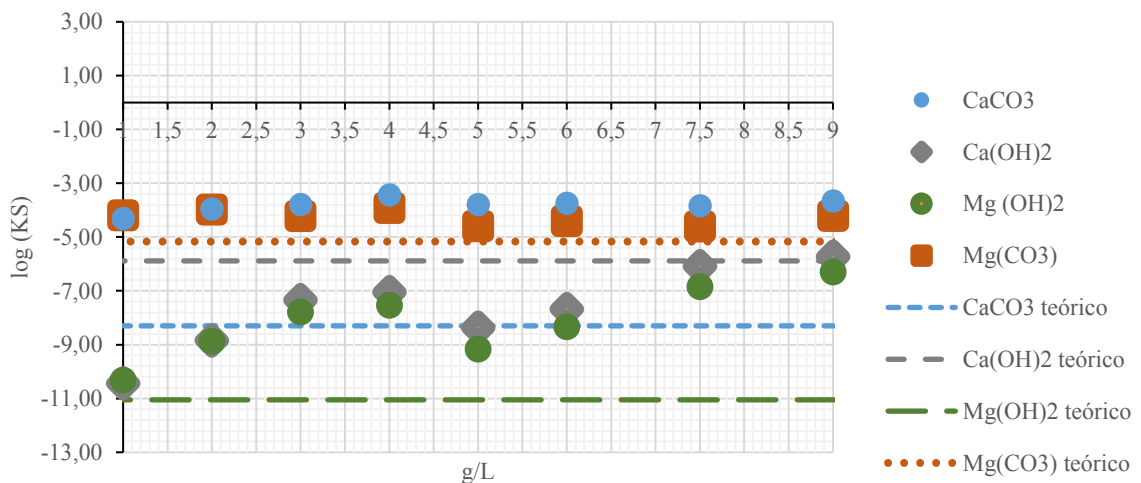


Figura 30: Estudo da precipitação de substâncias presentes no efluente tratado com peróxido de cálcio de acordo com o produto de solubilidade, em função da concentração

Na Figura 30 encontrar-se o estudo da tendência para a precipitação, considerando os valores teóricos do produto de solubilidade de substâncias presentes no sobrenadante do efluente tratado com cal hidratada e de acordo com o produto de solubilidade, em função do pH de trabalho. Pela sua análise gráfica verifica-se que sempre que $\log Ks_{\text{experimental}}$ é superior ao $\log Ks_{\text{teórico}}$ é favorecida a precipitação dos íons presentes no sobrenadante do efluente. Desta forma verifica-se que ainda será possível a precipitação e sedimentação do íon cálcio na forma de carbonato de cálcio, e o íon magnésio sob a forma de carbonato de cálcio, assim como de hidróxido de magnésio,

4.6. Estudo comparativo das eficiências dos tratamentos aplicados

Após o estudo dos processos em diferentes condições, selecionou-se as condições ótimas de operação, tendo em conta que os efluentes provenientes da produção de azeite devem apresentar um conjunto de condições para descarga como águas residuais de natureza industrial na rede de coletores municipais, em águas superficiais e no solo, e também a qualidade das águas destinadas a rega, tal como dispostos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto.

A Tabela 6 apresenta as características físico-químicas dos efluentes obtidos e eficiências de remoção nas condições operacionais ótimas.

O tratamento por precipitação química básica revela-se eficaz na redução de absorvâncias a 220, 254, 410 e 600 nm, assim como fósforo, fenóis totais e turvação do efluente. No entanto, apresenta eficiências abaixo de 25% para a remoção de matéria orgânica sob forma de CQO, e aumento do teor de cálcio e magnésio.

Relativamente à aplicação de precipitantes químicos com compostos de ferro, verifica-se que em ambos os casos apresentam melhores remoções de matéria orgânica sob a forma de CQO, face aos precipitantes químicos básicos. A precipitação química com compostos de ferro ocorreu a pH ácido. A aplicação de cloreto de ferro revela-se mais eficaz na remoção de turvação (42,9%), CQO (38,4%), fósforo total (91,8%), fenóis totais (50,0%) assim como na diminuição do teor de cálcio (100%).

A aplicação de precipitação química ácida não se mostrou muito eficiente para remoção de CQO, fósforo total e fenóis totais. Contudo, foi eficaz na remoção de turvação, cor monitorizada pela absorvância a 410 nm, e densidade ótica de células em suspensão monitorizada pela absorvância a 600 nm. Entre os precipitantes ácidos aplicados, o ácido nítrico apresentou as melhores eficiências de remoção de CQO (23,6%), fenóis totais (14,4%) e absorvâncias a 254, 410 e 600 nm (95,9-98,9%).

A aplicação de oxidantes ao efluente proveniente da produção de azeite demonstra-se eficiente para redução de absorvâncias (254, 410 e 600 nm), turvação, CQO, fósforo total e fenóis totais. Além disso, a aplicação de peróxido de cálcio permitiu obter as melhores eficiências de remoção de CQO, fósforo total e turvação.

Tabela 7: Caracterização físico-química dos efluentes obtidos e eficiências de remoção nas condições operacionais ótimas

Parâmetro	Condição	Cal hidratada	NaOH	FeCl ₃	Fe ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Ca(ClO) ₂	H ₂ O ₂	CaO ₂	Águas residuais (Decreto-Lei 236/98, 1/8) (VLE)
		pH=12,5	pH=12,5	1 g.L ⁻¹	0,6 g.L ⁻¹	pH=3	pH=3	pH=3	7,5 g.L ⁻¹	5 g.L ⁻¹	9 g.L ⁻¹	
<i>pH</i>	<i>Escala de Sorensen</i>	11,68	12,30	5,07	5,67	3,10	3,01	2,91	5,21	4,24	12,04	6 – 9
<i>CE</i>	<i>dS.m⁻¹</i>	4,23	8,55	2,95	2,52	3,48	3,69	6,46	11,61	2,56	5,10	---
<i>Abs 220^{a)}</i>	<i>cm¹</i>	0,683 (33,5%)	0,998 (2,79%)	1,386 (-34,9%)	1,475 (-43,5%)	1,134 (-10,4%)	1,165 (-13,4%)	2,777 (-170%)	0,287 (1:100) (44,1%)	0,816 (20,6%)	0,584 (43,2%)	
<i>Abs 254^{a)}</i>	<i>cm¹</i>	0,198 (98,9%)	0,441 (97,6%)	0,729 (96,0%)	0,626 (96,6%)	0,290 (20,7%)	0,030 (18,0%)	0,207 (98,9%)	0,058 (1:100) (68,3%)	0,368 (98,0%)	0,187 (99,0%)	
<i>Abs 410^{b)}</i>	<i>cm¹</i>	0,014 (1:50) (99,6%)	0,317 (91,7%)	0,763 (79,9%)	0,575 (84,9%)	0,041 (1:50) (46,0%)	0,043 (1:50) (43,4%)	0,155 (95,9%)	0,003 (1:50) (96,0%)	0,027 (1:50) (99,3%)	0,028 (1:25) (99,3%)	
<i>Abs 600^{b)}</i>	<i>cm¹</i>	0,035 (97,7%)	0,031 (100%)	0,324 (78,9%)	0,237 (84,6%)	0,081 (47,0%)	0,009 (94,2%)	0,034 (97,8%)	0,044 (71,0%)	0,058 (96,2%)	0,012 ^{c)} (100%)	
<i>Turvação</i>	<i>NTU</i>	0,5 (99,8%)	25,1 (91,1%)	159,9 (42,9%)	257,1 (8,2%)	34,3 (87,8%)	7,3 (97,4%)	20,1 (92,8%)	5,01 (98,2%)	7,1 (97,5%)	0 (100%)	
<i>CQO</i>	<i>mg O₂.L⁻¹</i>	6588,4 (16,7%)	6208,3 (21,5%)	4875,0 (38,4%)	5708,3 (27,8%)	7008,2 (11,4%)	7805,7 (1,3%)	6041,7 (23,6%)	5933,33 (25,0%)	6546,4 (17,2%)	3333,3 (57,9%)	150
<i>Fósforo</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	606,6 (42,2%)	811,8 (22,6%)	86,3 (91,8%)	679,3 (35,3%)	817,2 (22,1%)	899,8 (14,3%)	1027,4 (2,1%)	256,9 (75,5%)	644,8 (38,5%)	50,0 (95,2%)	10
<i>Fenóis totais</i>	<i>mg.L⁻¹</i>	281,7 (47,9%)	266,1 (50,7%)	270,0 (50,0%)	391,1 (27,6%)	580,8 (-7,5%)	554,0 (-2,5%)	462,5 (14,4%)	32,3 (94,0%)	168,8 (68,8%)	244,6 (54,7%)	0,5
<i>Alcalinidade à fenolftaleína</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	491,7 (-491,75)	2458,3 (-2458,3%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	91,9 (-91,9%)	
<i>Alcalinidade total</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	4916,7 (-141,1%)	5408,1 (-165,2%)	1474,9 (32,4%)	1966,6 (3,56%)	1378,5 (32,4%)	1378,5 (32,4%)	0 (100%)	5054,5 (-147,9%)	1378,5 (32,4%)	1470,4 (32,4%)	
<i>Hidróxidos</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	280,9 (-280,9%)	818,0 (-818,2%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	456,7 (-456,7%)	
<i>Carbonatos</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	4538,7 (-4538,7%)	4564,2 (-4564,2%)	0,02 (0,02%)	0,08 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0,08 (0,08%)	0 (0%)	1003,5 (-1003,5%)	
<i>Bicarbonatos</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	96,8 (95,3%)	25,7 (98,7%)	1475,4 (27,7%)	1966,6 (3,6%)	1417,7 (30,5%)	1439,7 (29,4%)	61,23 (97,0%)	5054,7 (-147,7%)	1382,1 (32,3%)	10,3 (99,5%)	
<i>Dureza total</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	2477,2 (-155,3%)	2864,6 (-132,1%)	1801,6 (-85,6%)	3262,4 (-236,2%)	5479,9 (-464,7%)	8782,9 (-805,0)	3603,2 (-271,3)	25628,3 (-2540,8%)	1769,6 (-82,3%)	2864,6 (-195,2%)	
<i>Dureza cálcica</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	1727,8 (-228,)	2252,0 (0%)	0 (100%)	300,3 (42,9%)	0 (100%)	0 (100%)	975,9 (-85,7)	15109,6 (-2775,4)	680,6 (-29,5%)	2252,0 (-328,6%)	
<i>Dureza magnésiana</i>	<i>mg CaCO₃.L⁻¹</i>	749,5 (-68,4%)	612,6 (-288,0%)	1801,6 (-304,9%)	2962,2 (-565,7%)	5479,9 (-1131,4%)	8782,9 (-1873,7%)	2627,4 (-490,4)	10518,8 (-2263,8)	1089,0 (-144,7)	612,6 (-37,7%)	
<i>Cálcio</i>	<i>mg Ca²⁺.L⁻¹</i>	692,4 (-228,8%)	902,6 (0%)	0 (100%)	120,3 (42,9%)	0 (100%)	0 (100%)	391,1 (-85,7%)	6055,6 (-2775,4%)	272,8 (29,5%)	902,6 (-328,6%)	
<i>Magnésio</i>	<i>mg Mg²⁺.L⁻¹</i>	182,2 (-149,0%)	148,9 (-473,6%)	437,9 (498,5%)	720,0 (-886,0%)	1331,9 (-1720,4%)	2134,7 (-2817,7%)	638,6 (-772,8%)	2556,6 (-3394,4%)	264,7 (-261,8%)	148,9 (-103,5%)	

Amostra com fator de diluição a) de 1:50 e b) de 1:10 e c) sem diluição

Condições iniciais do efluente: pH=4,63; Condutividade elétrica=2,69 dS.m⁻¹; Mg²⁺=73,6 mg.L⁻¹; Ca²⁺=210,6 mg.L⁻¹; HCO₃⁻=2039,2 mg CaCO₃.L⁻¹

5. Considerações finais e perspectiva futura

Nos últimos anos, os efluentes provenientes da produção de azeite têm merecido especial atenção, uma vez que estes apresentam elevada capacidade de poluição dos meios hídricos e do solo. Alguns tratamentos físico-químicos e biológicos têm sido estudados para resolver este problema, contudo acarentam custos que alguns produtores não podem sustentar, apresentam dificuldade de estabilização dos reatores biológicos e por vezes não conseguem produzir efluentes compatíveis com a legislação ambiental. Neste sentido, e na procura de um tratamento simples e económico estudou-se vários processos de precipitação química básica, com compostos de ferro, ácida, e oxidação em diferentes condições.

Os processos foram, no geral, eficazes na redução de absorvâncias a 220 (0,7-43,2%), 254 (18-99%), 410 (43,4-99,6%) e 600 nm (47,0-100%) e turvação (8,2-100%), apresentando o efluente após tratamento aumento do teor em magnésio. Além disso, os processos permitiram remoção de CQO (1,3-57,9%), fósforo total (2,1-95,2%), fenóis totais (4,6-94,0%) e cálcio (0-100%), com aumento da condutividade elétrica face o efluente bruto. Contudo, a aplicação destes tratamentos não permite que o efluente seja descarregado nos recursos hídricos nem nos coletores municipais. Os processos desenvolvidos podem ser utilizados como pré-tratamento de tecnologias físico-químicas e biológicas.

Os resultados obtidos permitem selecionar as condições ótimas de operação para cada processo desenvolvido. Os efluentes obtidos nas condições ótimas serão ainda caracterizados em termos de potencial redox, sólidos, CBO, óleos e gorduras, sódio, cloretos, potássio, azoto, nitratos, nitritos, etc. Além disso, serão determinadas as condições ótimas para alimentar e desenvolver um sistema hidropónico inovador com plantas do tomate. Por outro lado, as lamas produzidas pelos processos desenvolvidos serão caracterizadas, a fim de potencializar o seu uso na agricultura.

6. Publicações

6.1. Artigos em revistas nacionais

Prazeres, A.R.; Fernandes, F.; **Afonso, A.**; Almeida, A.; Regato, M.; Albuquerque, A.; Rivas, J.; Jerónimo, E.; Carvalho, F. (2016). “Projeto HYDROREUSE – Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate”. *Ambiente magazine* 73, 14.

6.2. Artigos em atas de congressos

Afonso, A.; Fernandes, S.; Luz, A.; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Tratamento por precipitação química ácida de águas residuais provenientes de lagares. Artigo submetido ao IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, Bragança, 4 a 6 de setembro.

Luz, S.; Fernandes F.; **Afonso, A.**; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Redução do nível de contaminação de águas residuais de queijarias por precipitação básica. Artigo submetido ao IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, Bragança, 4 a 6 de setembro.

Fernandes, F.; Luz, S.; **Afonso, A.**; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Gestão de águas residuais de matadouros – Processos de tratamento convencionais e inovadores. Artigo submetido ao IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, Bragança, 4 a 6 de setembro.

Prazeres, A.R.; Fernandes, F.; Luz, S.; **Afonso, A.**; Regato, M.; Almeida, A.; Carvalhos, T.; Pereira, M.; Gomes, A.; Simões, R.; Palma, P.; Beltrán, F.; Albuquerque, A.; Rivas, J.; Jerónimo, E.; Carvalho, F. (2017). Projeto HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate. Artigo submetido ao IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, Bragança, 4 a 6 de setembro.

6.3. Comunicações orais

Prazeres, A.R.; Luz, S.; Fernandes, F.; **Afonso, A.**; Guerreiro, R.; Almeida, A.; Regato, M.; Jerónimo, E.; Carvalho, F. (2016). Projeto HYDROREUSE. Palestra: “HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate” no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia 2016, Dia Nacional da Cultura Científica (24 de novembro de 2016). Escola Superior Agrária de Beja (IPBeja).

Fernandes, F.; **Afonso, A.**; Guerreiro, R.; Almeida, A.; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2016). Caso de estudo – Tratamento de águas residuais provenientes de matadouro. Palestra: “HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais

agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate” no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia 2016, Dia Nacional da Cultura Científica (24 de novembro de 2016). Escola Superior Agrária de Beja (IPBeja).

Prazeres, A.R.; Fernandes, F.; Siga, N.; **Afonso, A.**; Almeida, A.; Luz, S.; Patanita, M.; Regato, M.; Rivas, J.; Jerónimo, E.; Carvalho, F. (2016). Projetos Eco-Inovadores. Duration: 3 hours. 4th Edition of the “Curso Preparatório em Engenharia do Ambiente”. Organization: Comissão Técnico-Científica do Mestrado Engenharia do Ambiente, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Beja.

Afonso, A.; Prazeres, A.R.; Fernandes F.; Pinto, A.P.; Carvalho, F. (2016). Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: precipitação-coagulação/floculação. II Congresso Internacional “Educação, Ambiente e Desenvolvimento” (II CIEAD), Escola Superior de Educação e Ciências Sociais, Instituto Politécnico de Leiria, Novembro, Leiria, Portugal.

Prazeres, A.R., Fernandes, F.; **Afonso, A.**; Almeida, A.; Jerónimo, E.; Carvalho, F. (2016). Reutilização de águas residuais agroindustriais tratadas – Projeto H₂O PROCESSING&MITIG e Projeto HYDROREUSE. II Congresso Internacional “Educação, Ambiente e Desenvolvimento” (II CIEAD), Escola Superior de Educação e Ciências Sociais, Instituto Politécnico de Leiria, Novembro, Leiria, Portugal.

Fernandes, F.; **Afonso, A.**; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2016). Tratamento de águas residuais de matadouro em condições ácidas. II Congresso Internacional “Educação, Ambiente e Desenvolvimento” (II CIEAD), Escola Superior de Educação e Ciências Sociais, Instituto Politécnico de Leiria, Novembro, Leiria, Portugal.

Afonso, A.; Fernandes, F., S.; Luz, A.; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Tratamento por precipitação química ácida de águas residuais provenientes de lagares. Comunicação a ser apresentada no IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, 4 a 6 de setembro de 2017, Bragança.

Luz, S; Fernandes F., **Afonso, A.**; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Redução do nível de contaminação de águas residuais de queijarias por precipitação básica. Comunicação a ser apresentada no IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, 4 a 6 de setembro de 2017, Bragança.

Fernandes, F.; Luz, S.; **Afonso, A.**; Jerónimo, E.; Carvalho, F.; Prazeres, A.R. (2017). Gestão de águas residuais de matadouros – Processos de tratamento convencionais e inovadores. Comunicação a ser apresentada no IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, 4 a 6 de setembro de 2017, Bragança.

Prazeres, A.R; Fernandes, F.; Luz, S.; **Afonso, A.**; Regato, M.; Almeida, A.; Carvalhos, T.; Pereira, M.; Gomes, A.; Simões, R.; Palma, P.; Beltrán, F.; Albuquerque, A.; Rivas, J.; Jerónimo, E.; Carvalho, F.;. (2017). Projeto HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate. Comunicação a ser apresentada no IX Congresso Ibérico de Agroengenharia, 4 a 6 de setembro de 2017, Bragança.

6.4. Protótipos laboratoriais

Presentation of prototype of the project HYDROREUSE: Treatment of winery wastewater by calcic basic precipitation + sludge sedimentation and drying. Palestra: “HYDROREUSE – Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate” no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia 2016, Dia Nacional da Cultura Científica (24 de novembro de 2016). Escola Superior Agrária de Beja (IPBeja).

Presentation of prototype of the project HYDROREUSE: Reuse of treated winery wastewater through dual function hydroponic system with tomato plants. Palestra: “HYDROREUSE – Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate” no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia 2016, Dia Nacional da Cultura Científica (24 de novembro de 2016). Escola Superior Agrária de Beja (IPBeja).

Presentation of prototype of the project HYDROREUSE: Reuse of hydroponic effluent for the irrigation of tomato plants. Palestra: “HYDROREUSE – Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de tomate” no âmbito da Semana da Ciência e da Tecnologia 2016, Dia Nacional da Cultura Científica (24 de novembro de 2016). Escola Superior Agrária de Beja (IPBeja).

6.5. Patente

Prazeres, A.; Luz, S.; Fernandes, F.; Afonso, A.; Guerreiro, R.; Madeira, L.; Almeida, M.; Alves, E.; Carvalho, M.; (2017), Acidoxi tratamento físico-químico de águas residuais agroindustriais por processos de acidificação com adição de ácidos oxidantes fortes e formação de precipitados com compostos reutilizáveis e recuperáveis. Pedido de patente provisório nº. 20171000055188.

7. Referências bibliográficas

- Aires, C. M. (2007). Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extracção de azeite em solos agrícolas. Tese de doutoramento em Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Aktas, E., Imre, S., & Ersoy, L. (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Research*, 35 (9), 2336–2340.
- Alves, C. (2007). Tratamento de águas de abastecimento (2ª ed.). Porto: Publindústria.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF). (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.). Washington, D.C.: APHA-AWWA-WEF.
- Andreas, G., Thrassyvoulos, M., & Dionissio, M. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1), 135-142.
- Aparicio, R., & Harwood, J. (2013). *Handbook of Olive Oil - Analysis and Properties* (2nd ed.). Springer.
- Aslam, M. M., Baig, M. A., Hassan, I., Qazi, I. A., Malik, M., & Saeed, H. (2004). Textile wastewater characterization and reduction of its COD and BOD by oxidation. *EJEAF Che*, 3(6), 804-811.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., & Ozer, A. (2004). A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34 (3), 209-247.
- Boukhoubza, F., Jail, A., Korchi, F., Idrissi, L., Hannache, H., Duarte, J., Nejmeddine, A. (2009). Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 124-132.
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263(1), 226-232.
- Chen, Y., Chen, K., & Chou, T. (2015). Concurrent calcium peroxide pretreatment and wet storage of water hyacinth for fermentable sugar production. *Bioresource Technology*, 176, 267-272.
- Cho, I., & Lee, K. (2002). Effect of calcium peroxide on the growth and proliferation of *Microcystis aeruginosa*, a water-blooming cyanobacterium. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 7(4), 231-233.
- Decreto regulamentar nº. 23/95, de 23 de agosto. Diário da República nº 194/1995, Série I-B. Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações.

- Decreto-Lei n.º 208/2008 de 28 de outubro. Diário da República n.º 209/2008, Série I. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto. Diário da República n.º 176/1998, Série I-A. Ministério do Ambiente.
- Despacho Conjunto n.º 118/2000 de 3 de fevereiro. Diário da República n.º 28/2000, Série II. Ministério da Agricultura Desenvolvimento Rural e Pescas; Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Despacho n.º 626/2000 de 6 de junho. Diário da República n.º 131/2000, Série II. Ministérios da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas e do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Directiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro de 2006, Jornal Oficial da União Europeia, L 372, 2006.
- Dowling, A., O'Dwyer, J., & Adley, C. (2015). Lime in the limelight. *Journal of Cleaner Production*, 92, 13-22.
- El-Abbassi, A., Khayet, M., & Hafidi, A. (2011). Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water research*, 45(15), 4522-4530.
- Falleh, H., Ksouri, R., Chaieb, K., Karray-Bouraoui, N., Trabelsi, N., Boulaaba, M., & Abdilly, C. (2008). Phenolic composition of *Cynara cardunculus* L. organs, and their biological activities. *Comptes Rendus Biologies*, 331 (5), 372–379.
- Ferraz, M. M. (2012). Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia .
- Halvadakis, C., & Niaounakis, M. (2006). *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey* (2nd ed., Vol. Waste Management Series 5). Elsevier Ltd.
- Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(1), 1-26.
- Karpouzas, D., Ntougias, S., Iskidou, E., Rousidou, C., Papadopoulou, K., Zervakis, G., & Ehatiotis, C. (2010). Olive mill wastewater affects the structure of soil bacterial. *Applied soil ecology*, 45(2), 101-111.
- Kasprzyk-Hordern, B., Raczek-Stanislawiak, U., Swietlik, J., & Nawrocki, J. (2003). ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(3), 345-358.
- Khoufi, S., Louhichi, A., & Sayadi, S. (2015). Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch conditions and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource technology*, 182, 67-74.

- Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2012). Pre-treatment of olive mill wastewaters at laboratory and mill scale and subsequent use in agriculture: Legislative framework and proposed soil quality indicators. *Resources, Conservation and Recycling*, 69, 82-89.
- Lu, X. G., Lin, P., & Jie, Q. W. (2014). Study of Pretreatment of Textile Wastewater Using $\text{CaO}_2/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ Advanced Fenton-Like Oxidation Technology. In *Applied Mechanics and Materials*. 675,568-573.
- Madeira, L. (2016). Reutilização de águas resultantes da produção de explosivos: Caso de estudo empresa “X”. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve.
- Mahan, B., & Myers, R. (1987). *Química - Curso Universitario (4ª ed.)*. Addison-Wesley Iberoamericana.
- Megharaj, M., Avudainayagam, S., & Naidu, R. (2003). Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Current Microbiology*, 47(1), 51-54.
- Mekki, A., Dhouib, A., & Sayadi, S. (2013). Review: effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2(1), 15.
- Metcalf, & Eddy. (2016). *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos (5ª ed.)*. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda.
- Pacheco, J. R., & Peralta-Zamora, P. G. (2004). Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9(4), 306-311.
- Paraskeva, C., Papadakis, V., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D., & Koutsoukos, P. (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination*, 213(1-3), 218-229.
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9), 1475-1486.
- Paredes, C., Cegarra, J., Roig, A., Sánchez-Monedero, M., & Bernal, M. (1999). Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*, 67(7), 111-115.
- Prazeres, A. R. (2013). *Tratamientos integrados aplicados a aguas residuales procedentes de pequeñas y medianas queserías*. Tese de Doutoramento, Universidade de Extremadura, Departament de Ingeniería Química y Química Física, Badajoz.
- Prazeres, A., Rivas, J., Almeida, M., Patanita, M., Dôres, J., & Carvalho, F. (2016). Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management. *Agricultural Water Management*, 167,62-74.

- Prazeres, A., Rivas, J., Paulo, Ú., Ruas, F. & Carvalho, F. (2016). Sustainable treatment of different high-strength cheese whey wastewaters: an innovative approach for atmospheric CO₂ mitigation and fertilizer production. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 13062-13075.
- Prazeres, A.; Carvalho, F.; Rivas, J.; 2011. Cheese whey wastewater treatment by acidic precipitation. *Proceedings of XIV World Water Congress, International Water Resources Association and Water and Energy Resources Secretariat of Pernambuco State, September, Porto de Galinhas-PE, Brazil.*”
- Ramalho, M. (2015). Tratamento de lixiviados por precipitação química, carbonatação e afinação por fitoremediação. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Escola Superior Agraria de Beja, Instituto Politécnico de Beja.
- Renou, S., Poulain, S., Givaudan, J., & Mouli, P. (2008). Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 313(1), 9-22.
- Rivas, F., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., & Gimeno, O. (2004). Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation+ chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1), 95-102.
- Rivas, J., Prazeres, A., Carvalho, F. (2011). Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (6), 2511-2517.
- Rivas, J., Prazeres, A., Carvalho, F., & Beltrán, F. (2010). Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation–Flocculation and Aerobic Biodegradation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(13), 7871-7877.
- Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering* (3^a ed.). New York: McGraw-Hill Book Company.
- Sellami, M. K., Khemakhem, I., Mkadmini, K., & Bouzouita, N. (2016). Chemical composition, antioxidant potential and phenolic profile of oil mill waste water from Tunisian olive varieties (Chetoui and Chemlali). *Mediterranean Journal of Chemistry*, 5(6), 604-614.
- Takamizawa, K., Fukunaga, I., Yamamoto, O., Inoue, Z., & Honda, A. (1991). Tertiary treatment of leachate from a sea-based solid waste disposal site. *Environmental technology*, 12(12), 1117-1125.
- Tsagaraki, E., Lazarides, H., & Petrotos, K. (2007). Olive mill wastewater treatment. *Utilization of By-products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 133-157.