



TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA CORTICEIRA POR PROCESSOS COMBINADOS FOTO-FENTON SOLAR / OXIDAÇÃO BIOLÓGICA



ARIANA MACIEL ABRANCHES PINTOR

Prémio Engenharia
Prémios Ensino Superior 2010 - APDA

Trabalho apresentado como
Dissertação de Mestrado



Orientador: Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura (FEUP)
Co-orientador: Doutor Vítor Jorge Pais Vilar (FEUP)

Sumário

- **Introdução**
- **Efluentes da indústria corticeira**
- **Processos de Oxidação Avançados**
- **Foto-Fenton Solar**
- **Caso de estudo**
- **Execução experimental**
- **Resultados e discussão**
- **Considerações sobre o processo biológico**
- **Tratamento do efluente excedente**
- **Viabilidade económica**
- **Conclusões**

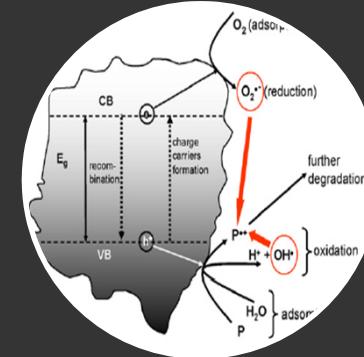
Introdução



Portugal é líder mundial em área de montado de sobre e produção de cortiça



Os efluentes da indústria corticeira constituem um problema ambiental devido à difícil biodegradação



Os Processos de Oxidação Avançados estão a emergir como uma nova tecnologia promissora



O processo foto-Fenton solar obteve bons resultados para os efluentes da indústria corticeira



Silva, C. A. et al. *Chemosphere*, 2004. 55(1); Vilar, V. J. P. et al. *Water Research*, 2009. 43(16)

Efluentes da indústria corticeira



● Características gerais dos efluentes



400 L
água de
cozedura

600 L
água de
lavagem

- Elevada carga orgânica
- Baixa biodegradabilidade
- Elevada concentração de polifenóis
- pH ácido (≈ 5)

- Carga orgânica moderada
- Presença de clorofenóis
- Presença de H_2O_2
- pH muito ácido (< 2,6) ou básico (10-12)

Vilar, V. J. P. et al. *Water Research*, 2009. 43(16); Dias-Machado, M. et al. *Chemosphere*, 2006. 64(3); Guedes, A. M. F. M. et al. *Water Research*, 2003. 37(13)

Efluentes da indústria corticeira

- Tratamentos possíveis estudados, para ambos os efluentes

Coagulação/Flocação

- O método mais comum, com ou sem flutuação

Separação por membranas

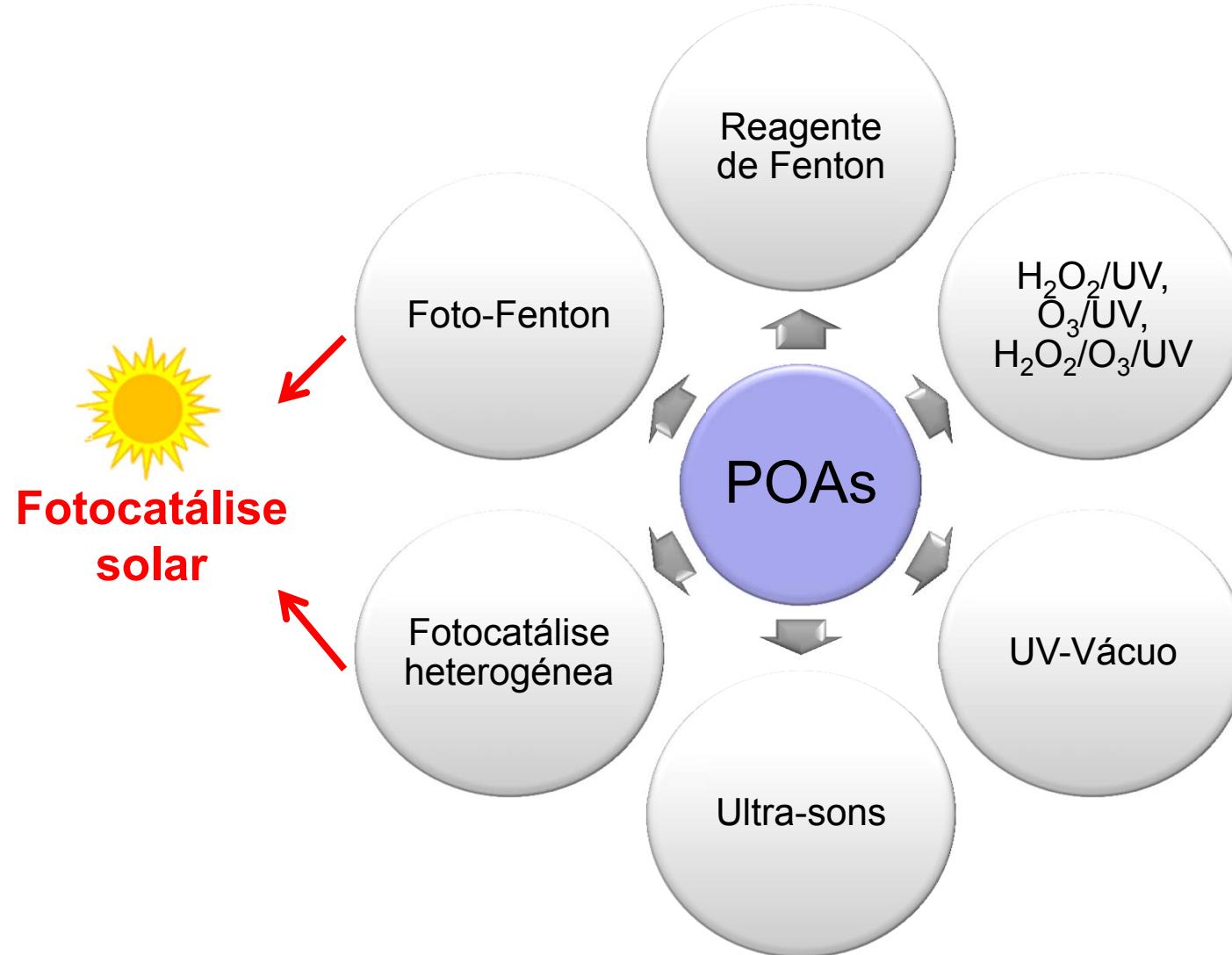
- Microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa

Processos de Oxidação Avançados

- Reagente de Fenton, ozonização, processos photocatalíticos

Javier Benítez, F. et al. *Desalination*, 2008. 229(1-3); Teixeira, A. R. S. et al. *Separation and Purification Technology*, 2009. 66(1); Oliveira, J. et al. *Desalination and Water Treatment*, 2009. 11(1-3); Minhalma, M., de Pinho, M. N. *Environmental Science & Technology*, 2001. 35(24); Acero, J. L. et al. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004. 79(10).

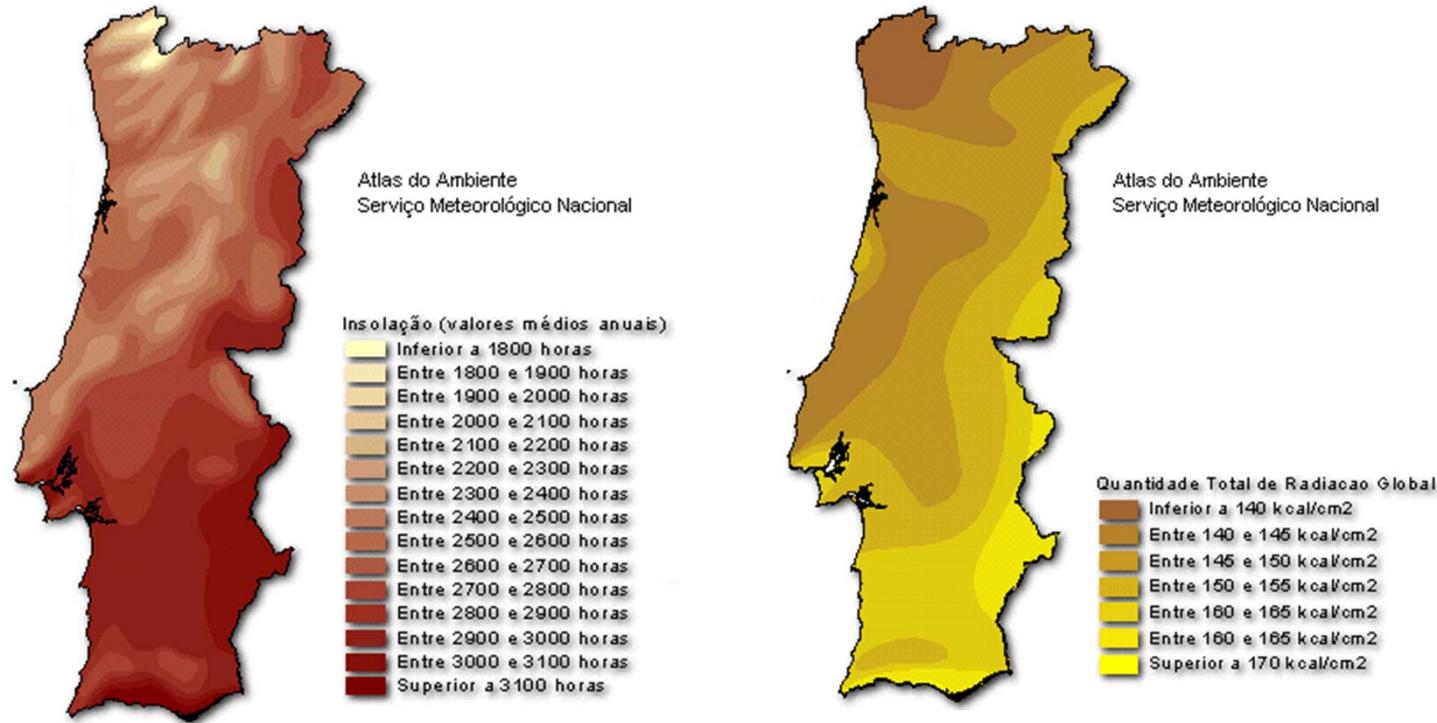
Processos de Oxidação Avançados



Malato, S. et al. *Catalysis Today*, 2007. 122(1); Malato S. et al. *Catalysis Today*, 2009. 147(1); USEPA, *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*, 1998.

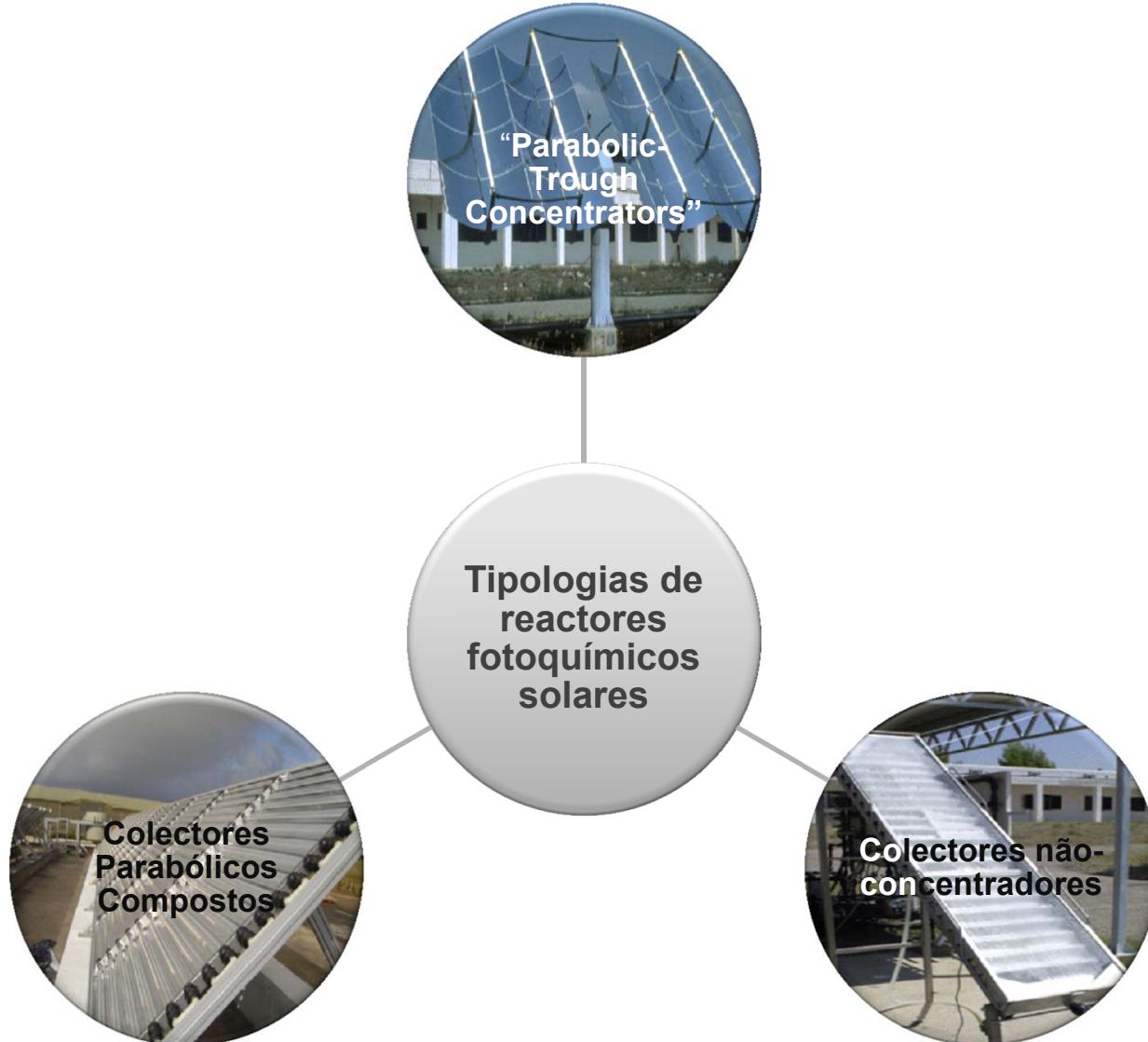
Foto-Fenton Solar

- Utiliza a radiação solar UV-Visível até 580 nm, acelerando a reacção de Fenton
- Tira vantagem da alta quantidade de radiação solar e horas de insolação em Portugal



Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R. *Revista Indústria e Ambiente*, 2008. 49.

Foto-Fenton Solar



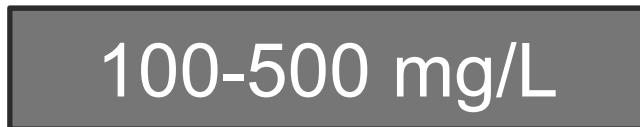
Malato, S. et al. *Catalysis Today*, 2007. 122(1-2).

Foto-Fenton Solar

- Apresenta melhores resultados que a fotocatálise heterogénea, para os efluentes da indústria corticeira
- Optimização dos seguintes parâmetros:

– pH  2,8

– Temperatura  variável

– Concentração de H_2O_2 

– Concentração de ferro  ?

Vilar, V. J. P. et al. *Water Research*, 2009. 43(16); Malato Rodríguez, S. et al. *Solar Energy*, 2004. 77(5); Malato, S. et al. *Catalysis Today*, 2009. 147(1)

Caso de estudo

● Jorge Pinto de Sá, Lda.

15 a 20 m³/semana de água da cozedura da cortiça

Sedimentação

Pré-filtração

Ultrafiltração por membranas

8 m³/dia de água da lavagem das rolhas

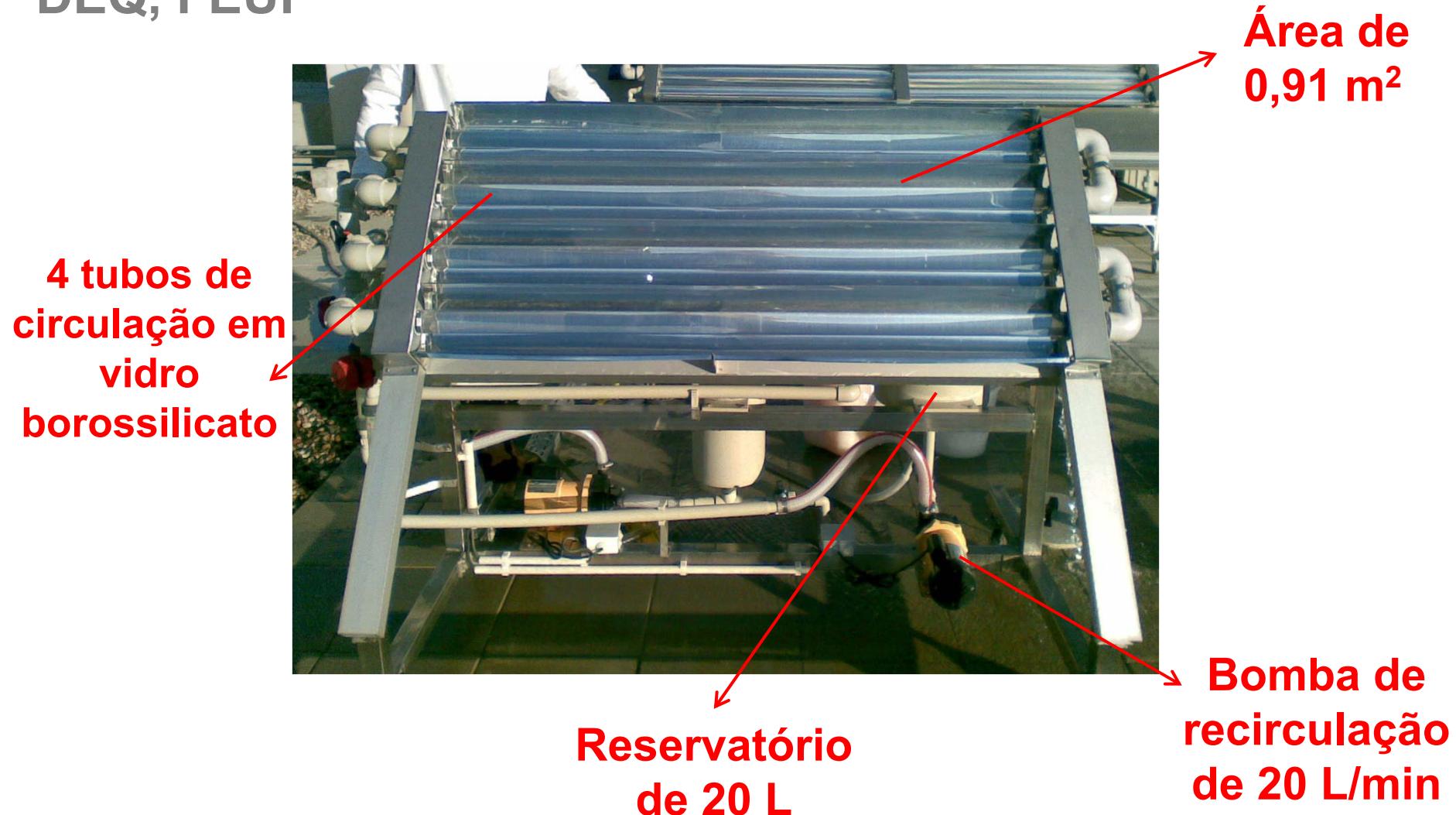
Neutralização

Coagulação/Flocação

Sedimentação

Execução experimental

- Instalação piloto com CPC instalada na cobertura do DEQ, FEUP



Execução experimental

Caracterização completa dos efluentes

- pH
- Temperatura
- Oxigénio Dissolvido
- Turvação
- Carbono Orgânico Dissolvido
- Polifenóis
- Aromáticos (Abs. 254 nm)
- H_2O_2
- CQO
- CBO_5
- Azoto solúvel, amoniacal e total
- Fósforo total
- Cromatografia iônica
- Ferro total
- SST, SSV, SDT e SDV

Determinação da concentração óptima de ferro

- Ensaios cinéticos a diferentes concentrações de ferro
 - 20 mg/L
 - 40 mg/L
 - 60 mg/L
 - 80 mg/L
- Avaliação da cinética foto-Fenton

Determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade

- Reprodução do ensaio foto-Fenton à concentração óptima de ferro
- Recolha de amostras com 0,5 L
- Teste de Zahn-Wellens:
 - 28 dias
 - 20-23 °C no escuro
 - Contacto com lamas activadas
 - Determinação da percentagem de biodegradação

Resultados e discussão

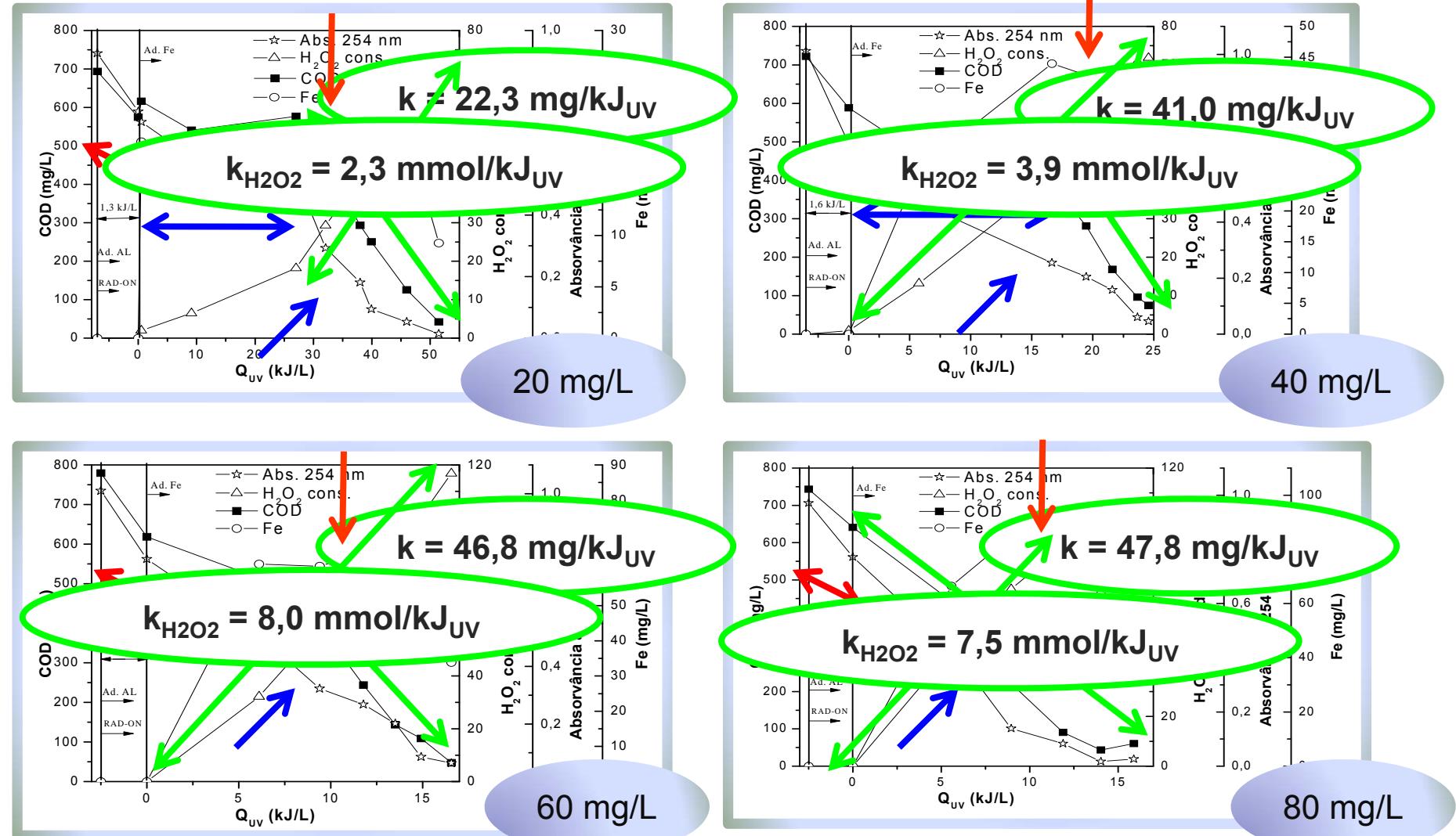
Caracterização completa dos efluentes

	Água de cozedura	Água de lavagem
pH (escala de Sörensen)	4,97	2,29
Temperatura (°C)	16,0	20,9
Condutividade (mS/cm)	1,2	9,1
Oxigénio Dissolvido (mg O ₂ /L)	3,2	11,3
Turvação (NTU)	83,9	413,8
COD (mg/L)	891,5	253,9
Polifenóis (mg/L ácido cafeico)	399,0	34,1
Aromáticos (Absorvância 254 nm)	1,2	0,2
H ₂ O ₂ (g/L)	0	4,27
CQO (mg O ₂ /L)	2403	895
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	456	162
CBO ₅ /CQO	0,19	0,18
Ferro total (mg/L)	0,86	0,35

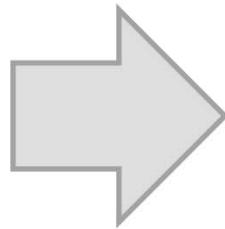
	Água de cozedura	Água de lavagem
Azoto solúvel (mg N/L)	26,5	156,9
Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ /L)	13,5	5,6
Azoto total (mg N/L)	58,2	212,8
Fósforo total (mg P/L)	19,9	0,89
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	171,8	63,3
Nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	8,9	8,6
Nitritos (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,67	0,12
Fosfatos (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	16,8	0,9
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	28,5	3322,7
Fluoretos (mg F ⁻ /L)	1,7	4,2
SST (mg/L)	126	278
SSV (mg/L)	102	245
SDT (g/L)	2,5	4,8
SDV (g/L)	1,7	2,1

Resultados e discussão

Ensaios cinéticos

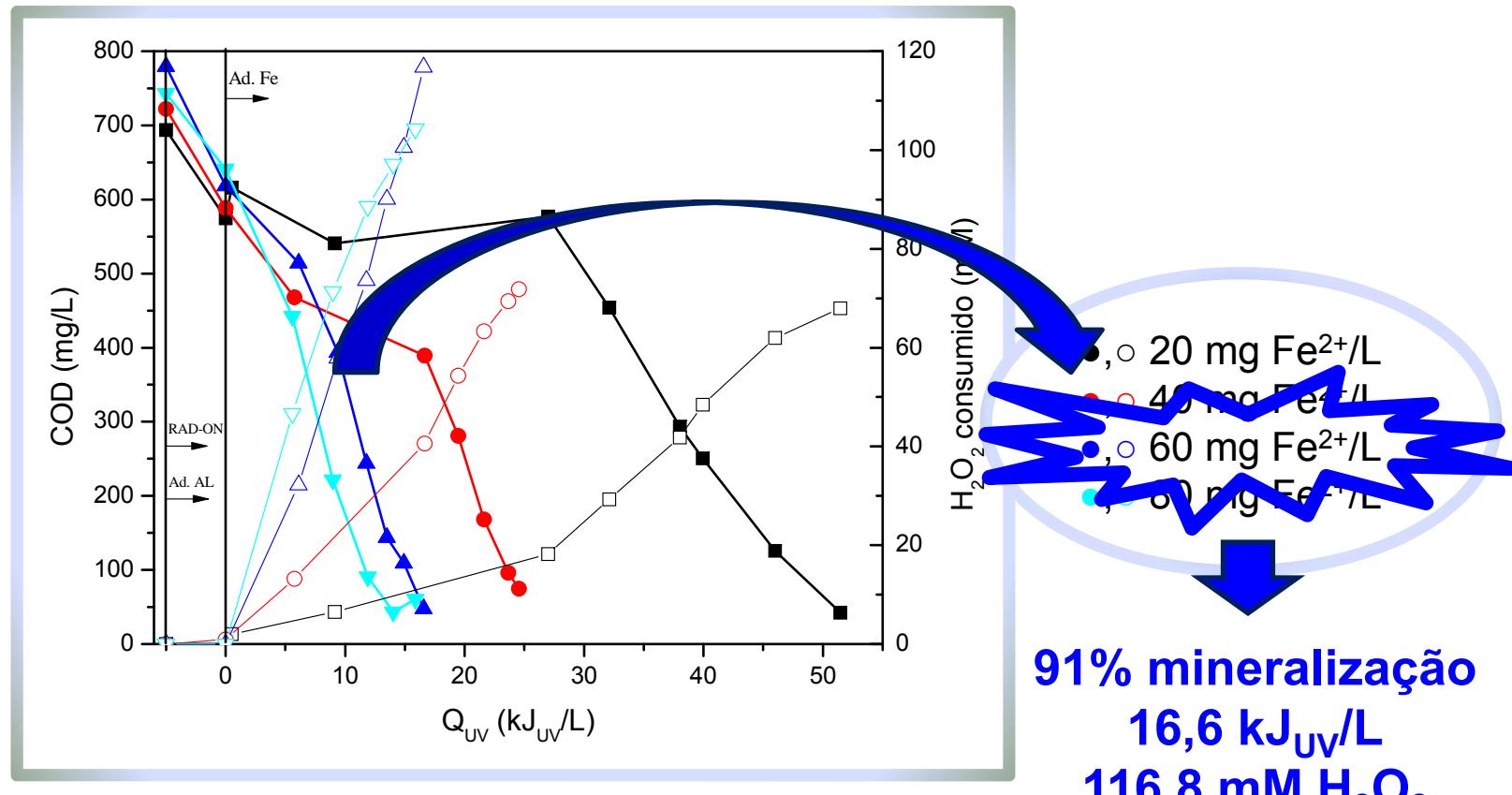


Resultados e discussão



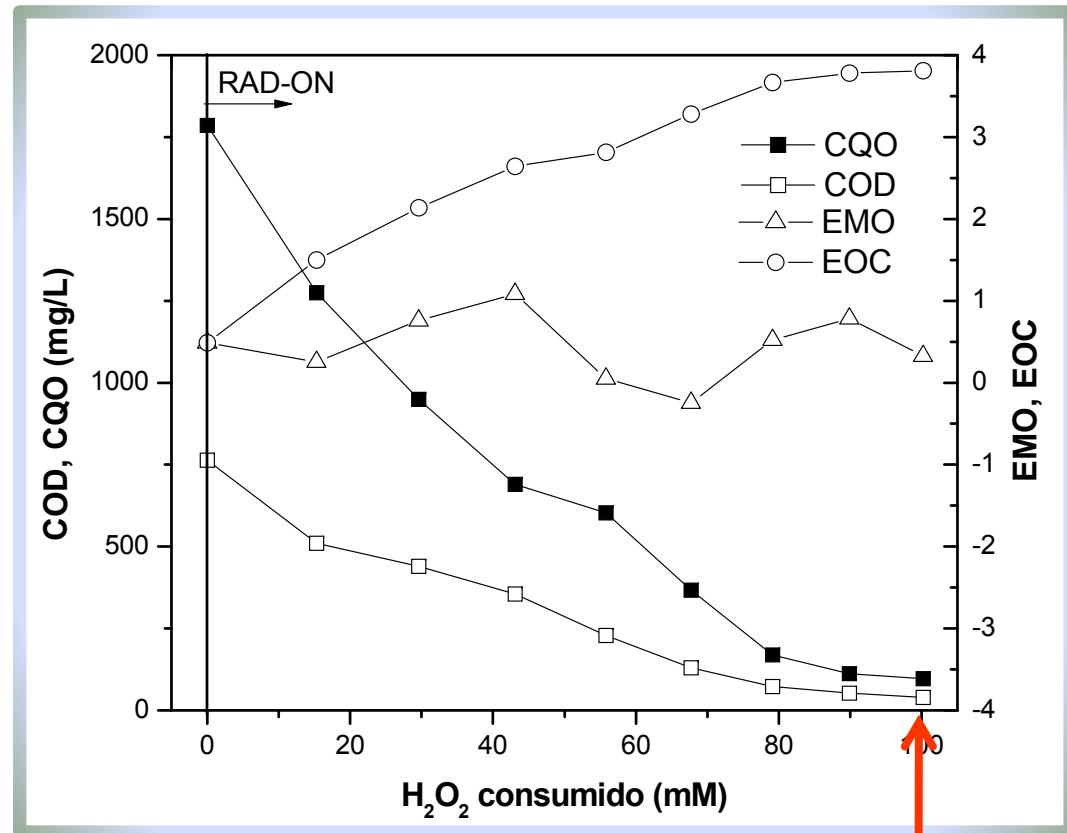
Resultados e discussão

Comparação



Resultados e discussão

Avaliação da biodegradabilidade



Estado médio de oxidação

$$EMO = 4 - 1,5 \frac{CQO}{COD}$$

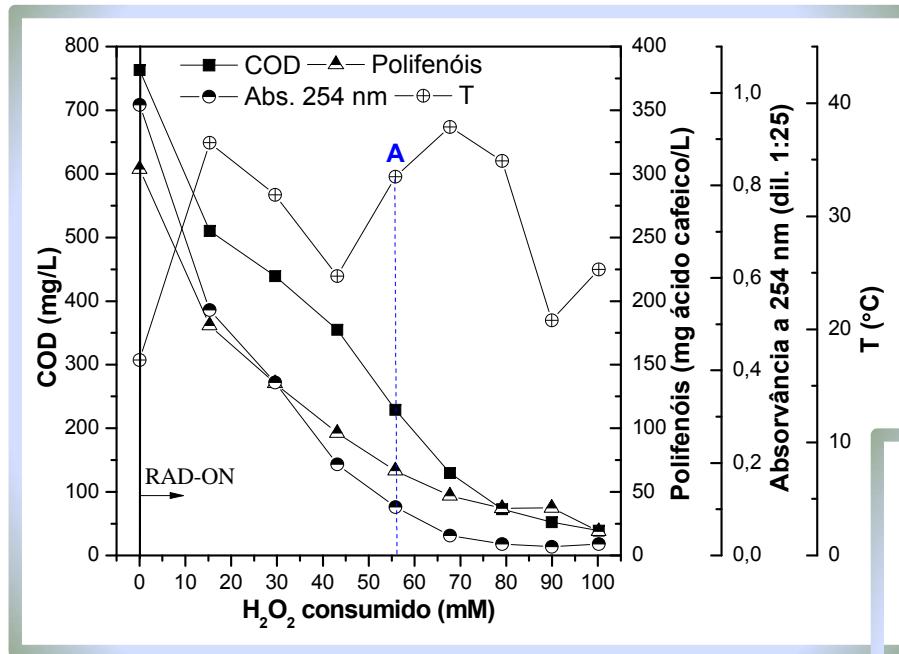
Estado de oxidação do carbono

$$EOC = 4 - 1,5 \frac{CQO}{COD_0}$$

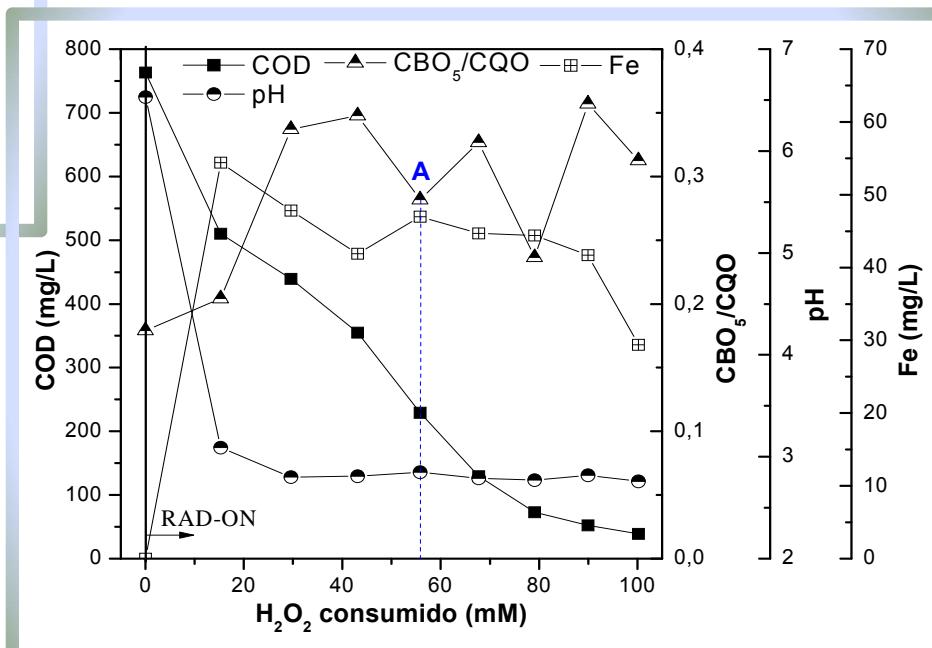
95% remoção de CQO

Resultados e discussão

Avaliação da biodegradabilidade



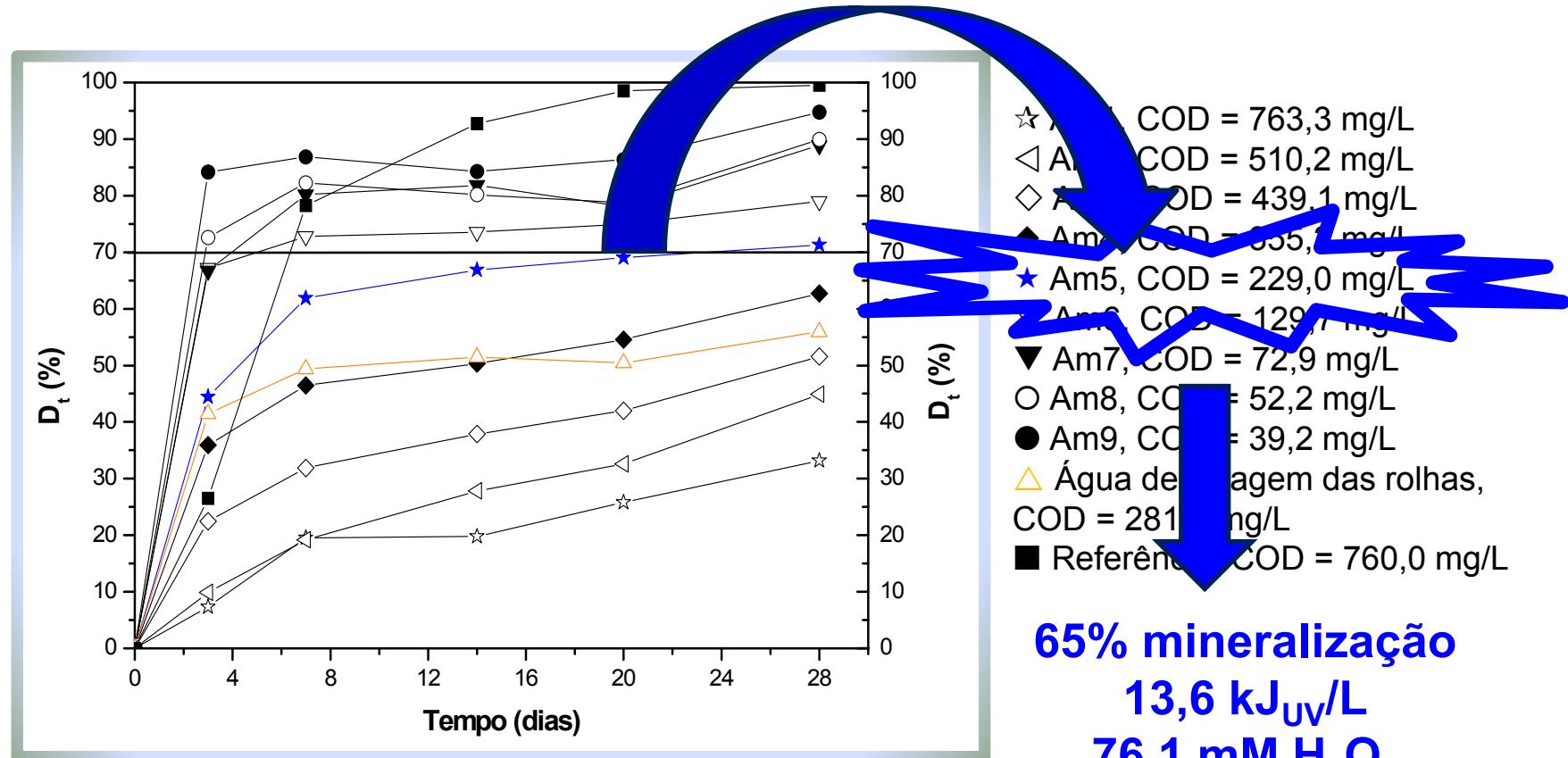
Aromáticos e polifenóis seguem um perfil semelhante ao COD



O rácio CBO_5/CQO revela altos e baixos e não permite tirar conclusões sobre a evolução da biodegradabilidade

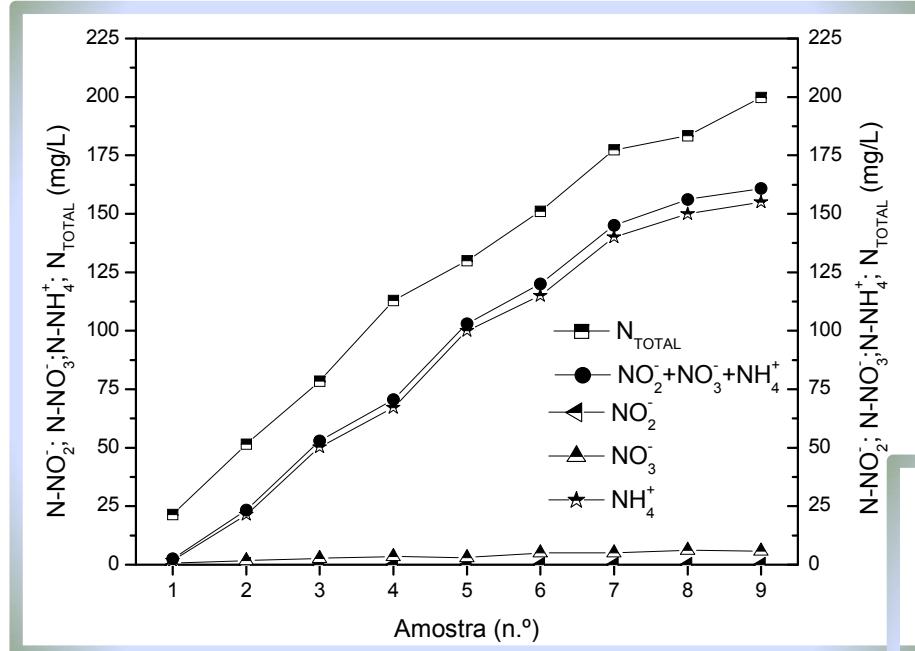
Resultados e discussão

● Teste de Zahn-Wellens

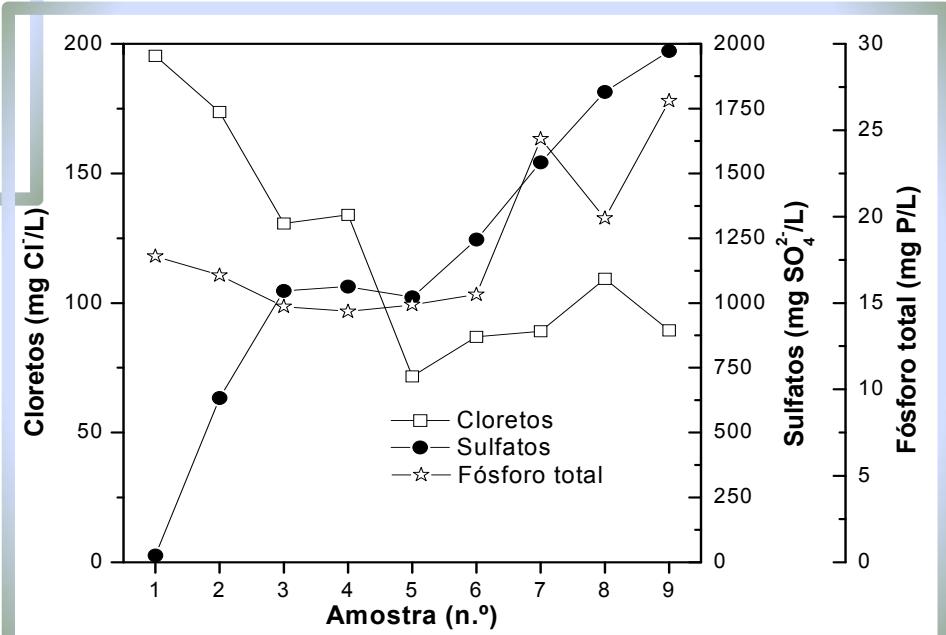


Resultados e discussão

Avaliação da biodegradabilidade



As diferentes espécies de azoto revelam uma tendência de concentração crescente



Cloretos têm uma tendência decrescente e sulfatos uma tendência crescente

Resultados e discussão

Comparação com os valores limite de emissão

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

Considerações sobre o processo biológico

● Condições pré-determinadas

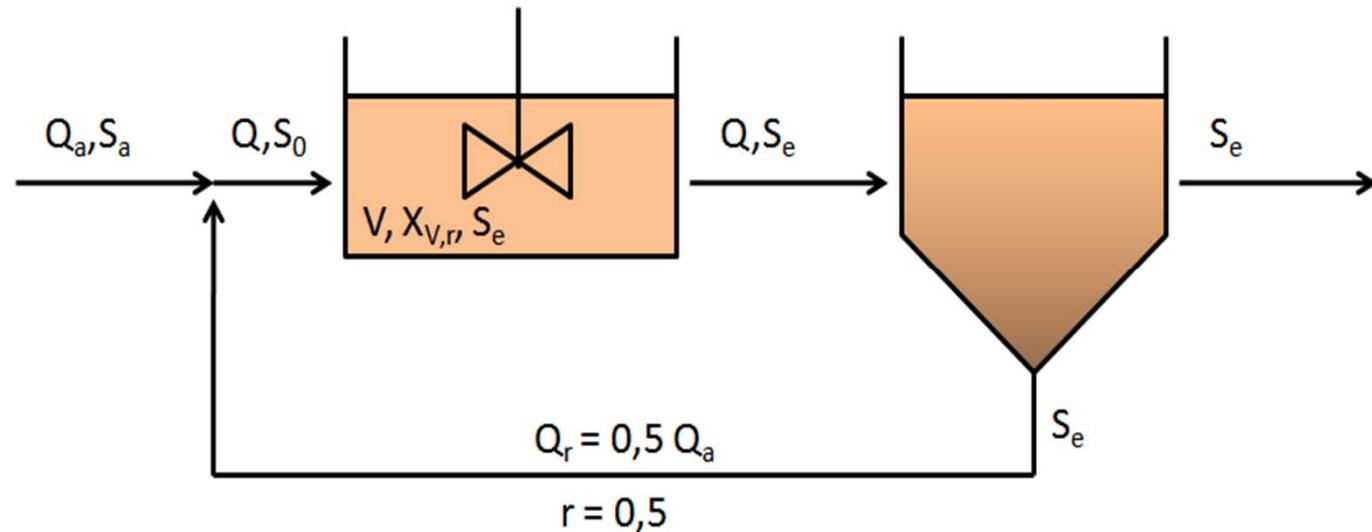
Caudal de alimentação (Q_a) (m ³ /d)	4,17
CBO ₅ à entrada (S_a) (mg/L)	170
CBO ₅ desejada à saída (S_e) (mg/L)	40
Concentração de biomassa no tanque ($X_{V,r}$) (mg/L)	2000

● Parâmetros

Constante cinética de pseudo-primeira ordem (k) ((mg MVS/L) ⁻¹ d ⁻¹)	0,01
Rendimento biológico (a) (mg MVS/mg CBO ₅ removido)	0,6
Constante de morte celular (b) (mg MVS/mg MVS.d)	0,08
Consumo de oxigénio (a') (mg O ₂ /mg CBO ₅ removido)	0,5
Velocidade de consumo de oxigénio (b') (mg O ₂ /mg MVS.d)	0,11

Considerações sobre o processo biológico

Esquema



Balanço mássico

$$QS_0 - QS_e = kS_e X_{V,r} V$$

Considerações sobre o processo biológico

Resultados

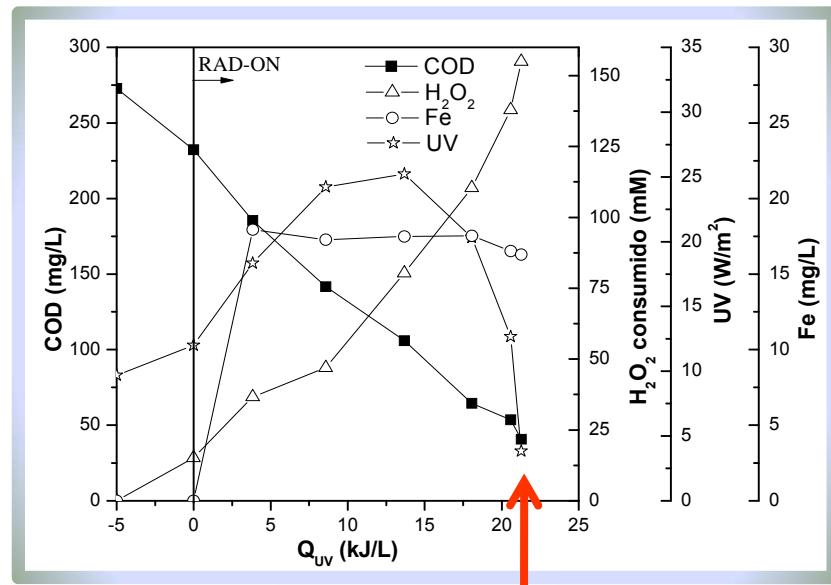
Tempo de retenção hidráulico (θ_a) (d)	$\frac{S_a - S_e}{\theta_a} = kS_e X_{V,r}$	0,163
Volume do tanque (V) (m³)	$\theta_a = \frac{Q_a}{V}$	0,678
Necessidades de oxigénio (g O₂/d)	$mO_2 / d = a'(S_a - S_e)Q_a + b'X_{V,r}V$	420,2
Biomassa produzida (ΔX_V) (m³)	$\Delta X_V = a(S_a - S_e)Q_a - bX_{V,r}V$	216,8
Alcalinidade necessária (g CaCO₃/d)	$Alc_{nec} = \frac{Q_a(S_a - S_e)}{2}$	271,1

Tratamento do efluente excedente

6,33 m³/dia de
água da lavagem
das rolhas

Manter o tratamento de
coagulação/flocação

Tratamento por foto-Fenton solar



88% mineralização

Viabilidade económica

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

Viabilidade económica

Custo anual = Invest^o × Taxa + Custos operacionais

$$\text{Custo de tratamento} = \frac{\text{Custo anual}}{\text{Capacidade anual de tratamento}}$$

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

Conclusões

- O processo foto-Fenton solar estudado é uma forma eficiente de tratar os dois efluentes em simultâneo
- Os estudos cinéticos revelaram todos uma mineralização superior a 80%
- A concentração de ferro óptima é de 60 mg/L
- O teste de Zahn-Wellens aponta como dose óptima de energia 13,6 kJ_{UV}/L para se atingir um efluente biodegradável
- O principal problema para a descarga no meio hídrico poderá vir a ser o conteúdo em azoto

Conclusões

- O processo biológico para combinar com o tratamento fotocatalítico poderá ter um tanque de lamas activadas com 678 L
- O efluente excedente poderá ser tratado separadamente por foto-Fenton solar
- O custo do tratamento fotocatalítico varia entre cerca de 5 e 8 €/m³
- O processo apresenta vantagens ambientais e vantagens económicas

Poupança de reagentes (H₂O₂)

Utiliza uma fonte de energia renovável

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

Ariana M. A. Pintor, ariana.pintor@fe.up.pt

Agradecimentos

Supervisores

- Doutor Rui A. Boaventura
- Doutor Vítor J. P. Vilar

Apoio técnico e financeiro

- LSRE-FEUP
- Jorge Pinto de Sá, Lda.
- ETAR do Freixo

