



**XI SILUBESA**

*Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

## II-155 – ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE LAGARES DE AZEITE PRÉ-TRATADOS COM REAGENTE DE FENTON

José Alcides S. Peres <sup>(1)</sup>, Joaquín R. Domínguez <sup>(2)</sup>, Juan Garcia <sup>(2)</sup>, J. Beltrán de Heredia <sup>(2)</sup>, Rui A. Boaventura <sup>(3),(4)</sup>

### Endereços:

(1) Centro de Química, Departamento de Química, UTAD - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Apartado 1013, 5000-911 Vila Real – Portugal. ✉ [jperes@utad.pt](mailto:jperes@utad.pt)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Energetica, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, España

(3) Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal.

(4) LSRE - Laboratório de Processos de Separação e Reacção, Portugal.

### RESUMO

Neste trabalho apresentam-se os resultados da degradação de águas residuais de lagares de azeite, habitualmente denominadas em Portugal por *águas ruças*, utilizando um processo combinado químico-biológico: envolvendo a aplicação inicial do reagente de Fenton seguido por biodegradação em regime anaeróbio.

Numa primeira fase, promoveu-se o pré-tratamento por oxidação química da água ruça, num reactor descontínuo, com o reagente de Fenton, utilizando uma razão ponderal fixa  $R=H_2O_2/CQO=0,20$ , tendo como condições iniciais:  $pH=3,5$  e a relação molar  $H_2O_2/Fe^{2+}=15$ . Obteve-se, assim, uma redução de CQO de 17% e do índice de polifenóis totais de 82%.

Numa segunda fase, depois de proceder à neutralização do efluente, realizaram-se diferentes ensaios de biodegradação anaeróbia, num reactor descontínuo, contendo microorganismos imobilizados em *Sepiolite* e previamente adaptados ao substrato. Os ensaios realizaram-se variando a concentração de substrato fornecido ao reactor biológico e medido como CQO. Os resultados obtidos revelam reduções de CQO que variam de 64 a 88%, e permitiram calcular o rendimento de geração de metano: 306 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> produzido/g de CQO removido. Usando o modelo de Monod, realizou-se o estudo cinético para a velocidade de geração de metano e calculou-se a constante biocinética global do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas Ruças, Reagente de Fenton, Degradação Anaeróbia, Processo Combinado.

### INTRODUÇÃO

A eliminação das águas residuais dos lagares de azeite, habitualmente designadas por *águas ruças*, constitui um problema ambiental grave nos países que se situam na bacia do Mediterrâneo, onde se inclui Portugal, devido principalmente à elevada carga orgânica que apresentam (CQO: 50 000 - 90 000 mg O<sub>2</sub>/L) e às características fitotóxicas que exibem resultantes da presença de compostos fenólicos e gorduras (Borja, 1992).

O reagente de Fenton é um processo de oxidação catalítico homogéneo que envolve a reacção de peróxido de hidrogénio com iões ferroso. Esta reacção gera radicais hidroxilo que apresentam um elevado potencial de oxidação

(Kuo, 1992, Venkatadri, 1993):



O desempenho óptimo do reagente de Fenton ocorre em meio ácido, para valores de pH entre 3 e 4. Além da reacção principal anterior são possíveis diversas reacções competitivas envolvendo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicais hidroxilo e radicais superóxido (Lipczynska-Kochany, 1991; Neyens e Baeyens, 2003).

Os processos anaeróbios têm vindo a ser reconhecidos nos últimos anos como uma forma viável de tratamento de efluentes de elevada carga orgânica. É geralmente aceite que estes processos apresentam algumas vantagens face aos tratamentos aeróbios: baixos custos, reduzidas necessidades energéticas e reduzidas quantidades de nutrientes. Adicionalmente apresentam a vantagem de geração de biogás e a respectiva valorização energética.

Neste trabalho de investigação procedeu-se ao tratamento de água ruça através de um processo combinado constituído por uma primeira etapa de oxidação pelo reagente de Fenton seguida de uma segunda etapa de digestão anaeróbia. Como resultado da degradação de matéria orgânica complexa em fragmentos de ácidos orgânicos, o efluente pré-oxidado com reagente de Fenton será mais receptivo a tratamentos convencionais como os biológicos (Chamarro *et al.*, 2001). A avaliação deste pressuposto corresponde exactamente ao principal objectivo deste trabalho.

## MATERIAIS E MÉTODOS

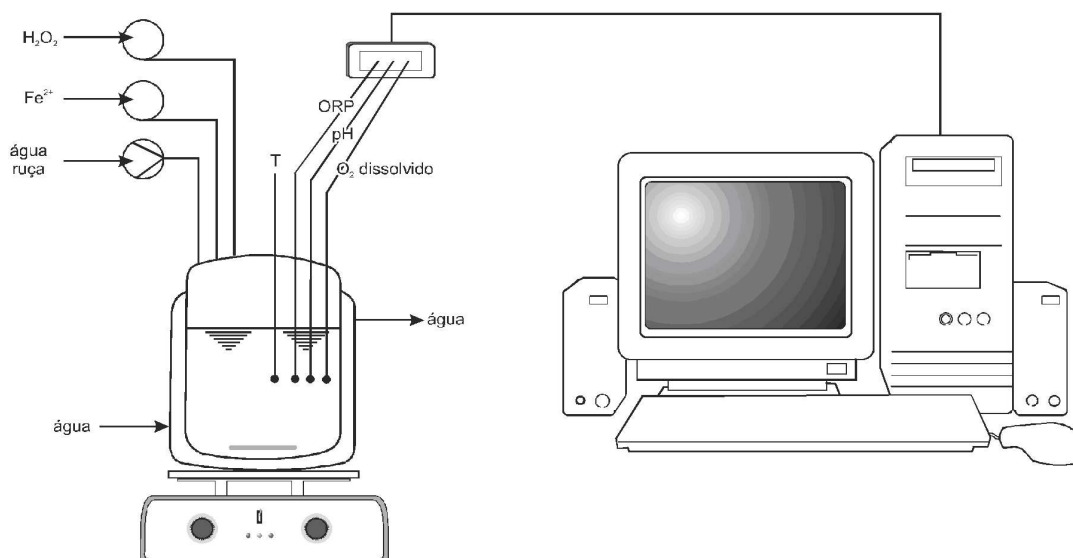
### 1. Efluentes de lagares de azeite

As águas ruças foram recolhidas no lagar de azeite da empresa *Aceitera Valverdeña*, situada em Valverde de Leganés (Badajoz, Extremadura, Espanha). Os valores dos parâmetros foram determinados de acordo com o manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, sendo as principais características: pH = 4,8; CQO = 92 500 mg/L; CBO<sub>5</sub> = 32 000 mg/L; índice de polifenóis totais = 2 095 mg/L (determinado pelo método de Folin-Ciocalteu); SST = 67 070 mg/L; SSV = 39 920 mg/L.

### 2. Pré-tratamento com o reagente de Fenton

O pré-tratamento com o reagente de Fenton foi desenvolvido num reactor descontinuo, com o volume de 1 litro, possuindo uma camisa de arrefecimento ligada a um banho termostático. Neste reactor, em 0,5L de água ruça dissolvia-se uma quantidade apropriada de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e ajustava-se o pH da solução a 3,5. A reacção de Fenton iniciava-se com a adição de um volume apropriado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck, 30%) que se juntava gradualmente. O desenvolvimento das reacções era acompanhado pela medição de diferentes parâmetros de controlo: ORP, oxigénio dissolvido, pH e temperatura. Os respectivos valores eram registados num computador pessoal utilizando uma placa de aquisição de dados e o software *Labtech Notebook™*. Por fim, adicionava-se um volume adequado de solução de NaOH ao reactor, por forma a elevar o pH do meio para um valor ligeiramente alcalino (pH=7-8).

**Figura 1: Esquema da instalação experimental de pré-tratamento das águas ruças com o reagente de Fenton.**



### 3. Degradação em regime anaeróbio

As experiências de degradação biológica realizaram-se numa unidade de digestão anaeróbia descontínua. Esta unidade consistia num recipiente de vidro com 3 litros de capacidade, com uma saída lateral com uma dupla função: para a saída do biogás formado e para o borbulhamento de um gás inerte no início dos ensaios. Esta unidade, com agitação magnética, estava submersa num banho termostático que garantia uma temperatura constante ( $35^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ). Como inóculo utilizou-se biomassa proveniente de um reactor anaeróbio de uma ETAR municipal e adaptado, durante um período prévio de 12 semanas, a água ruça. Os microorganismos encontravam-se suportados em *Sepiolite* (silicato de magnésio,  $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). O metano produzido media-se usando um depósito tipo *Boyle-Mariotte*, inicialmente cheio de água, acoplado ao digestor. O biogás passava numa posição intermédia por um frasco lavador, que continha uma solução de hidróxido de sódio, para reter o  $\text{CO}_2$  produzido durante a fermentação: o volume de metano gerado correspondia, de uma forma indirecta, ao volume de água deslocada.

Cada experiência iniciava-se com a alimentação de um determinado volume de água residual que se adicionava ao meio de reacção, substituindo um volume igual ao alimentado. A duração de cada experiência era a que correspondia ao tempo necessário para a biometanização completa de cada carga. A tempos regulares determinava-se o volume de metano produzido.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Pré-tratamento com o reagente de Fenton

No pré-tratamento por oxidação química da água ruça (Tabela 1) com o reagente de Fenton, utilizou-se uma razão ponderal fixa  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CQO} = 0,20$ , tendo como condições iniciais:  $\text{pH}=3,5$  e a relação molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=15$ .

**Tabela 1: Pré-oxidação de água ruça com o reagente de Fenton utilizada para posterior tratamento biológico anaeróbio.**

| T    | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ | $[\text{Fe}^{2+}]$ | CQO <sub>0</sub> | CQO <sub>f</sub> | PT <sub>0</sub> | PT <sub>f</sub> | RCQO | RPT  |
|------|--------------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------|------|
| (°C) | (mol/L)                  | (mol/L)            | (g/L)            | (g/L)            | (g/L)           | (g/L)           | (%)  | (%)  |
| 30   | 0,55                     | 0,0275             | 92,5             | 76,2             | 2,095           | 0,366           | 17,6 | 82,5 |

Sendo: CQO<sub>0</sub> e CQO<sub>f</sub> = valores iniciais e finais de CQO; PT = índice de polifenóis totais; PT<sub>0</sub> e PT<sub>f</sub> = valores iniciais e finais de PT; RCQO = redução percentual de CQO; RPT = redução percentual de PT.

### 2. Degradação anaeróbia

Para estabelecer um paralelismo realizaram-se experiências de biodegradação anaeróbia sem qualquer tipo de pré-tratamento (ensaios N-i) e com pré-tratamento usando o reagente de Fenton (ensaios FN-i) - Tabela 2.

**Tabela 2: Experiências realizadas de digestão anaeróbia de água ruça normal (experiências N-i) e de água ruça pré-oxidada com o reagente de Fenton (FN-i).**

| Exp. | CQO <sub>al</sub><br>(g) | CQO <sub>0</sub><br>(g/L) | CQO <sub>f</sub><br>(g/L) | X <sub>CQO</sub><br>(%) | V <sub>CH4</sub><br>(mL) | Y <sub>CH4</sub><br>(mLCH <sub>4</sub> /gCQO) |
|------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| N-1  | 1,0                      | 3,45                      | 3,08                      | 74,0                    | 209                      | 282                                           |
| N-2  | 2,0                      | 4,20                      | 3,49                      | 71,0                    | 420                      | 296                                           |
| N-3  | 3,5                      | 4,50                      | 3,53                      | 55,4                    | 570                      | 294                                           |
| N-4  | 7,0                      | 6,16                      | 4,32                      | 52,6                    | 1022                     | 278                                           |
| FN-1 | 1,0                      | 4,85                      | 4,41                      | 88,0                    | 263                      | 299                                           |
| FN-2 | 3,5                      | 6,39                      | 5,10                      | 73,7                    | 650                      | 322                                           |
| FN-3 | 5,0                      | 6,66                      | 5,07                      | 63,6                    | 1025                     | 322                                           |
| FN-4 | 7,0                      | 7,55                      | 5,22                      | 66,6                    | 1310                     | 281                                           |

Nesta tabela apresentam-se os valores iniciais e finais de CQO presentes no reactor anaeróbio (CQO<sub>0</sub> e CQO<sub>f</sub> respectivamente), bem como o valor de CQO correspondente ao volume de água residual alimentado ao reactor no início de cada experiência (definido como CQO<sub>al</sub>). O nível de degradação atingido no final de cada ensaio é medido como a conversão de CQO (X<sub>CQO</sub>) que neste processo concreto se determina pela seguinte expressão:

$$X_{CQO} = \frac{(CQO_0 - CQO_f) \cdot V}{CQO_{al}} \cdot 100 \quad \text{equação (2)}$$

Na Tabela 2, V<sub>CH4</sub> representa o volume de metano produzido e Y<sub>CH4</sub> o coeficiente de geração de metano (mL de CH<sub>4</sub>/g de substrato consumido). Este parâmetro define-se como o volume de metano produzido por unidade de CQO degradada, pelo que pode determinar-se pela equação:

$$Y_{CH4} = \frac{V_{CH4}}{(CQO_0 - CQO_f) \cdot V} \quad \text{equação (3)}$$

sendo V<sub>CH4</sub> o volume de metano acumulado no final de cada experiência.

Como se pode apreciar na Tabela 2, os valores da conversão de CQO estão compreendidos entre 53% e 74%, indicando que uma boa parte do substrato alimentado ao reactor no início de cada experiência é degradado, o que demonstra um razoável comportamento dos microorganismos anaeróbios na degradação deste tipo de águas residuais e no intervalo de concentrações iniciais utilizadas nesta investigação.

De notar que aumentando a carga de CQO alimentada ao reactor de 1,0 g até 7,0 g, diminui a conversão final de CQO. Esta observação pode atribuir-se ao carácter tóxico e inibidor de alguns compostos presentes nas águas ruças (Hamdi, 1996; Borja *et al.*, 1992) os quais existirão em quantidades proporcionais à quantidade de efluente alimentado ao reactor anaeróbio.

Na realidade, a digestão anaeróbia de água ruça não é um processo simples, porque embora possua compostos facilmente biodegradáveis, como são os glicídios, possui também compostos aromáticos e ácidos gordos difíceis de biodegradar (Hamdi, 1996). A metanogénese, que representa a etapa limitante na digestão anaeróbia de compostos solúveis, é inibida pela presença de elevadas concentrações de compostos aromáticos, de ácidos gordos e pela existência de quantidades elevadas de ácidos voláteis formados na etapa acidogénica (Boari *et al.*, 1993). Estes compostos provocam uma acumulação de hidrogénio e de acetato no meio de reacção. Assim, concentrações de 2 g/L de taninos e concentrações de 1 g/L de compostos fenólicos são tóxicas para as bactérias metanogénicas (Hamdi, 1996).

Segundo o modelo de Monod é possível estabelecer uma relação empírica entre  $\mu$  (a velocidade específica de crescimento de biomassa) e a concentração de substrato,  $S$ , da seguinte forma:

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_S + S} \quad \text{equação (4)}$$

onde  $\mu_{max}$  é a velocidade máxima específica de crescimento de microorganismos e  $K_S$  (g CQO/L) é a constante de saturação de Monod. Esta equação para pequenas concentrações de substrato, em que  $K_S \gg S$ , pode reduzir-se a:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_S} \quad \text{equação (5)}$$

Um parâmetro cinético adicional que tem interesse no projecto de unidades de tratamento biológico é o rendimento celular. Define-se como a massa de microorganismos que se produzem por unidade de massa de substrato consumido e a expressão matemática que o representa é:

$$Y_{X/S} = -\frac{\Delta X}{\Delta S} \quad \text{equação (6)}$$

onde  $Y_{X/S}$  é o rendimento celular (g microorganismos/g de substrato). O sinal negativo deve-se ao facto de enquanto o substrato se consome, os microorganismos geram-se. Para variações diferenciais esta equação pode expressar-se na forma:

$$Y_{X/S} = -\frac{dX}{dS} \quad \text{equação (7)}$$

onde  $X$  é a concentração de microorganismos presentes no digestor, medida como g SSV/L. Desta equação deduz-se que:

$$-Y_{X/S} \frac{dS}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad \text{equação (8)}$$

A velocidade de produção de biomassa é proporcional à massa de células presente (cinética de primeira ordem):

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad \text{equação (9)}$$

representando  $\mu$  a velocidade específica de crescimento de biomassa. Introduzindo esta igualdade na equação (8) e igualando à equação (5) obtém-se:

$$-\frac{Y_{X/S} dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} X}{K_S} S \quad \text{equação (10)}$$

Que pode transformar-se em:

$$-\frac{dS}{S} = \frac{\mu_{\max} X}{Y_{X/S} K_S} dt = k_N dt \quad \text{equação (11)}$$

A constante  $k_N$  inclui a concentração de biomassa  $X$  que permanece praticamente constante ao longo de todas as experiências, num valor de  $12 \pm 0,2$  g SSV/L. A integração desta expressão, com a condição inicial  $S = S_0$  para  $t=0$ , conduz a

$$\ln \frac{S_0}{S} = k_N t \quad \text{equação (12)}$$

Noutra perspectiva, o volume de metano produzido num reactor anaeróbio pode também exprimir-se da seguinte forma (Benitez, 1998):

$$V_{CH_4} = Y_{CH_4} (S_0 - S) V \quad \text{equação (13)}$$

onde  $S_0$  e  $S$  representam, respectivamente, a concentração de substrato biodegradável no início e a qualquer instante da experiência e  $V$  o volume útil do reactor biológico anaeróbio.

Da equação (12) é possível definir  $S$  como:

$$S = S_0 e^{-k_N t} \quad \text{equação (14)}$$

Substituindo na equação (13) obtém-se:

$$V_{CH_4} = Y_{CH_4} S_0 (1 - e^{-k_N t}) V \quad \text{equação (15)}$$

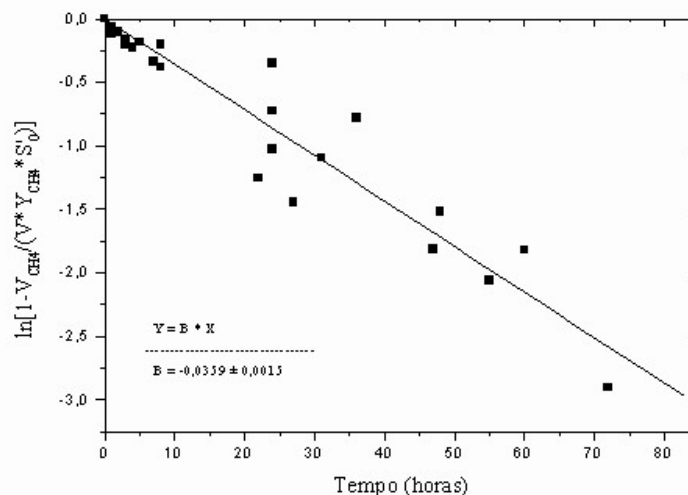
o que, depois de logaritmizar, permite deduzir a seguinte expressão (Benitez, 1998):

$$\ln \left[ 1 - \frac{V_{CH_4}}{Y_{CH_4} S_0' V} \right] = -k_N t \quad \text{equação (16)}$$

onde  $k_N$  representa a constante de velocidade observada de primeira ordem do processo de digestão anaeróbia de águas ruças,  $V_{CH_4}$  o volume de metano gerado,  $Y_{CH_4}$  o coeficiente de geração de metano e  $V$  o volume útil do reactor (neste caso 2 L). Face a resultados experimentais obtidos, neste trabalho considera-se que a concentração (em CQO) de substrato biodegradável ( $S_0'$ ) é cerca de 30% da concentração inicial ( $S_0$ ).

De acordo com a equação (16), uma representação dos valores do primeiro termo em função do tempo  $t$ , para cada experiência, deve conduzir a uma linha recta cujo declive negativo é  $-k_N$ . A Figura 2 mostra esta representação, podendo apreciar-se um ajuste satisfatório dos pontos experimentais à equação. Do declive da recta obtém-se  $k_N=0,036 \text{ h}^{-1}$  (ou, numa outra designação,  $k_{FN}$  para melhor explicitar a constante de velocidade observada de primeira ordem do processo de digestão anaeróbia de águas ruças pré-tratadas com reagente de Fenton).

**Figura 2: Determinação da constante cinética  $k_{FN}$  na digestão anaeróbia de água ruça pré-oxidada com reagente de Fenton (experiências FN-1 a FN-4).**



Conhecido o valor de  $k_{FN}$  é agora possível verificar o ajuste do modelo. Na Figura 3 comparam-se os valores experimentais obtidos (representados por pontos) com os valores teóricos calculados (representados por linhas). Observa-se que, apesar de ocorrerem alguns desvios, associados a erros experimentais, o modelo, baseado na equação (16), permite descrever satisfatoriamente os resultados experimentais.

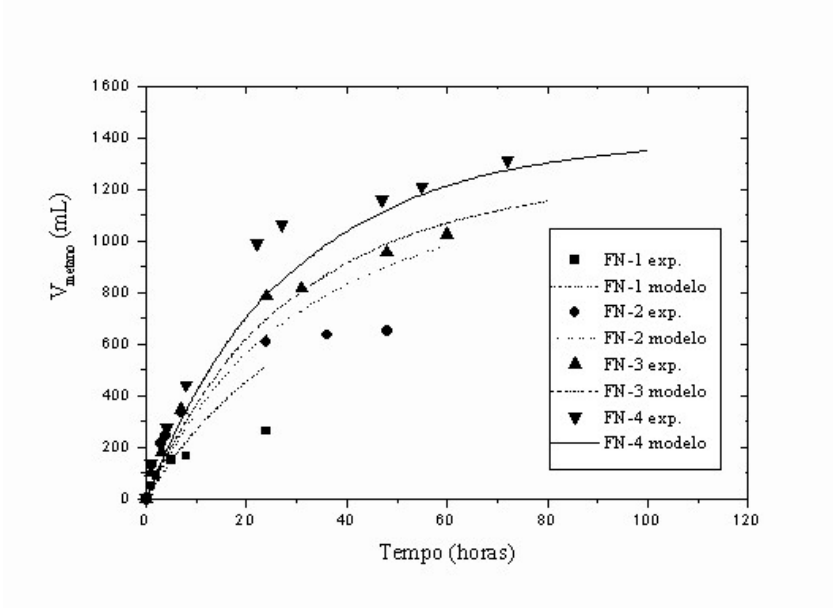
A comparação entre os resultados obtidos no processo combinado (oxidação Fenton + digestão anaeróbia) com os obtidos na degradação anaeróbia simples, revela alguns aspectos significativos:

- um aumento na constante biocinética global do processo combinado ( $k_{FN}=0,036 \text{ h}^{-1}$ ) face ao processo anaeróbio simples ( $k_N=0,017 \text{ h}^{-1}$ ).
- um aumento na conversão de matéria orgânica ( $X_{CQO}$ ). Por exemplo, nas experiências com CQO inicial de aproximadamente 3,5 g/L (N-3 e FN-2), obteve-se um valor de  $X_{CQO}$  de 55,4% e 57,7%, respectivamente, para água sem e com pré-tratamento químico pelo reagente de Fenton.
- um aumento no rendimento de produção de metano  $Y_{CH_4}$ . Para as experiências da Tabela 2 (FN-i) pode propor-se um rendimento médio de 306 mL de  $CH_4$ /g de CQO degradada para o processo combinado, superior ao valor de 288 mL

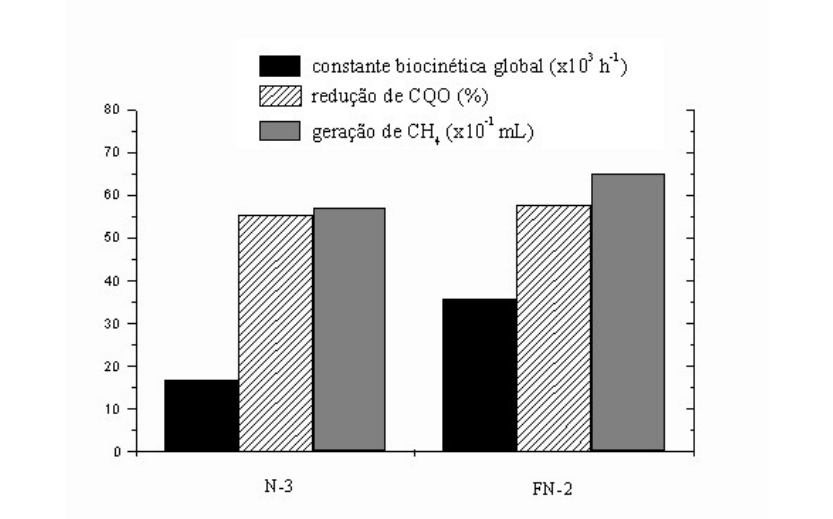
de  $\text{CH}_4/\text{g}$  de CQO, obtido na degradação anaeróbia de água ruça sem tratamento químico prévio (N-i).

De modo a estabelecer um paralelismo directo entre dois ensaios com condições iniciais muito similares na Figura 4 representa-se a conversão final de CQO e o volume de metano obtidos nas experiências N-3 e FN-2 (ambas com  $\text{CQO}_{\text{al}} = 3,5 \text{ g}$ ) bem como a constante biocinética global (neste caso para os dois grupos de experiências N-i e FN-i).

**Figura 3: Comparação entre os valores estimados de substrato biodegradável (S') obtidos pelo modelo adoptado (linhas) e os valores experimentais (pontos) para as experiências de degradação biológica anaeróbia realizadas (FN-1 a FN-4).**



**Figura 4 - Comparação da redução de CQO, do volume de metano produzido e da constante biocinética nos sistemas: (1) tratamento de digestão anaeróbia directa; (2) tratamento por digestão anaeróbia de água ruça pré-tratada com o reagente de Fenton.**



Estes resultados poder-se-ão explicar pela redução na concentração de compostos fenólicos, que terá ocorrido no pré-tratamento químico, patente na redução do índice de polifenóis totais (PT), o que proporcionará aos microorganismos anaeróbios um melhor desempenho na degradação da matéria orgânica e que se traduz num aumento de biogás produzido.

Na realidade o sistema de oxidação química utilizado no pré-tratamento de um determinado efluente determina os compostos intermediários de oxidação e por conseguinte a biodegradabilidade subsequente dos produtos de reacção e a

eficiência global do sistema. No caso do reagente de Fenton, embora sendo um agente oxidante poderoso, há algumas espécies que mostram resistência à sua oxidação, como alcanos clorados (tetracloreto de carbono, tricloroetano, clorofórmio, tetracloreto de carbono), *n*-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácidos maleico, oxálico, acético, malónico) (Bigda, 1995). Estes últimos compostos são sub-produtos típicos da oxidação de moléculas de maior tamanho após fragmentação. Ou seja, após aplicação do reagente de Fenton, ficarão em solução algumas espécies orgânicas parcialmente oxidadas porque a oxidação dificilmente será completa. Neste caso, os produtos finais da oxidação pelo reagente de Fenton de águas ruças incluirão ácidos orgânicos de baixa massa molar como os ácidos acético, fórmico e succínico (Wang, 1992).

Estes ácidos carboxílicos de cadeia curta resultantes do processo Fenton são também, por coincidência, metabolitos primários que actuam nos ciclos energéticos da maioria dos organismos vivos nomeadamente nos processos anaeróbios e são, consequentemente, biodegradáveis (Chamarro *et al.*, 2001).

## CONCLUSÕES

A comparação entre os resultados obtidos no processo combinado (oxidação Fenton + digestão anaeróbia) com os obtidos na degradação anaeróbia simples, revela alguns aspectos significativos:

- (1) Um aumento na constante biocinética global do processo combinado ( $k_F=0,036 \text{ h}^{-1}$ ) face ao processo anaeróbio simples ( $k_N=0,017 \text{ h}^{-1}$ ).
- (2) Um aumento na conversão de matéria orgânica ( $X_{CQO}$ ).
- (3) Um aumento no rendimento de produção de metano  $Y_{CH_4}$ : para as experiências FN-i pode propor-se um rendimento médio de 306 mL de  $CH_4/g$  de CQO degradada, superior ao valor de 288 mL de  $CH_4/g$  de CQO, obtido nos ensaios de degradação anaeróbia de água ruça sem tratamento químico prévio (ensaios N-i).

Pode estabelecer-se que no tratamento por digestão anaeróbia de água ruça será aconselhável realizar um tratamento oxidativo prévio para eliminar parcialmente alguns compostos inibidores. O tratamento por digestão anaeróbia terá uma série de vantagens: pequenos gastos energéticos, geração mínima de lamas, carência de nutrientes diminuta, potencial valorização energética do efluente (geração de biogás) e, devido aos reactores serem totalmente fechados, problemas reduzidos com os maus odores. Como desvantagens convém referir a lentidão do processo (o que obriga a operar, pelo menos, em regime mesófilo), uma maior necessidade de controlo das condições de operação, a sensibilidade à presença de substâncias inibidoras e os custos económicos de investimento e de operação associados quer com o reator químico quer com os reagentes usados no pré-tratamento com o reagente de Fenton.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Benitez, F.J.; Beltran-Heredia, J.; Gonzalez, T.; Real, F., Kinetics of the biodegradation of wine distillery wastewaters by anaerobic digestion, *Environment Protection Engineering*, **24** (1-2), 49-56, 1998.
2. Bigda, R.J., Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, **91** (12), 62-66, 1995.
3. Boari, G.; Mancini, I.M.; Trulli, E., Anaerobic digestion of olive oil mill effluent pretreated and stored in municipal solid waste sanitary landfills, *Water Science Technology*, **28** (2), 27-34, 1993.
4. Borja, R.; Martin, A.; Maestro, R.; Alba, J.; Fiestas, J.A., Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewater by the removal of phenolic inhibitors, *Process Biochemistry*, **27**, 231-237, 1992.
5. Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S., Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35** (4), 1047-1051, 2001.
6. Hamdi, M., Anaerobic digestion of olive mill wastewaters, *Process Biochemistry*, **31** (2), 105-110, 1996.
7. Kuo, W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research*, **26** (7), 881-886, 1992.
8. Lipczynska-Kochany, E., Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction, *Chemosphere*, **22** (5-6), 529-536, 1991.
9. Neyens, E.; Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, **98** (1-3), 33-50, 2003.
10. Venkatadri, R.; Peters, R.W., Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **10** (2), 107-149, 1993.
11. Wang, Y.T., Effects of chemical oxidation on anaerobic treatment of phenols, *Proceedings of Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties*, Eckenfelder, W.W.; Bowers, A.R.; Roth, J.A. (Eds.), 145-156, 1992.

