

**Congresso Nacional do Azeite**  
**Feira Nacional de Agricultura**  
**Santarém, 8 de junho 2015**



**Tratamento e valorização de subprodutos de lagares de azeite: processos de oxidação avançada e tecnologia BioCombust**

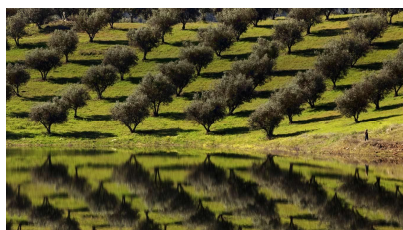


**José Alcides Peres, João Claro**  
Departamento de Química, Centro de Química de Vila Real  
UTAD – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro



## 1. INTRODUÇÃO

- ◆ **Produção de azeite** - Uma das atividades agroindustriais mais antigas e tradicionais na bacia do Mediterrâneo:
  - ⇒ *Espanha, Itália* (os maiores produtores mundiais)
  - ⇒ *Grécia, Tunísia, Portugal, Turquia, Marrocos*



**utad**

## Subprodutos de lagares de azeite: um problema ambiental

**Lagares de azeite em Portugal:**

- ⇒ Alentejo
- ⇒ Trás-os-Montes e Alto Douro
- ⇒ Beira Interior

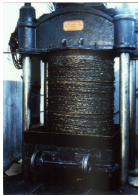
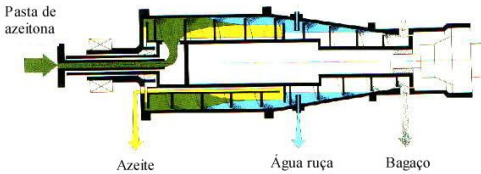


⇒ Estimativa: **100 000 a 350 000 m<sup>3</sup>** de águas ruças/ano  
 ⇒ Carga poluente equivalente = **2,5 milhões de habitantes**

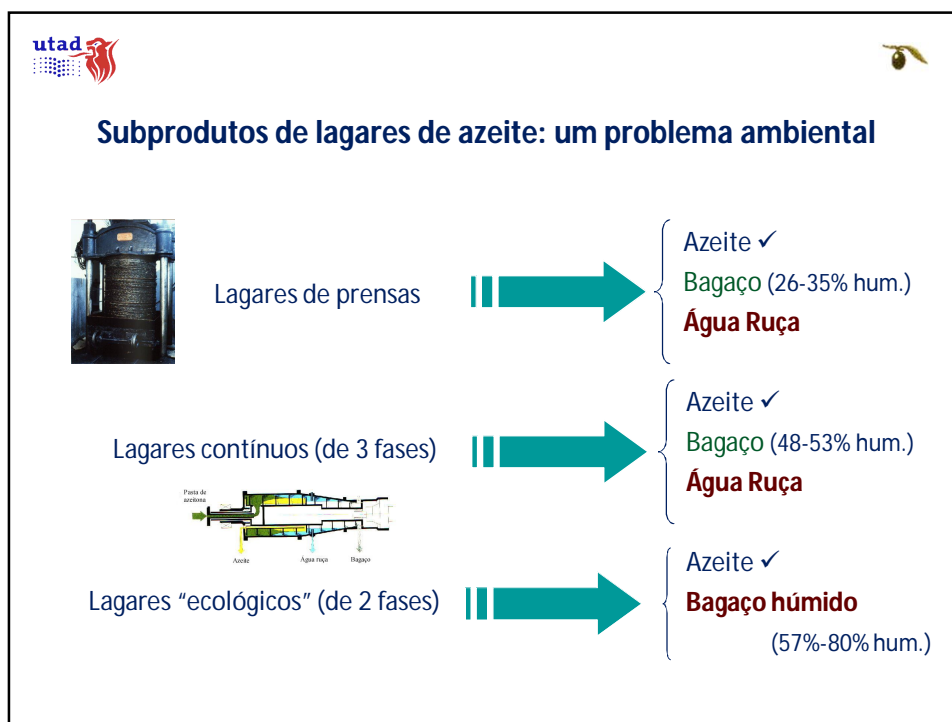
**utad**

## Produção de azeite

- ⇒ elevado número de lagares (dispersos geograficamente)
- ⇒ laboração sazonal (Novembro a Fevereiro)
- ⇒ coexistência de diferentes tecnologias

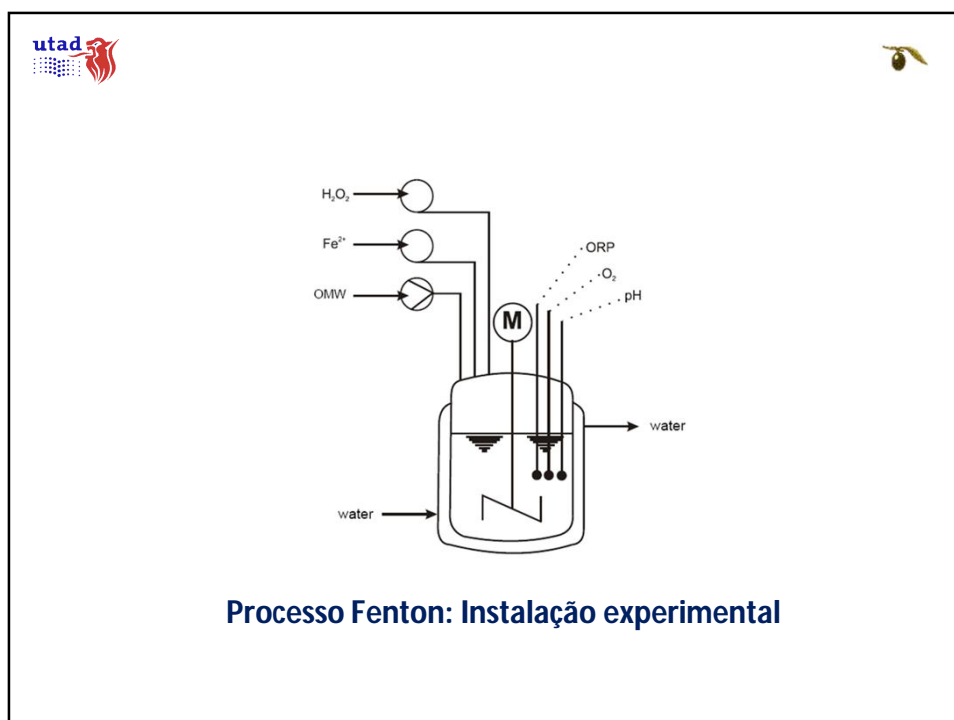
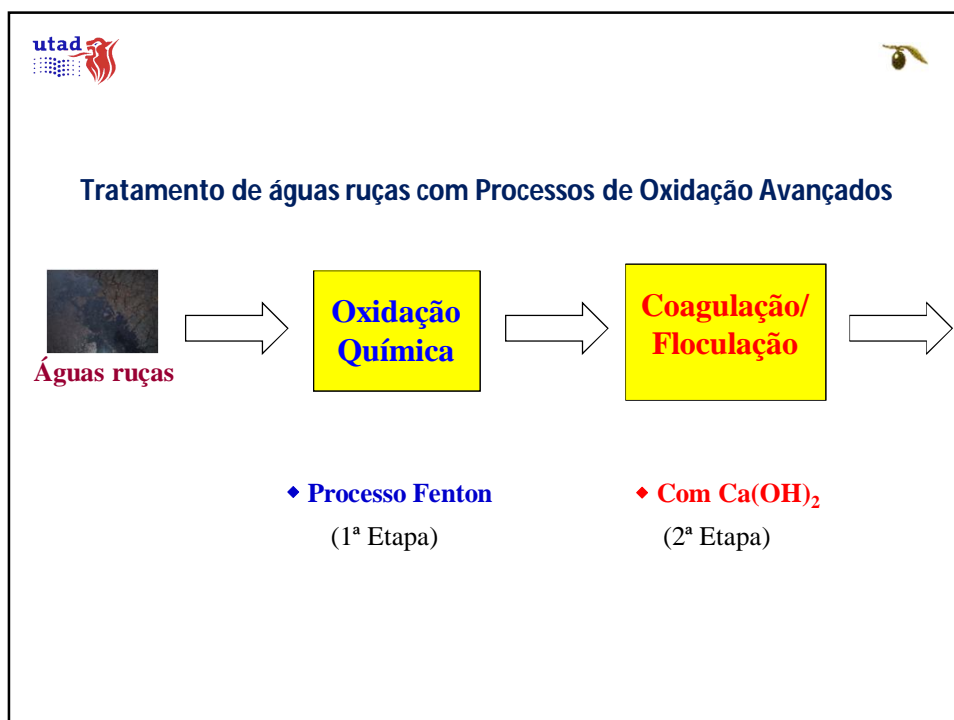
**Processo descontínuo**      **Processo contínuo**



**utad**

**Características de águas ruças**

| Parâmetro<br>(mg/L)   | Trás-os-Montes<br>(contínuo) | Extremadura (Esp.)<br>(descontínuo) | VLE<br>(DL 236/98) |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| pH                    | 4,3                          | 4,8                                 | 6,0-9,0            |
| CBO <sub>5</sub>      | 10 180                       | 32 000                              | 40                 |
| <b>CQO</b>            | <b>60 480</b>                | <b>92 500</b>                       | <b>150</b>         |
| SST                   | 6 780                        | 67 070                              | 60                 |
| SSV                   | 6 470                        | 39 920                              | -                  |
| Óleos e gorduras      | 804                          | 627                                 | 15                 |
| Fenóis                | 560                          | 2 250                               | 0,5                |
| N Kjeldahl            | 409                          | 390                                 | 15                 |
| CBO <sub>5</sub> /CQO | 0,168                        | 0,346                               | -                  |

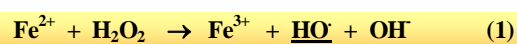




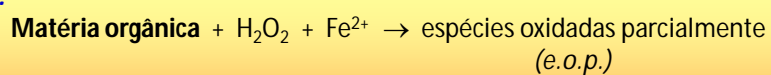
## Processo Fenton

### - Processo catalítico homogéneo :

- ◆ Peróxido de hidrogénio + iões ferroso
- ◆ Desempenho ótimo: pH 3 – 3,5



### Etapa 1:



### Etapa 2:

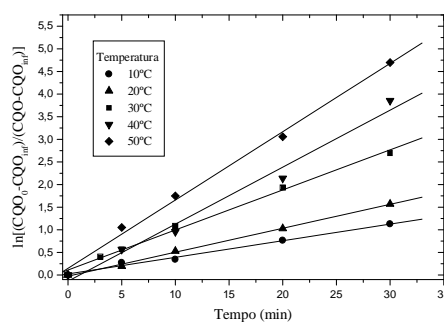


## Remoção de CQO

### 1. Influência das variáveis operativas

### 2. Modelo cinético:

$$\ln \frac{(\text{CQO}_0 - \text{CQO}_\infty)}{(\text{CQO} - \text{CQO}_\infty)} = k_D \cdot t$$

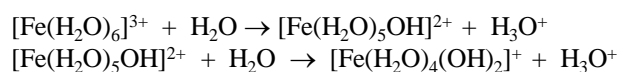




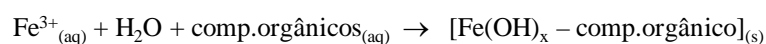
### Processo Fenton

- ⇒ correção do pH final + presença de iões  $\text{Fe}^{3+}$
- ⇒ **coagulação / floculação química** com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

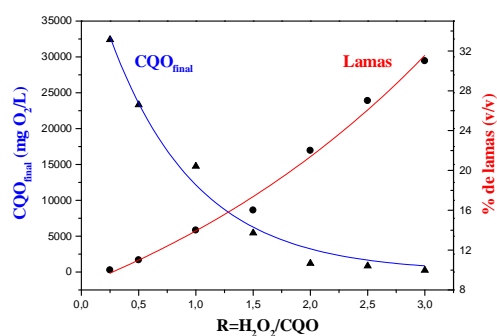
#### A - Formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e de complexos hidroxiférricos:



#### B - Formação de complexos muito pouco solúveis ferro-compostos orgânicos:

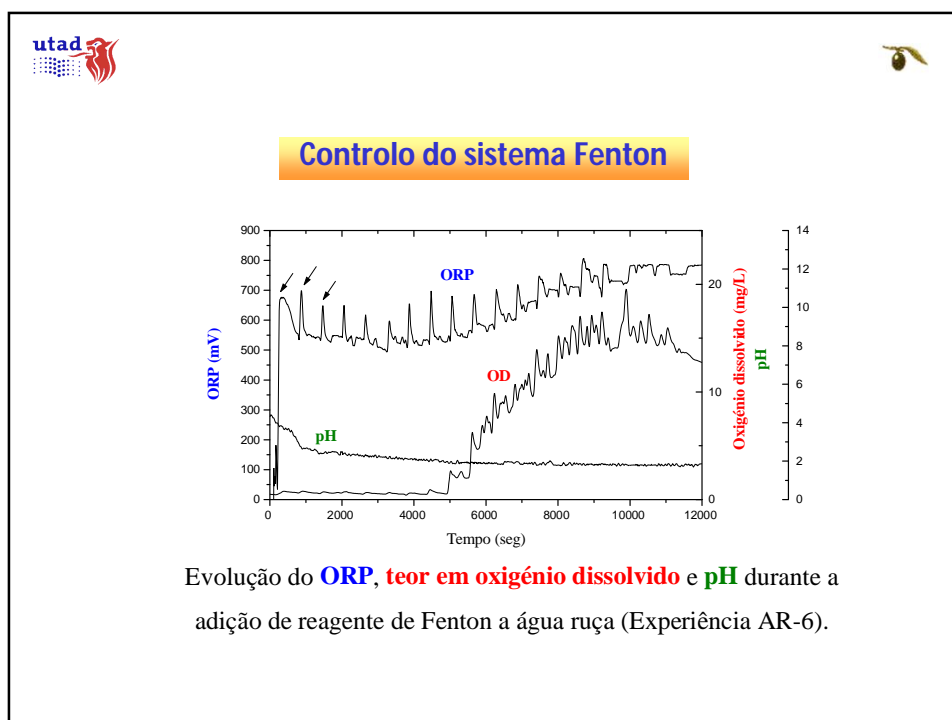
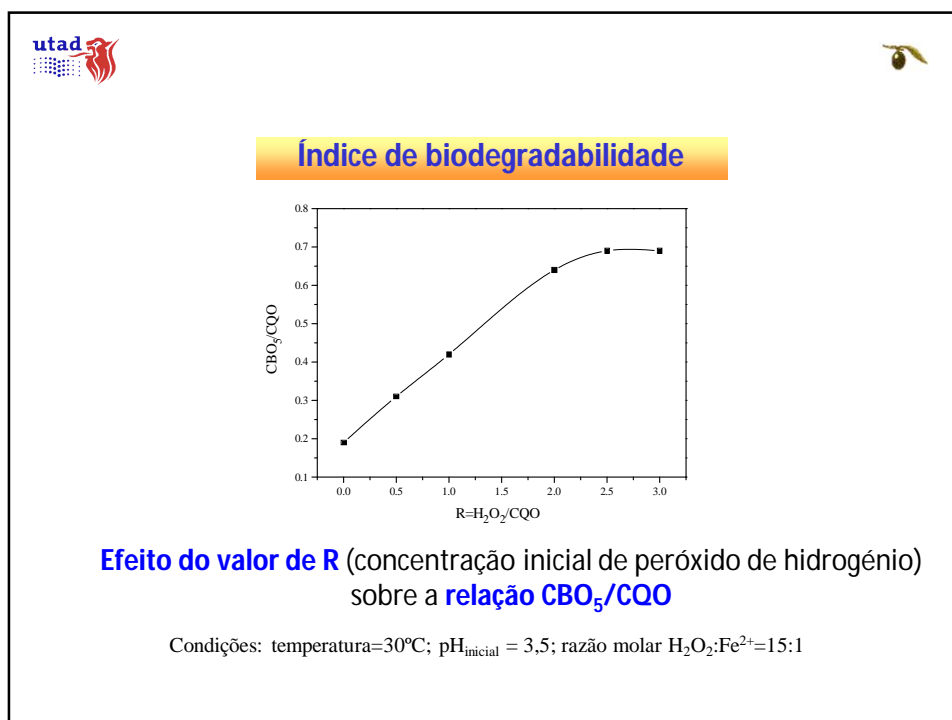


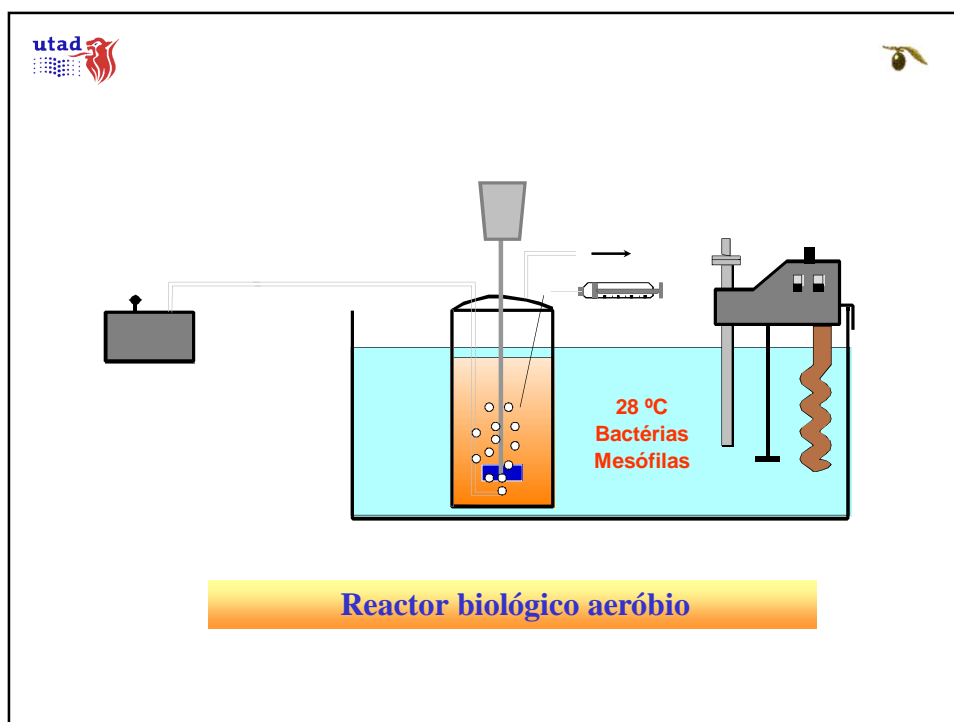
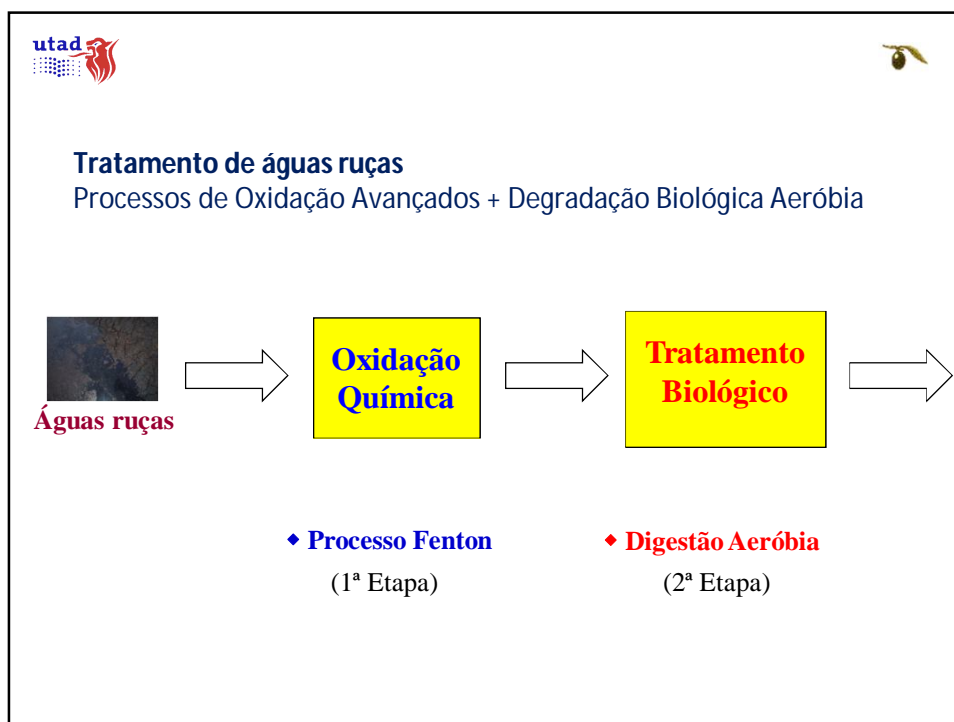
### Remoção de CQO



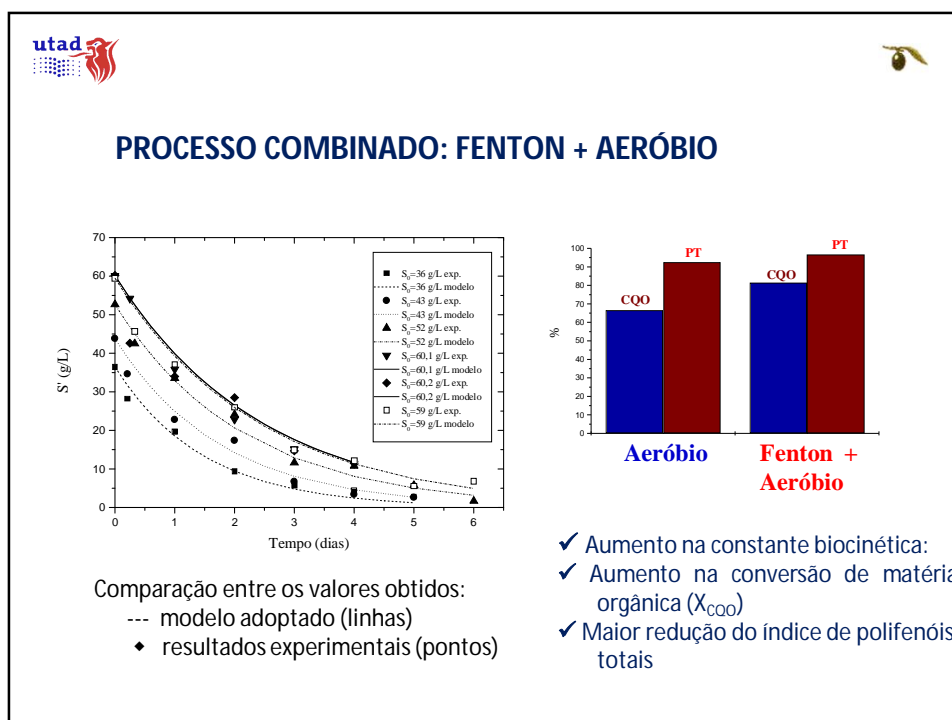
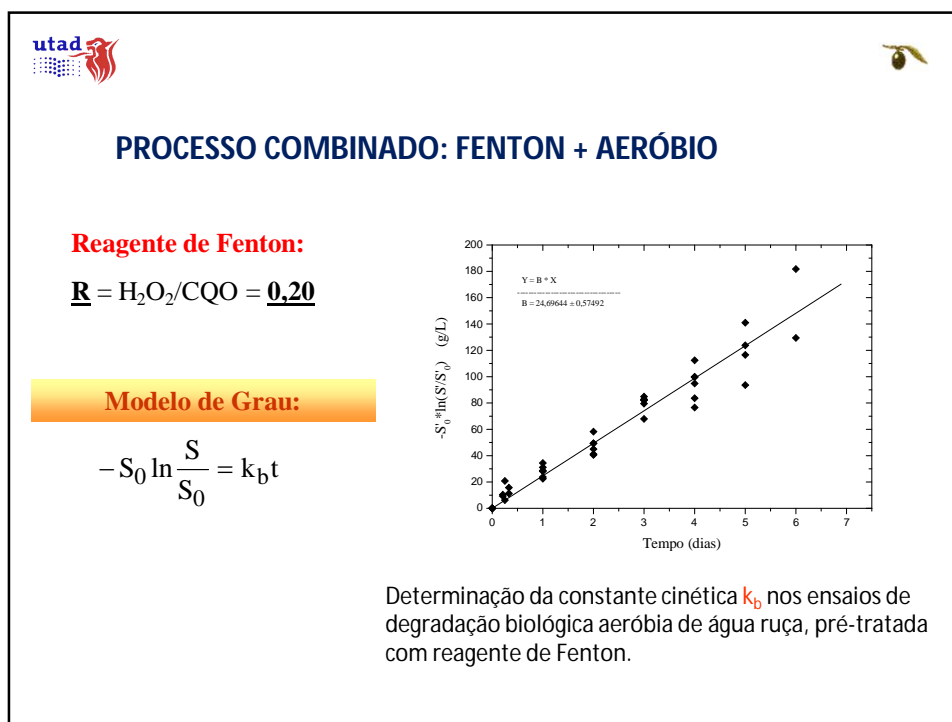
Efeito da razão ponderal  $R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{CQO}$  na **diminuição de CQO** em águas rúças e na **percentagem de lamas** obtidas no final.

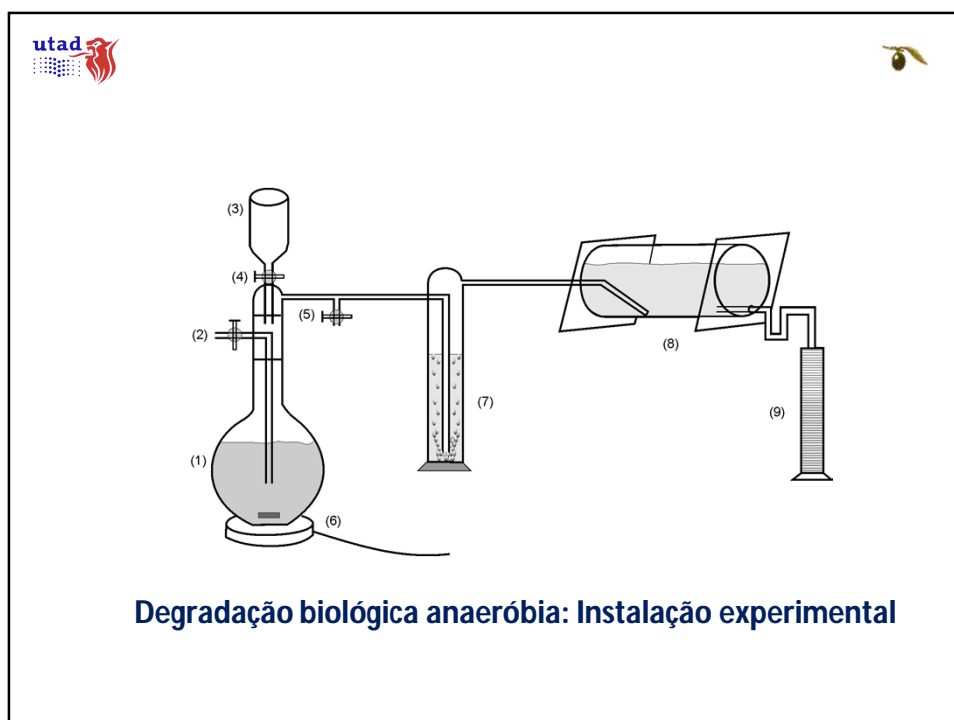
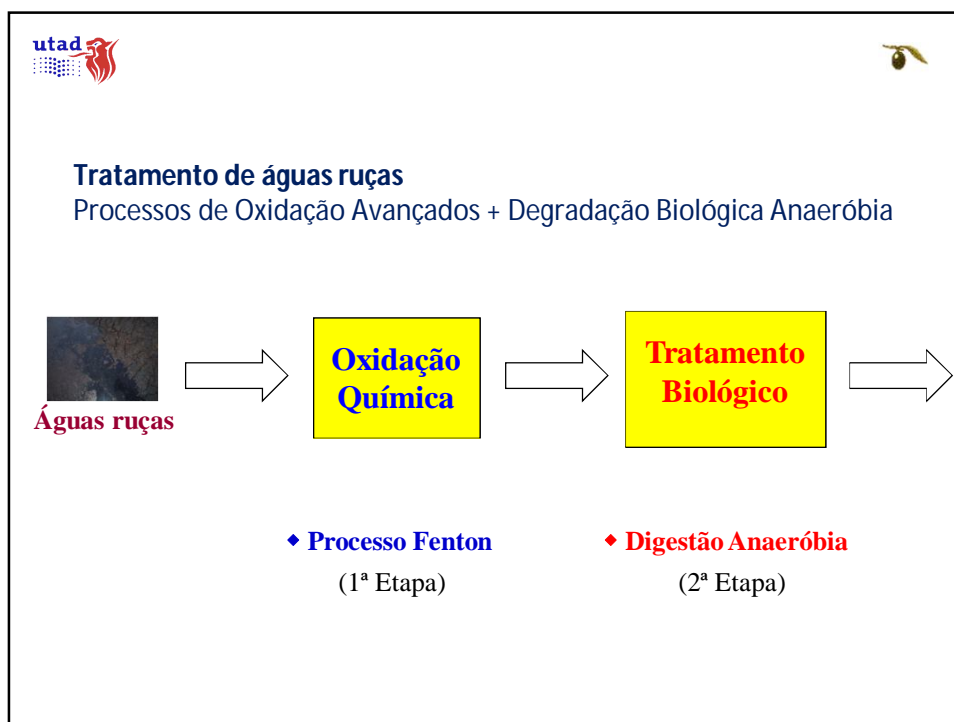
(Condições: temperatura=30°C,  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,5$  e razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 15:1$ ).

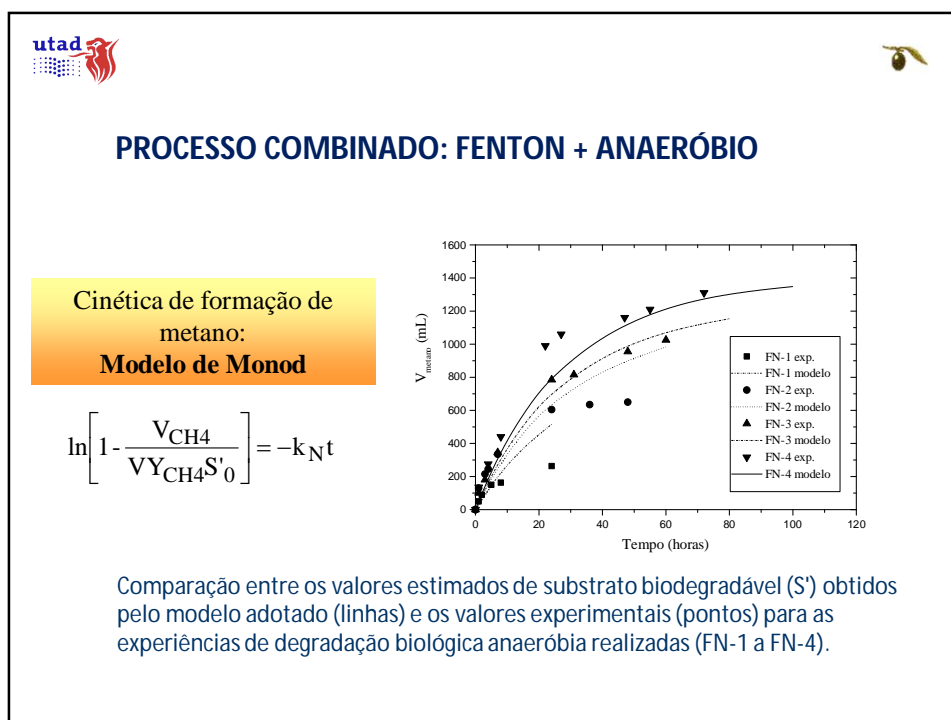
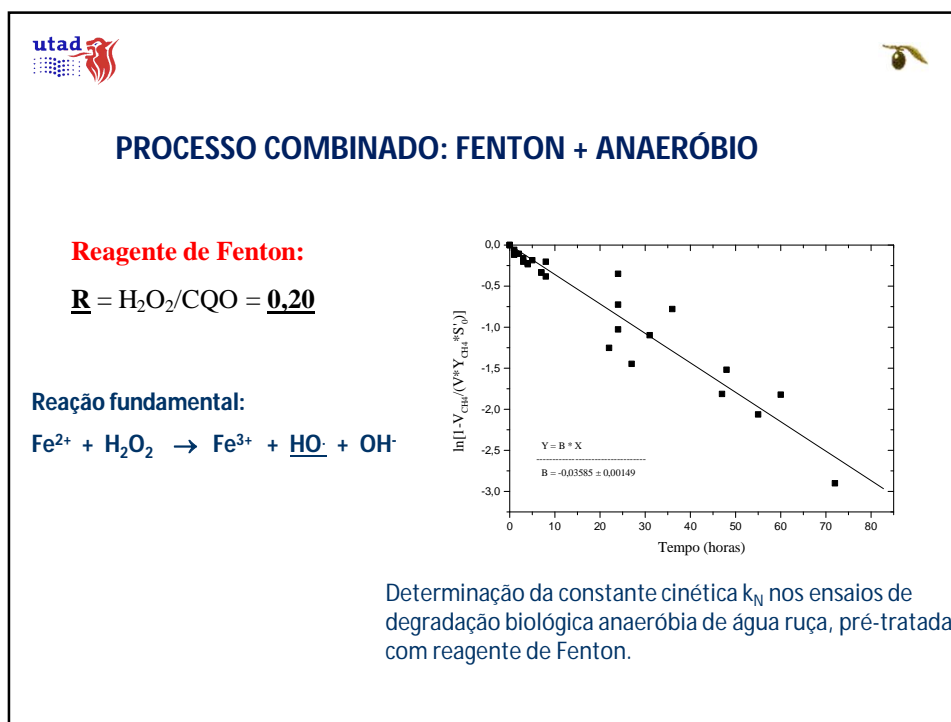










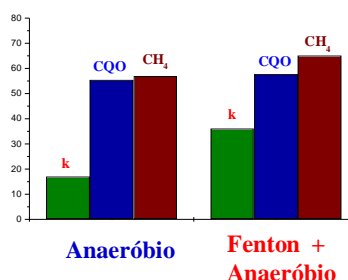




## PROCESSO COMBINADO: FENTON + ANAERÓBIO

● Os resultados obtidos mostram que:

- **constante biocinética** global do processo combinado ( $k_{FN}=0,036$ ) é maior que no processo anaeróbio simples ( $k_N=0,017$ ).
- aumento na **conversão de matéria orgânica** ( $X_{CQO}$ ) atingindo um valor de 58%.
- aumento no **rendimento de produção de metano**  $Y_{CH_4}$ : rendimento médio de 306 mL de  $CH_4$  por grama de CQO degradado para o processo combinado.



## CONCLUSÕES PARCIAIS

Pré-tratamento com um processo de oxidação avançada (processo Fenton):

- degrada **parte da matéria orgânica**;
- **reduz o teor de compostos fenólicos** presentes no efluente aumentando a respetiva biodegradabilidade.

Poderão ser usados diferentes processos com potencialidades de aplicação prática no tratamento de águas ruças:

1. Tratamento por oxidação química, **processo Fenton**, conjugado com coagulação/floculação química, usando  $Ca(OH)_2$
2. Pré-tratamento químico, com o processo Fenton, combinado com **tratamento aeróbio** convencional
3. Pré-tratamento químico, com o processo Fenton, conjugado com digestão em **regime anaeróbio**.

## Projecto BioCombus



**CAOM - Coop. Agric. Olivicultores de Murça**  
**Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**



Projecto BioCombus, Nº 3483, co-financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, através do Programa Operacional do Norte pelo Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico nas Empresas, projecto em Co-Promoção com um investimento elegível de 1.168.574,03 €



## Pó de Cortiça

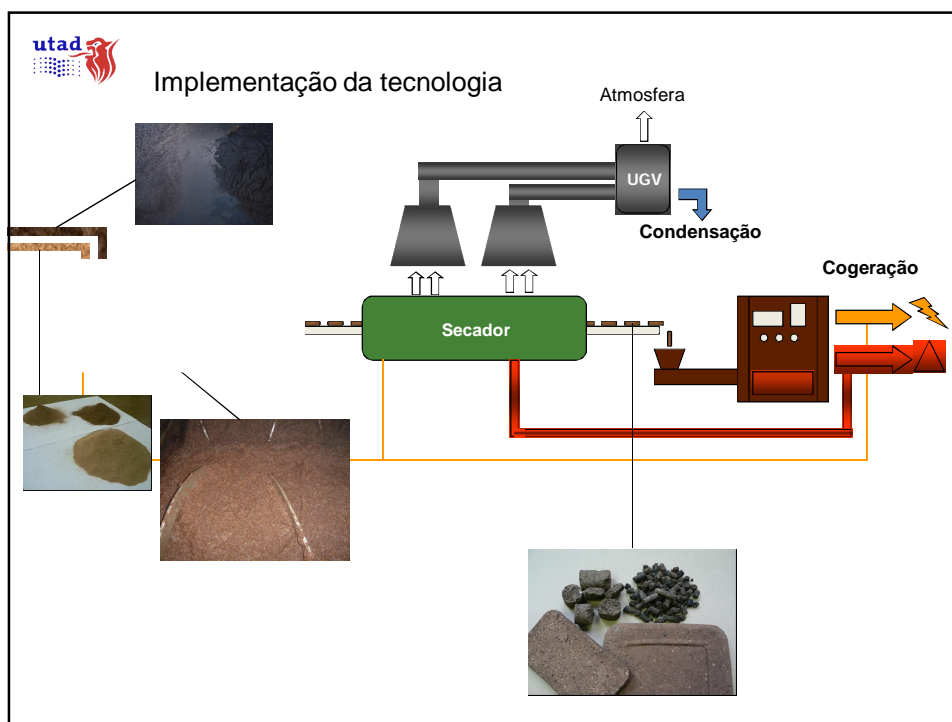
Resíduo da indústria corticeira

- Resíduo industrial (código LER 03 01 99)
- 50 000 a 60 000 toneladas por ano
- Destino final

Deposição no solo  
 Valorização energética  
 Colmatação de rolhas } ≈15%



**Estimativa da quantidade de resíduos de cortiça a utilizar na  
 implementação do processo em todo o território nacional:  
 40 000 t**



**utad**

### Caracterização do Produto como Biocombustível Sólido

| Parâmetro                              | Resultado | Unidades | Método             |
|--|-----------|----------|--------------------|
| <i>Humidade</i>                        | 8,9       | %        | <i>LAQ / MI 01</i> |
| <i>PCS – poder calorífico superior</i> | 22,2      | MJ / kg  | <i>ASTM D 1989</i> |
| <i>PCI – poder calorífico inferior</i> | 20,6      | MJ / kg  | <i>ASTM D 1989</i> |
| <i>Cinzas</i>                          | 3,4       | %        | <i>LAQ / MI 04</i> |

CBE – Centro da Biomassa para a Energia



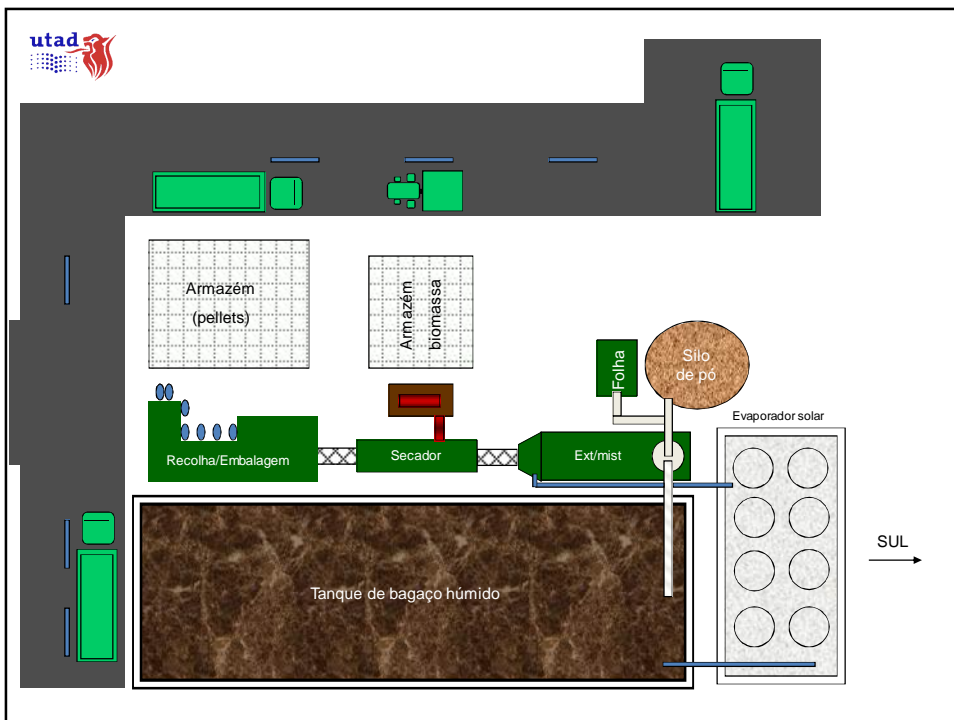
## Caracterização do Produto como Biocombustível Sólido

### Dados comparativos

| RESÍDUOS             | TIPO DE RESÍDUO                  | HUMIDADE (%) | PCS (MJ/Kg) | PCI (MJ/Kg) |
|----------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| EXPLORAÇÃO FLORESTAL | Pontas e ramos de Pinheiro bravo | 55           | 8,68        | 6,68        |
|                      | Pontas e ramos de Eucalipto      | 55           | 7,89        | 5,93        |
|                      | Pontas e ramos de Pinheiro bravo | 29           | 14,0        | 12,2        |
|                      | Pontas e ramos de Eucalipto      | 31           | 12,4        | 10,7        |
|                      | Pontas e ramos de Ciptoméria     | 60           | 7,32        | 5,24        |
| INDÚSTRIA            | Casca de Pinheiro bravo          | 42           | 11,4        | 9,56        |
|                      | Casca de Eucalipto               | 43           | 9,04        | 7,27        |
|                      | Casca de Pinheiro bravo          | 23           | 16,2        | 14,6        |
|                      | Casca de arroz                   | 7,7          | 15,5        | 14,2        |
|                      | Casca de pistachio               | 7,6          | 20,6        | 19,0        |
|                      | Casca de amendoim                | 8,1          | 19,6        | 18,2        |
|                      | Casca de pinhão                  | 7,7          | 19,1        | 17,7        |
|                      | Bagajo de uva                    | 20           | 14,9        | 13,4        |
|                      | Grainha de uva                   | 13           | 20,7        | 19,1        |
| COMPACTADOS          | Caropo de pêssego                | 21           | 16,2        | 14,6        |
|                      | Briquetes de Pinho               | 14           | 17,9        | 16,7        |
|                      | Briquetes de Bambu               | 13           | 17,3        | 15,9        |
|                      | Pellets de resíduos florestais   | 9,2          | 18,7        | 17,2        |

PCI  
(MJ / kg)  
20,6 (+ 20%)











**"European awareness raising campaign for an environmentally sustainable olive mill waste management"**

Project LIFE07/INF/IT/438  
 Started: 01/01/2009 - Ending: 30/12/2011  
 Total project budget 1,003,636 € - EC financial contribution 500,413 €




**BIO COMBUS**  
 UTAD EP 1849756 A1

**RESÍDUOS TRATADOS**  
 AR, bagaços e bagaços

**PRODUTO FINAL**  
 pastilhas e/ou briquetes

**ÁREA DE INSTALAÇÃO**  
 0,07 m<sup>2</sup>/t bagaço húmido (bagaço)

**SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL**

Esta tecnologia, patenteada pela Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro permite a valorização energética dos resíduos e efluentes dos lagares de azeite através de um processo de mistura, extração e secagem. No BioCombust, os resíduos dos lagares de azeite - bagaço, bagaço húmido (bagaço) e/ou águas ruças - são misturados com resíduos da indústria da cortiça, particularmente pó de cortiça, obtendo por extração, um biocombustível sólido (na forma de pastilhas ou briquetes) com elevado poder calorífico. Apesar do armazenamento prolongado do bagaço poder eventualmente originar más odores, este processo no seu conjunto é fortemente ecoeficiente uma vez que produz uma fonte de energia renovável a partir de materiais dificilmente reutilizáveis e que constituem um problema ambiental. O BioCombust é particularmente apropriado em regiões onde exista indústria transformadora de cortiça, e pode ser utilizado com resíduos e efluentes de lagares de 2 ou 3 fases. A incorporação de outros materiais em conjunto com o pó de cortiça está actualmente em estudo.

**utad**

**Esquema da instalação do biocombustível**

**8,88 €t INVESTIMENTO INICIAL\***

**28,48 €/ano CUSTOS DE MANUTENÇÃO\***  
(inclui custos associados ao transporte do pó de cortiça, custos de produção e mão-de-obra)

**140 €/t pastilhas** **RECEITAS DIRECTAS\***  
(valor de venda das pastilhas e briquetes)

**18 €/t (briquete)** **RECEITAS INDIRECTAS\***  
valor atribuído ao tratamento/deposição dos resíduos do lagar

\*Os custos referem-se à fábrica de Murça (em construção).

**Biocombustível obtido**

**Descrição Técnica**  
 A linha de produção contempla numa primeira fase a mistura dos resíduos do lagar de azeite com o pó de cortiça. Nesta mistura as proporções dependem dos resíduos utilizados (cerca de 8% de pó de cortiça para bagaços húmidos (bagaço) e cerca de 16% para água ruça). A pasta resultante desta mistura é extrudida na forma desejada (pastilhas ou briquetes) e sujeita a secagem.  
 As pastilhas e briquetes têm um elevado poder calorífico (PCI = 20.6 kJ/kg), no entanto o teor em cinzas (superior a 3,5%) restringe a sua aplicação a caldeiras industriais.

**Outras aplicações**  
 A tecnologia pode utilizar outros resíduos lenhosocelulósicos em alternativa ao pó de cortiça, como por exemplo da indústria da madeira e outras agro-indústrias.

**Como implementar esta tecnologia?**  
 Deve contactar os detentores da patente que apoiam o desenvolvimento do projecto.

**Instalações em funcionamento**

| N. | LOCAL            | ANO  | APC (t/ano) | Resíduos (t/ano)                     | Biocombustível (t/ano) |
|----|------------------|------|-------------|--------------------------------------|------------------------|
| 1  | Murça (Portugal) | 2010 | 1 640       | Bagaço 22 000<br>Pó de cortiça 3 000 | 13 000 - 14 000        |

www.utad.pt

**Contacto Oleico+:**  
 Dr. José Cardoso Duarte  
 LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia  
 Unidade de Bioenergia  
 Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa,  
 jose.duarte@lneg.pt

www.oleicoplus.it  
 projecto UP2013/171433







**ON.2**  
O NOVO NORTE  
REGIÃO DO NORTE

**QREN**  
QUADRO DE REFERÊNCIA ESTRATÉGICO NACIONAL  
REGIÃO DO NORTE

**COMPETE**  
INICIATIVA DE COOPERAÇÃO INTER-REGIONAL

**FCT**  
Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
INSTITUTO PARA A CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

**EUROPEAN UNION**  
UNION FOR GROWTH AND JOBS

**GOVERNO DA REPÚBLICA PORTUGUESA**

- Projeto InnoFood
- BioCombus

cooperativa agrícola dos olivicultores de murça, cri

**utad**

**MUITO OBRIGADO**