



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

**“Integração da ozonização e de leitos de  
macrófitas para obter a depuração do efluente da  
indústria corticeira”**

**Filomena Raquel Salvado Caniça Monteiro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Biotecnologia**  
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Arlindo Gomes

**Covilhã, setembro de 2014**



*“A perseverança é a mãe da boa sorte”*  
*Miguel Cervantes*



# Agradecimentos

Embora uma tese seja, pela sua finalidade académica, um trabalho individual, há contributos de natureza diversa que não podem e nem devem deixar de ser realçados. A conclusão do presente trabalho não teria sido possível sem a ajuda e o inestimável apoio de várias pessoas que me acompanharam ao longo das diversas fases. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador, Professor Dr. Arlindo Caniço Gomes, pela forma como ao longo desta caminhada me transmitiu o seu saber e que me permitiu abrir novos horizontes, alcançar novos conhecimentos e a vontade constante de querer fazer melhor, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação, disponibilidade, apoio incondicionais e as valiosas contribuições para o trabalho.

Ao Professor Dr. Rogério Simões, pela total disponibilidade e cooperação e por ter disponibilizado o laboratório onde foram realizados os ensaios experimentais e utilizado equipamento e material do mesmo.

Gostaria também de agradecer aos professores Doutora Maria Lúcia Silva e António Albuquerque pelo apoio e pela orientação prestada.

Ao meu colega de laboratório, Roberto Fernandes, pela total disponibilidade, ajuda e pela experiência e conhecimentos transmitidos.

Aos meus amigos e colegas, em especial à Dalila Daniel por todo o apoio, disponibilidade, ajuda e carinho, mas principalmente pela amizade de longa data

À minha família, em especial ao Tiago por ser a minha força e inspiração. Um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

A eles, dedico todo este trabalho.



## Resumo

A operação de cozimento da cortiça, destinada à purificação da matéria-prima, requer elevados consumos específicos de água e origina um efluente com cor escura intensa, composição complexa e elevada carga orgânica. O impacto ambiental desta atividade é agravado pela dificuldade no tratamento deste efluente através dos processos convencionais de depuração, nomeadamente os baseados no tratamento biológico, devido à elevada carga orgânica com carácter recalcitrante e tóxico. As quatro amostras de efluente industrial utilizadas nesta investigação caracterizaram-se por cargas orgânicas elevadas, valores médios CQO de 1756 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, concentração de fenóis totais de 183 mg ácido tânico L<sup>-1</sup>, e uma coloração castanho-escura intensa. Este efluente caracteriza-se também pela sua reduzida biodegradabilidade, com valores de 0,30 e 0,44 para as razões CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO, respetivamente, as quais limitam a possibilidade de concretizar a depuração através de processos biológicos.

O trabalho desenvolvido com os leitos de macrófitas (CW), (configurado a um sistema de escoamento horizontal (LM-ESSH) com enchimento de LECA, um dos leitos plantado com *Phragmites australis* (CWP) e o outro sem plantas usado como controlo (CWC)), foi concretizado para prosseguir o processo de adaptação e aclimatização da biomassa imobilizada às características do efluente, o qual foi iniciado em 23 julho de 2013. Os resultados obtidos para as duas fases de operação desenvolvidas com uma carga orgânica de 8,87 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Fase 7) e 6,82 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (fase 8) para a CWP e 8,23 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Fase 7) e 5,97 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Fase 8) para a CWC, permitiram obter remoções mássicas entre 6,08 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (fase 7) e 4,94 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (fase 8) para CWP e 4,78 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (fase 7) e 3,85 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (fase 8) para CWC. Apesar dos valores da evapotranspiração serem significativos no CWP (entre 7,73 mm d<sup>-1</sup> e 0,73 mm d<sup>-1</sup> dependendo da estação) e desta forma condicionarem a possibilidade da recuperação da água para reutilização, a depuração obtida é relevante mesmo para valores de CQO próximos do efluente bruto. A diversidade de condições físico-químicas existente no CWP resultou favorável para o processo de depuração apesar das razões CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO dos influentes testados estarem limitadas na fase 7 a 0,23 e 0,33 para as razões CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO, respetivamente, e na fase 8 a 0,28 e 0,47 pela mesma ordem de ideias.

Para obter o incremento da biodegradabilidade e a redução da toxicidade dos influentes testados foi concretizada a integração da oxidação química através da ozonização, como pré e pós-tratamento. A quantidade de ozono aplicada foi ajustada para obter, em ambos os casos, uma razão O<sub>3,apl</sub>/CQO<sub>i</sub> próxima de 0,30. Apesar do constrangimento antecipado relativamente à reduzida biodegradabilidade, a depuração média obtida para o pós-tratamento foram de 72,0 e 78,3%, resultados superiores aos obtidos através do pré-tratamento, 70,3 e 75,7%, para o tratamento biológico no CWC e CWP, respetivamente. Os resultados obtidos confirmaram que a extensão da oxidação depende da concentração dos compostos orgânicos e da quantidade de ozono aplicado e que a seletividade é reduzida.

A análise dos resultados obtidos permite concluir que os leitos de macrófitas, com ou sem integração da oxidação química, podem contribuir para mitigar o impacto ambiental da indústria corticeira.

## **Palavras-chave:**

Leitos de macrófitas; Efluente do cozimento da cortiça; Biodegradabilidade; Ozonização.

## Abstract

The cork cooking operation, for the purification of the raw material requires higher specific consumption of water and produces an effluent with intense dark color, complex composition and high organic load. The environmental impact of this activity is compounded by the difficulty in treating this effluent through conventional cleaning processes, particularly those based on biological treatment due to the high organic load with recalcitrant and toxic nature. The four samples of industrial wastewater used in this study were characterized by high organic loads, average values of 2419 COD mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, total phenol concentration of 183 mg tannic acid, L<sup>-1</sup>, and intense dark brown color. This effluent is also characterized by its low biodegradability, with values of 0,21 and 0,32 for BOD<sub>5</sub> / COD and CBO<sub>20</sub> / COD ratios, respectively, which limit the possibility of achieving clearance through biological processes.

The work with constructed wetlands (CW), (set to a (LM-SSHE) horizontal flow system filled with LECA, one of the beds planted with *Phragmites australis* (CWP) and the other without plants used as control (CWC )), was implemented to continue the process of adaptation and acclimatization of immobilized biomass to the characteristics of the effluent, which was initiated on 23 July 2013. The results obtained for the two phases of operation developed with an organic load of 8,87 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 7) and 6,82 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 8) to CWP and 8,23 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 7) and 5,97 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 8) for CWC removals mass allowed to obtain 6,08 g of m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 7) and 4,94 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 8) to CWP and 4,78 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 7) and 3.85 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (step 8) to CWC. Although the values of evapotranspiration are significant in CWP (between 7,73 mm d<sup>-1</sup> and 0,73 mm d<sup>-1</sup> depending on the season) and thus conditioning the possibility of recovery of water for reuse, debugging obtained is relevant even for COD values near the raw wastewater. The diversity of the physicochemical conditions achieved favorable results for the CWP process for purification reasons despite the BOD<sub>5</sub> / COD and CBO<sub>20</sub> / COD of influent tested are limited in step 7 to 0,23 and 0,33 to BOD<sub>5</sub> / COD ratios and CBO<sub>20</sub> / COD, respectively, and in stage 8 to 0,28 and 0,47 in the same order of ideas.

To obtain increased biodegradability and reduce the toxicity of tested influent chemical oxidation by ozonisation was integrated, such as pre-and post-treatment. The amount of ozone applied is adjusted to obtain in both cases a reason O<sub>3</sub>, apl / CQOi close to 0,30. Despite the advanced constraint regarding the low biodegradability, the mean clearance obtained for the post-treatment were 72,0 and 78,3% better results than those obtained by the pretreatment, 70,3 and 75,7% for biological treatment in CWC and CWP, respectively. The results confirmed that the extent of oxidation depends on the concentration of the organic compounds and the amount of ozone applied and that the selectivity is decreased.

The analysis of the results shows that the constructed wetlands, with or without integration of chemical oxidation, may help to mitigate the environmental impact of the cork industry.

## **Keywords:**

Constructed wetlands; boiling cork water; biodegradability; Ozonation.



# Índice

1. Introdução .....	21
2. Revisão Bibliográfica.....	22
2.1 Produção e transformação de cortiça .....	22
2.2 Biodegradabilidade .....	24
2.3 Efluente do cozimento da cortiça: caracterização e depuração.....	26
2.3.1 Tratamentos Biológicos .....	27
2.3.2 Tratamentos Físico-Químicos.....	28
2.4 Leitos de Macrófitas .....	31
2.5 Processos de integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias.....	34
2.6 Constituintes do sistema .....	37
2.7 Tipos de sistema.....	39
2.7.1 Escoamento superficial.....	39
2.7.2 Escoamento Sub-superficial.....	40
2.8 Processos físicos, químicos e biológicos.....	42
2.9 Parâmetros utilizados para estabelecer e controlar a operação dos leitos.....	44
3. Materiais Métodos.....	45
3.1 Descrição dos leitos de macrófitas.....	45
3.2 Modo de operação .....	46
3.3 Amostragem e conservação da amostra.....	50
3.4 Recolha e conservação do efluente bruto .....	50
3.5 Determinações analíticas e procedimentos experimentais .....	50
3.5.5 Oxidação química com Ozono .....	52
3.6 Reagentes.....	53
3.7 Recolha e conservação da biomassa.....	54
4. Resultados experimentais: tratamento e discussão.....	55
4.1 Caracterização do efluente do cozimento da cortiça .....	55
4.2 Adaptação dos leitos de macrófitas ao efluente.....	58
4.3 Ensaio de oxidação.....	67
5. Considerações finais.....	69
5.1 Perspetivas futuras .....	71
Bibliografia .....	72
Anexo 1 .....	80
Anexo 2 .....	81
Anexo 3 .....	82
Anexo 4.....	85

<b>Anexo 5</b> .....	86
<b>Anexo 6</b> .....	86
<b>Anexo 7</b> .....	87

# Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama das principais etapas do processo produtivo da cortiça.....	23
Figura 2.2: Representação esquemática do sistema respirométrico OxiTop.....	25
Figura 2.3: Caracterização geral da ETAL de Amcal.....	35
Figura 2.4: Caracterização geral da ETAL de VALORLIS.....	36
Figura 2.5: Classificação de macrófitas em 5 grupos ecológicos.....	38
Figura 2.6: Classificação dos leitos de macrófitas.....	39
Figura 2.7: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento superficial.....	39
Figura 2.8: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento sub-superficial vertical descendente.....	41
Figura 2.9: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento sub-superficial horizontal.....	41
Figura 3: Processos de depuração dos leitos de macrófitas.....	43
Figura 3.1: Representação esquemática dos leitos; A) esquema do leito com macrófitas, <i>Phragmites australis</i> , (CWP) e as suas dimensões; B) esquema leito sem macrófitas (CWC) e as suas dimensões.....	45
Figura 3.2: Aspeto e desenvolvimento do leito de macrófitas com <i>Phragmites australis</i> durante a fase 6.....	48
Figura 3.3: Esquema representativo do equipamento utilizado na ozonização.....	53
Figura 4.1: Evolução temporal da Evapotranspiração em função da Temperatura ambiente.....	54
Figura 4.2: Evolução temporal da Evapotranspiração em função da Temperatura ambiente, fase 7.....	59
Figura 4.2: Desempenho dos leitos relativamente à CQO e remoções mássicas obtidas fase 6.....	60
Figura 4.3: Desempenho dos leitos relativamente à CQO e remoções mássicas obtidas na fase 7.....	61
Figura 4.4: Valores da carga orgânica dos leitos e da remoção mássica dos leitos em termos da CBO <sub>5</sub> .....	62
Figura 4.5: Valores da carga orgânica dos leitos e da remoção mássica dos leitos em termos da CBO <sub>20</sub> .....	62
Figura 4.6: Valores da remoção (%) em termos de Fenóis Totais.....	63
Figura 4.7: Remoções obtidas (%) em termos Absorvência a 254 nm.....	65
Figura 4.8: Remoções obtidas (%) em termos Absorvência a 580nm.....	65
Figura A4: Retas de calibração utilizadas para quantificação de Fenóis Totais.....	85
Figura A6: Equipamento utilizado nas determinações de CBO: Sistema OxiTop.....	87



# Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Caraterização do efluente de cozimento da cortiça comparada com os valores legais permitidos para descarga em cursos naturais de água .....	26
Tabela 2.2: Métodos aplicados na depuração do efluente do cozimento da cortiça .....	29
Tabela 2.3: Métodos combinados aplicados na depuração do efluente do cozimento da Cortiça .....	30
Tabela 2.4: Principais vantagens e desvantagens da tecnologia do leito de macrófitas efluente do cozimento da cortiça .....	32
Tabela 2.5: Resumo da evolução de zonas húmidas construídas .....	33
Tabela 2.6: Exemplos e resultados da aplicação de leitos de macrófitas em efluentes industriais .....	33
Tabela 2.7: Resultados da integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias .....	35
Tabela 2.8: Resultados da integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias .....	36
Tabela 2.9: Os mecanismos de remoção de compostos poluentes em leitos de macrófitas .....	43
Tabela 3: Determinações analíticas mais utilizadas na caraterização do efluente .....	44
Tabela 3.1: Condições climáticas e operacionais para a CWC e CWP .....	49
Tabela 3.2: Descrição e periodicidade das determinações analíticas efetuadas e amostras alvo .....	51
Tabela 4.1: Resultados da caraterização do efluente do cozimento da cortiça .....	55
Tabela 4.2: Caracterização da alimentação dos leitos relativamente à carga orgânica e biodegradabilidade do Influyente nas Fases 6, 7 e 8.....	57
Tabela 4.3: Valores de pH do influente e do efluente dos leitos .....	57
Tabela 4.4: Valores de ORP dos leitos, Fase 7 .....	59
Tabela 4.5: Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Azoto Total.....	63
Tabela 4.6: Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Azoto Amoniacal.....	64
Tabela 4.7: Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Fósforo Total.....	64
Tabela 4.8: Valores de pH do influente e do efluente dos leitos, Fase 8.....	67
Tabela 4.9: Valores de ORP dos leitos, Fase 8.....	67
Tabela 5: Valores das remoções mássicas da carga orgânica quantificada em termos da CQO obtidos através da integração da oxidação química como pré e pós-tratamento.....	68
Tabela A1: Meio de cultura utilizado na fase de colonização/alimentação.....	80
Tabela A2: Descrição da composição do meio da biomassa aeróbia .....	81



## Lista de Acrónimos

A254	Absorvência a 254 nm, compostos aromáticos;
A580	Absorvência a 580 nm, cor;
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio;
CBO <sub>20</sub>	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 20 dias de incubação;
CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias de incubação;
COT	Carbono Orgânico Total;
CQO	Carência Química de Oxigénio;
CWC	Leito de controlo
CWP	Leito de macrófitas
HRL	Carga Hidráulica
ET	Evapotranspiração
FT	Fenóis Totais;
LM-ES	Leito de escoamento superficial
LM-ESS	Leito de escoamento sub-superficial
LM-ESSH	Leito de escoamento sub-superficial horizontal
LM-ESSV	Leito de escoamento sub-superficial vertical
LR	Carga hidráulica
MF	Microfiltração;
NF	Nanofiltração;
MRR	Remoção Mássica
OR	Osmose Reversa;
ORP	Potencial redox (do ingles <i>oxidation reduction potential</i> )
POA's	Processos de Oxidação Avançados;
SE	Evaporação Específica
SS	Sólidos Suspensos;
TCA	2,4,6-Tricloroanisol
TRH	Tempo de retenção hidráulico
UF	Ultrafiltração;
UV	Ultravioleta;



# 1. Introdução

A cortiça é um material natural, renovável e biodegradável produzido a partir da casca do sobreiro (*Quercus suber L.*), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos. Portugal é líder em termos mundiais a produção e transformação da cortiça; assim, além da importância ambiental do ecossistema montado, também presente noutros países mediterrâneos, nomeadamente em Espanha, a produção e manufatura da cortiça são também relevantes em termos económicos. Porém, apesar da produção e extração da cortiça serem fortemente reguladas e controladas e, frequentemente apresentadas como um exemplo de produção sustentável e de preservação de um ecossistema; a etapa inicial da transformação industrial destinada à purificação da matéria-prima, designado por cozimento, requer consumos elevados de água e produz efluentes com elevada carga orgânica e intensa coloração castanha. Para evitar que os consumidores deixem de identificar os produtos de cortiça como material natural produzido de forma sustentável a indústria necessita de implementar processos de tratamento dos efluentes que permitam uma efetiva redução da carga poluente emitida e a valorização da água recuperada.

O recurso à integração de “leitos de macrófitas” ou “lagoas de macrófitas” nos processos de depuração do efluente do cozimento da cortiça surgem como uma possibilidade com elevado potencial pois trata-se de uma solução fácil de implementar, com requisitos de energia muito reduzidos e fácil de integrar em termos paisagísticos; permitindo preservar e consolidar a atividade industrial como “amiga do ambiente”.

Este trabalho incide no estudo da tecnologia de leitos de macrófitas, nomeadamente sobre a influência da vegetação na remoção de matéria orgânica e visa avaliar uma solução integrada para a depuração e potencial reutilização do efluente do cozimento da cortiça. Ou seja, foram estudadas opções exclusivamente de tratamento biológico com base em lagoas de macrófitas e de integração do ozono às lagoas como pós-tratamento e pré-tratamento.

O presente trabalho é constituído por 5 capítulos:

1. “Introdução”, que permite uma contextualização do trabalho;
2. “Revisão bibliográfica”, que reúne a informação mais relevante sobre a produção e transformação da cortiça, caracterização do efluente do cozimento da cortiça e dos resultados obtidos de depuração por diversas tecnologias;
3. “Materiais e Métodos”, que expõe os métodos analíticos, procedimentos, materiais e equipamentos utilizados em cada etapa deste estudo;
4. “Resultados experimentais: tratamento e discussão”, onde são apresentados e discutidos os resultados obtidos;
5. “Considerações finais”, que evidencia as principais conclusões obtidas e apresenta sugestões para um trabalho futuro.

## 2.Revisão Bibliográfica

### 2.1 Produção e transformação de cortiça

A cortiça é um tecido biológico que provém do sobreiro (*Quercus suber* L.), e é vulgarmente conhecida como a casca do sobreiro, constituindo o revestimento do seu tronco e ramos. Como produto natural, reciclável e biodegradável, as propriedades mais valorizadas da cortiça estão relacionadas com a sua baixa densidade, a impermeabilidade a líquidos e a gases, a compressibilidade e elasticidade e capacidade de isolamento e absorção de choques [1].

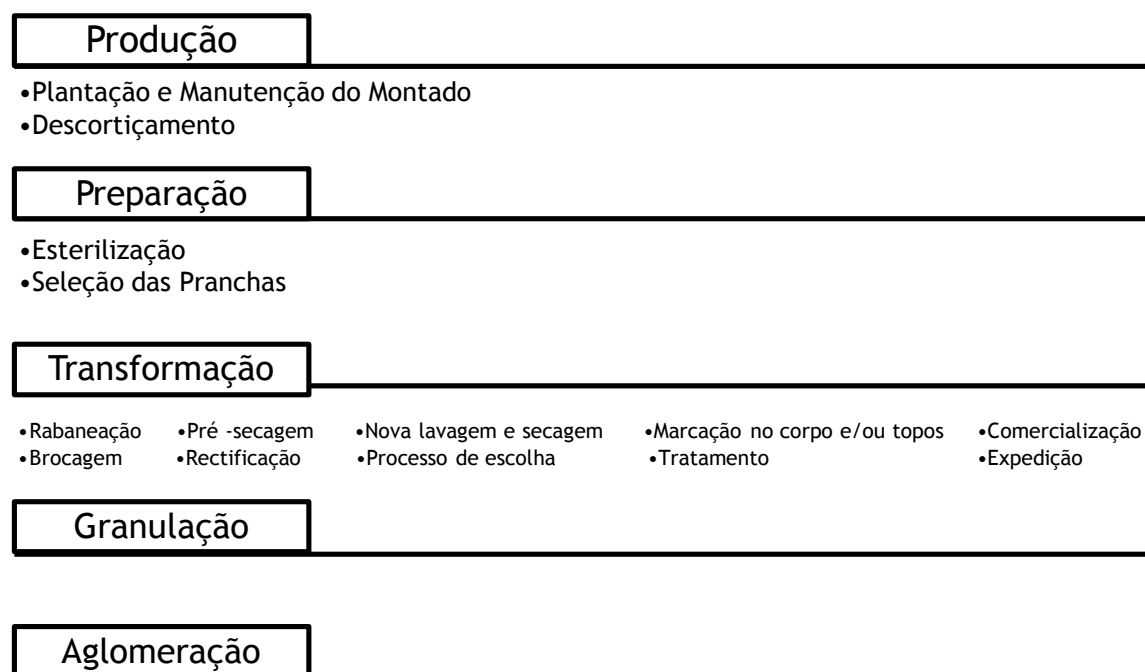
Tendo em conta as suas inúmeras qualidades, apresenta um leque diversificado de aplicações. A cortiça é utilizada no Setor da Construção Civil (isolamento), no Setor do Desporto (acessórios), no Setor do Vestuário e Calçado, mas é no Setor Alimentar (rolhas de cortiça para garrafas de vinho) que a cortiça tem maior aplicação [2].

Sendo o sobreiro (*Quercus suber* L.) uma árvore mediterrânica, a sua distribuição geográfica está circunscrita à designada região mediterrânica Ocidental. Estima-se que, esta espécie florestal ocupa cerca de 2,1 milhões de hectares de montado (florestas de sobreiros) (tabela 2.1), surgindo espontaneamente em grande parte do território português (predominando no Alentejo Central, Alentejo Litoral, Alto Alentejo e Lezíria do Tejo) e em Espanha, mas também no Norte de Marrocos, Argélia, Tunísia e uma pequena faixa do Sul de França e Itália [3].

Os montados de sobreiro são portadores importantes do crescente valor económico e ecológico, para vários países do Mediterrâneo. Portugal é o país com maior expressão desta espécie florestal (34%) a nível Mundial, com aproximadamente 737 mil há, seguido pela Espanha (27%) e Marrocos (18%) [4].

A produção mundial de cortiça situa-se por volta das 201 mil toneladas/ano, onde Portugal destaca com 49.6% (100 000 toneladas anuais), o que reforça a sua liderança mundial no sector, Espanha encontra-se posicionada na 2ª posição com uma 30,5 % de produção anual de cortiça (61 504 toneladas/ano). Economicamente e ecologicamente, a produção e transformação de cortiça é um dos sectores com grande importância na economia portuguesa, nomeadamente a nível das exportações. Os montados são um dos grandes exemplos de exploração florestal totalmente sustentável. Apesar da diversidade de produtos de cortiça, são as rolhas que impulsionam a indústria da cortiça, representado aproximadamente 70% do valor do mercado da cortiça [4].

O processo industrial da cortiça destina-se a maximizar o aproveitamento e valorizar a matéria-prima. Este processo pode ser dividido em cinco ramos de atividade principais: Produção, Preparação, Transformação, Granulação e Aglomeração [5]. Na **figura 2.1**, pode observar-se o esquema do processo industrial da produção e transformação da cortiça.



**Figura 2.1:** Diagrama das principais etapas do processo produtivo da cortiça [5].

O descortiçamento (extração da cortiça) é uma operação realizada entre dois descortiçamentos consecutivos com uma periodicidade mínima legal de 9 anos. Deve ser realizado entre Maio e Agosto, durante a época de crescimento vegetativo da árvore [6].

Após a tiragem da cortiça, inicia-se o estágio de repouso ou estabilização, as pranchas de cortiça são empilhadas e armazenadas no campo ou parque da fábrica, até se iniciar o seu processamento [6].

De seguida, é efetuada o processo de cozedura da cortiça através da imersão das pranchas em água a ferver durante uma hora. Com esta operação são extraídas as substâncias hidro-solúveis, a densidade das pranchas diminui e as paredes celulares tornam-se mais macias, facilitando um melhor processamento das pranchas [7]. Durante duas a três semanas, decorre a estabilização da cortiça, em local arejado e limpo. A estabilização tem como objetivo, aplanar as pranchas e permitir o seu repouso, para que desta forma a cortiça obtenha a consistência e atinja o teor de humidade ideal para o seu processamento que é cerca de 14 por cento. As pranchas são separadas por classes de qualidade com base na espessura, porosidade e aspeto e selecionadas [8].

Na fase de transformação o objetivo é produzir por simples corte de prancha, uma variada gama de produtos de cortiça natural, desde as rolhas, a discos, a papel de cortiça e artesanato. [9].

O processo de transformação da cortiça envolve o uso de grandes quantidades de água e conseqüentemente uma elevada produção de águas residuais. O volume de água utilizado no cozimento da cortiça pode variar de indústria para indústria; contudo, a reutilização da água de cozimento da cortiça para a produção de rolhas deve ser limitada, com o objetivo de se assegurar a ausência de contaminantes orgânicos nas rolhas (nomeadamente cloroanisóis e clorofenóis), potencialmente responsáveis pela deterioração dos vinhos durante o armazenamento [9]. De acordo com a literatura, a quantidade de água consumida no cozimento de uma tonelada de cortiça é cerca de 400 litros. De modo a garantir a qualidade das rolhas as indústrias limitaram o número de ciclos de reutilização da água quente. O impacto ambiental desta atividade é agravado pelo facto do tratamento deste efluente ser difícil de obter através dos processos convencionais de depuração, nomeadamente os baseados no tratamento biológico, devido à elevada carga orgânica com carácter recalcitrante e tóxico [4,9].

## 2.2 Biodegradabilidade

A medição da biodegradabilidade dos compostos químicos pretende avaliar a sua suscetibilidade para serem degradados pelos microrganismos presentes nos meios recetores naturais, permitindo a reincorporação dos elementos constituintes, C (carbono), N (azoto), P (fósforo), etc. nos respetivos ciclos. Esta análise é frequentemente concretizada em águas residuais para estabelecer a fração dos poluentes suscetíveis de serem eliminados através de processos biológicos de tratamento, e assim antecipar a respetiva viabilidade [10].

A determinação da biodegradabilidade pode ser realizada em condições aeróbias ou anaeróbias. O sistema aeróbio baseia-se no consumo de oxigénio, livre ou dissolvido, por microrganismos (aeróbios) na conversão de poluentes orgânicos em biomassa e CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), enquanto o sistema anaeróbio avalia a conversão da matéria orgânica em biogás (metano e dióxido de carbono). Se por um lado, os processos aeróbios são vulgarmente usados no tratamento de efluentes orgânicos, por outro, nos anaeróbios tem-se alcançado progressos ao nível da valorização do metano em paralelo com controlo de poluição [11].

Os ensaios de biodegradabilidade são ferramentas essenciais para a avaliação do impacte ambiental dos compostos químicos orgânicos e/ou dos efluentes. A determinação da carência bioquímica de oxigénio (CBO) corresponde ao teor em matéria orgânica biodegradável que uma determinada água ou água residual apresenta. Por outras palavras, representa a quantidade de oxigénio necessária para que os microrganismos oxidem a matéria orgânica, biologicamente degradável, existente numa amostra de água. A avaliação da biodegradabilidade pode ser concretizada através de dois índices, correspondendo à razão entre o oxigénio consumido por microrganismos aeróbios após 5 ou 20 dias de incubação, relativamente ao valor obtido para a

mesma amostra através da oxidação química, ou seja, da CQO; assim, obtêm-se, respetivamente, as razões  $CBO_5/CQO$  e  $CBO_{20}/CQO$ . A CBO tem a vantagem de ser um parâmetro biológico direto da degradação aeróbia, que indica a eliminação de uma substância orgânica da água, e permite conclusões indiretas sobre a biodegradação [12]

O desenvolvimento de testes respirométricos permite simulações de processos de biodegradação aeróbia natural em condições otimizadas e controladas, ou seja, é a medição e interpretação da taxa na qual um sistema biológico consome oxigénio em condições experimentais bem definidas. A toxicidade dos compostos presentes nos efluentes pode causar um decréscimo no consumo de oxigénio, devido à inibição da respiração celular. O oxigénio é consumido, pois os microrganismos contidos na água residual ou materiais sólidos consomem oxigénio durante a sua própria sobrevivência (respiração endógena) e para a oxidação de materiais biodegradáveis (respiração exógena) [13,14].

A monitorização da CBO pode ser realizada por meio de sistemas respirométricos (Oxitop®, Sapromat®, Sistema Hatch, entre outros), que medem a produção de  $CO_2$  [15]. Os sistemas mais comuns são o OxiTop e o Sapromat. Neste estudo o sistema respirométrico utilizado foi o Oxitop, a figura 2.2 ilustra a representação esquemática deste sistema. Uma revisão de possibilidades de sistemas respirométricos pode ser consultado em estudo de outros autores [16].

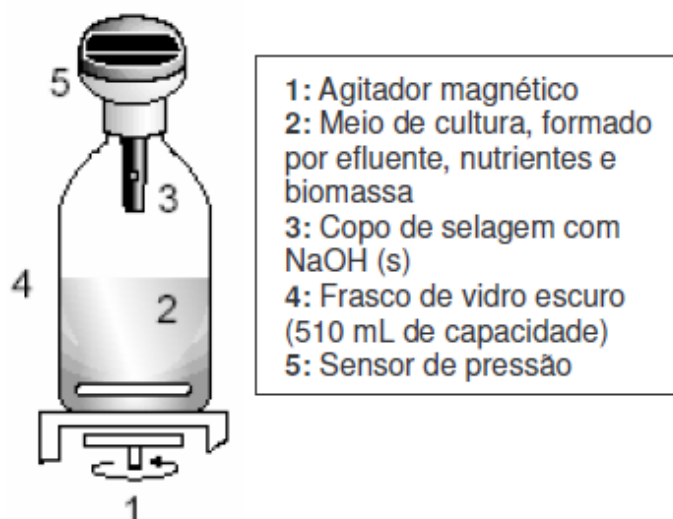


Figura 2.2: Representação esquemática do sistema respirométrico OxiTop [17].

A determinação da  $CBO_5$  e, menos frequentemente após 20 dias, permite a definição de 2 índices de biodegradabilidade  $IB_5$  e  $IB_{20}$  correspondendo às razões  $CBO_5/CQO$  e  $CBO_{20}/CQO$ ; os quais serão utilizados no presente trabalho.

## 2.3 Efluente do cozimento da cortiça: caracterização e depuração

O efluente resultante da cozedura da cortiça apresenta uma elevada carga orgânica, com elevada concentração de compostos biorecalcitrantes, como polifenóis e taninos [19]. O seu encaminhamento para o meio recetor sem tratamento prévio torna-se problemático devido à grande variedade de compostos orgânicos e fenólicos dissolvidos, à sua coloração escura e intensa, baixo pH, elevada toxicidade, baixa biodegradabilidade e elevada temperatura [20] A redução da carga orgânica surge como uma tarefa essencial mas árdua, devido á toxicidade do efluente e à baixa razão CBO<sub>5</sub>/CQO que é cerca de 0,2 [21].

Na tabela 2.1 são apresentados os valores dos principais parâmetros do efluente resultante do processamento da cortiça e respetiva comparação com os valores máximos admissíveis para descarga nos meios recetores naturais.

**Tabela 2.1:** Caraterização do efluente de cozimento da cortiça comparada com os valores legais permitidos para descarga em cursos naturais de água [20,21].

Parâmetro (unidades)	Valor médio ou Intervalo de Variação	Valor máximo legalmente admitido <sup>1</sup>
CQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	4500 - 5500	150
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1100 - 1800	40
pH	4,7 - 4,7	6,0 - 9,0
Biodegradabilidade (CBO/CQO)	0,15 - 0,21	0,22
Fenóis (mg fenol L <sup>-1</sup> )	0,6	0,5
Polifenóis (mg ácido tânico L <sup>-1</sup> )	600 - 900	Não aplicável
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> L <sup>-1</sup> )	151	2000
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	13,0	50

<sup>1)</sup> Decreto de lei nº.236/98, de 1 de Agosto

As caraterísticas do efluente do cozimento da cortiça, nomeadamente a cor intensa, reduzida biodegradabilidade e elevada toxicidade, determinam que ainda não existam estratégias para a depuração e redução do consumo de água e o recurso aos tratamentos biológicos convencionais encontra-se restringido [19,22]. Devido à dificuldade de aplicação deste tipo de tratamento, o destino dado a este efluente, foi durante muito tempo a descarga direta para o meio hídrico, infringindo assim os limites legais de emissão de efluentes residuais (Decreto de lei nº.236/98, de 1 de Agosto).

### 2.3.1 Tratamentos Biológicos

São processos de tratamento nos quais organismos vivos, geralmente microrganismos, nomeadamente bactérias, fungos plantas, algas ou enzimas, são utilizados tecnologicamente para o tratamento de ambientes contaminados, tais como águas superficiais, subterrâneas e solos bem como resíduos e efluentes industriais [29]. A biorremediação é um dos processos biotecnológicos naturais que dependem das bactérias, fungos e plantas para degradar, transformar ou eliminar os compostos orgânicos poluentes transformando-os em compostos de baixa toxicidade [30].

As moléculas orgânicas de difícil degradação denominadas recalcitrantes podem ser de origem natural, sintetizadas pelo metabolismo biológico, ou sintéticas produzidas por tecnologias industriais modernas e estranhas ao ambiente natural denominadas xenobióticas. Estas moléculas compreendem vários tipos de compostos aplicados na indústria corticeira [30].

O processo metabólico mais apto em biodegradar moléculas xenobióticas no processo de Biorremediação é o microbiano, uma vez que os microrganismos têm a capacidade de reciclar a maior parte das moléculas da biosfera, participando dos principais ciclos biogeoquímicos e representando, portanto, o suporte de manutenção da vida na Terra [31].

Esta tecnologia tem sido utilizada no tratamento de efluentes industriais, como indústrias têxteis com remoções da matéria orgânica acima dos 98% [32]. Contudo, e apesar da sua baixa biodegradabilidade, também tem sido estudada no tratamento de águas residuais da indústria corticeira, existem estudos de destoxificação/degradação através de microrganismos apresentando uma redução da carga orgânica entre 50 e 70% [33].

O processo de descontaminação através da Biorremediação compreende vantagens em relação aos tratamentos físico-químicos. Trata-se de um processo eficiente ao lidar com áreas contaminadas de moléculas orgânicas de difícil degradação e metais pesados, na qual pode ser aplicado *in situ*. Outra grande vantagem corresponde à capacidade extensiva de degradação de compostos sintéticos por parte dos microrganismos, o que permite a aplicação desta técnica em locais contaminados por vários poluentes. É capaz de tratar contaminantes diluídos, requer investimentos baixos, tem uma ação moderadamente rápida e pode ser aplicada em simultâneo com outros tratamentos físicos e químicos [34]. Este processo também evita a transferência de contaminantes de um meio para outro, por exemplo, da terra para a água ou o ar, pode ocorrer a destruição completa dos compostos poluentes [35].

Como principais desvantagens deste método de tratamento considera-se o facto de nem todas as moléculas serem biodegradadas, ou seja, o leque de contaminantes que poderão ser efetivamente biodegradados é limitado, o próprio metabolismo de certos microrganismos poder levar à produção de compostos tóxicos, o tempo de tratamento é normalmente mais alargado do que outras opções alternativas de tratamento, requer acompanhamento e o processo é

sensível ao nível de toxicidade e das condições ambientais no solo, ou seja, as condições devem ser favoráveis à atividade microbiana (temperatura, pH, etc.) [34]

A Fitorremediação é uma técnica da Biorremediação que utiliza plantas em associação com microrganismos na remoção de contaminantes do solo e da água.

### 2.3.2 Tratamentos Físico-Químicos

Tendo em conta as limitações dos tratamentos biológicos, os tratamentos físico-químicos, surgem como opções viáveis para a resolução deste problema, revelando-se bastante eficazes no aumento da taxa de biodegradabilidade e redução da toxicidade dos compostos presentes nos efluentes industriais [23].

Na tabela 2.2, encontram-se resumidos os tratamentos físico-químicos que já foram testados no tratamento de águas residuais da indústria corticeira como opção de tratamento ou pré-tratamento adequados e os resultados mais relevantes obtidos no tratamento do efluente da operação de cozimento da cortiça.

A coagulação/Floculação consiste na remoção prévia da matéria orgânica não biodegradável para poder ser aplicado um tratamento biológico [23].

Os processos por membranas atualmente possuem uma importância de destaque na recuperação de efluentes municipais e industriais, atendendo particularmente ao seu baixo custo e ao seu baixo impacto ambiental. Este processo depende do Coeficiente de Exclusão Molecular (CEM) da membrana utilizada, permite a remoção de compostos orgânicos de diferentes tamanhos moleculares e poderá ser através da microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e ainda osmose inversa [24].

A redução da carga orgânica através de um processo biológico é uma tarefa difícil, devido à toxicidade do efluente e seu baixo CBO<sub>5</sub>/CQO, que é cerca de 0,2. Uma possível estratégia de contornar esta situação, é a utilização de oxidação química ozono, peróxido de hidrogénio, reagente de Fenton, etc.) como um passo de pré-tratamento a fim de melhorar a biodegradabilidade de efluentes, surgem como opções viáveis para obter a remoção da carga orgânica e da cor e de complementarem o aumento da biodegradabilidade e reduzir a toxicidade [21].

Os processos de ozonização têm demonstrado eficácia na purificação de certos efluentes industriais. Têm a vantagem de formar substâncias de baixo peso molecular, que são mais facilmente biodegradáveis que permitam a conclusão da depuração por tratamento biológico, cuja operação é economicamente mais vantajosa. A adição de radiação UV ou peróxido de hidrogénio resulta num dos processos de oxidação avançada (POA) [25].

Foi também estudado, o processo de oxidação das águas resultantes do cozimento da cortiça através da foto oxidação, utilizando lâmpadas UV-Vis como fonte de radiação [26].

A aplicação de Processos de Oxidação Avançados (POAs) ao tratamento de efluentes da indústria corticeira, nomeadamente os processos fotoquímicos solares, apresenta-se como uma solução interessante para a degradação ou mineralização do conteúdo em compostos recalcitrantes neles existentes. Devido à elevada disponibilidade desta fonte de radiação torna-se extremamente atrativa a possibilidade de aplicação de POAs com base em radiação solar para o tratamento de efluentes com poluentes recalcitrantes em Portugal. Assim, têm sido desenvolvidos equipamentos adequados e os processos fotocatalíticos têm sido otimizados O processo foto-Fenton consiste num melhoramento do método de oxidação por reagente de Fenton utilizando radiação na gama do UV Visível (com comprimento de onda inferior a 580 nm) [19].

Tabela 2.2: Métodos aplicados na depuração do efluente do cozimento da cortiça.

<b>Método [Referências]</b>	<b>Princípio e Requisitos</b>	<b>Resultados</b>
Coagulação/Floculação [23]	1000 ppm of FeCl <sub>3</sub> : agente floculante Ca (OH) <sub>2</sub> :base precipitante	Redução CQO: 45% Redução FT: 71% Redução de compostos aromáticos: até 58%
Tecnologia de Membranas [24 e 27]	MF: com porosidade de 0,65 e 0,1 µm UF: com CEM entre 3 a 100 KDa NF: com CEM entre 150 a 300 Osmose inversa: com CEM abaixo de 1 KDa	Depende da taxa de fluxo de alimentação, pressão transmembranar, temperatura e tipo de membrana, mas em todos os casos a sequência foi: ácido elágico e cor > taninos > CQO
Oxidação Química por Reagente de Fenton [21]	FE <sup>2++</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:5); pH=3,2 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10,6g/L	Redução COT: 66,4% Redução de CQO: 87,3% Redução de CBO <sub>5</sub> : 72% Aumento de CBO <sub>5</sub> /CQO de 0,27 para 0,63
Oxidação Química por Ozonização [25]	Tempo de retenção hidráulico= 3h Pressão parcial do ozono=3KPa Razão estequiométrica: 0,56g de compostos orgânicos degradados por 1g de ozono consumido	Redução CQO: 12%-54% Redução de FT: 65%-81% Aumento de CBO <sub>5</sub> /CQO de 0,6 a valores finais entre 0,68 e 0,93

**Tabela 2.2:** Métodos aplicados na depuração do efluente do cozimento da cortiça (continuação).

Método [Referências]	Princípio e Requisitos	Resultados
Foto Oxidação [26]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV visível: t=4h; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,59 M; pH=10; T=35°C	Redução COT: 39%
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV: t=10min; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,31 M; pH=3,2; T=30°C; Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0,12 mol	66% de mineralização
	TiO <sub>2</sub> /UV visível TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV visível: [TiO <sub>2</sub> ]=1g/L	Redução COT: 46%
Processos de Oxidação Avançados (POA) - Foto- Fenton [19]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV visível [Fe <sup>2+</sup> ]=20 a 80mg/L	Mineralização de 83% a 91%

Além dos métodos já anteriormente mencionados, também já foram testados alguns métodos combinados, isto é, integração de várias metodologias. Na tabela 2.3 são indicados alguns exemplos de tratamentos integrados, descritos na literatura.

**Tabela 2.3:** Métodos combinados aplicados na depuração do efluente do cozimento da cortiça.

Método [Referências]	Princípio	Resultados
Coagulação/Floculação com Fenton [23]	1000 ppm of FeCl <sub>3</sub> - agente floculante e  Ca (OH) <sub>2</sub> - base precipitante + 0,5 mol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Redução CQO: 74%  Redução FT: 99%  Redução de compostos aromáticos: até 98%
Processos Combinados Oxidação/Peróxido de Hidrogénio [28]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Redução CQO: acima de 90%
Processos Combinados Oxidação/UV [28]	O <sub>3</sub> /UV	Redução de compostos orgânicos: de 20% a 75%

Alguns estudos concluíram que o desempenho da ultrafiltração de águas residuais resultantes do processamento de cortiça é altamente influenciada pela concentração, polarização e adsorção

de compostos incrustantes, nomeadamente compostos fenólicos e compostos tânicos, para a membrana. Uma vantagem deste tratamento proposto por estes autores é um processo de floculação /coagulação/ ultrafiltração integrada [23].

## 2.4 Leitos de Macrófitas

Indicada como solução sustentável para o tratamento biológico de efluentes, a tecnologia dos leitos de macrófitas (também designadas por “zonas húmidas construídas”), tem vindo a ganhar relevância. Este sistema de tratamento de águas residuais combina processos físicos, químicos e biológicos [36].

As zonas húmidas correspondem a áreas alagadas ou saturadas por águas superficiais ou subterrâneas, tempo suficiente para manter as condições saturadas. As zonas húmidas naturais apresentam condições propícias ao crescimento de microrganismos que, pelas suas características, são capazes de utilizar os constituintes da água poluída para o seu crescimento e reprodução. Assim, os leitos de macrófitas de origem natural, ou seja, as zonas húmidas colonizadas por macrófitas aquáticas são áreas cujo solo está saturado, permanentemente ou conforme a estação do ano. Estas áreas podem estar parcialmente ou totalmente cobertas com camadas superficiais de águas. Podem ser dissociadas em zonas húmidas naturais ou zonas húmidas artificiais, conforme se trate de zonas que existem naturalmente no ecossistema ou zonas construídas [37].

Os leitos de macrófitas são normalmente utilizados como tratamento secundário, para complementar o tratamento primário, mas também podem ser utilizados para tratamento terciário. Geralmente, os sistemas de tratamento de águas residuais utilizando leitos de macrófitas são compostos por dispositivos para tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário. O dispositivo de tratamento preliminar é geralmente composto por uma grelha para remover os sólidos suspensos de maior dimensão. O tratamento primário é assegurado por um dispositivo de decantação e de flotação reduzir a concentração de alguns poluentes e contaminantes mas também evita a colmatação sub-superficial do leito. O tratamento secundário é assegurado por um ou mais leitos de macrófitas constituídos pelo material de enchimento, natural ou artificial, que para além do seu papel como filtro serve também de suporte às plantas e aos microrganismos, alguns deles responsáveis pelo processo de biodegradação da matéria orgânica [38].

As principais vantagens e desvantagens inerentes a este tipo de sistemas quando comparadas com os sistemas de tratamento convencionais podem observar-se na tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Principais vantagens e desvantagens da tecnologia do leito de macrófitas [39].

Vantagens	Desvantagens
Minimiza a necessidade de equipamentos mecânicos, elétricos	Exigência de uma dimensão de área razoável para a implantação dos leitos
Custo de construção reduzido	Necessidade de um período de 2 a 3 anos para a obtenção das condições operacionais ótimas
Possibilidade de manutenção por pessoal não qualificado, pois manutenção simples	Apresenta eficiências sazonais, influenciadas pelas épocas vegetativa e não vegetativa
Dispensa a adição de químicos	Exigência de uma quantidade mínima de água para permitir a sobrevivência do ecossistema
Eficiências elevadas de remoção de matéria orgânica, matéria sólida, nutrientes (azoto e fósforo) e metais pesados	
Integração paisagística perfeita, proporcionando espaços verdes e fornecendo habitats para a vida selvagem	
Sistemas de construção simples, sem inconvenientes ambientais	

Desta forma é possível afirmar que estes sistemas representam uma tecnologia emergente, de baixos custos energéticos, eficiente e estética, suscetível de se revelar como uma boa alternativa aos sistemas convencionais no tratamento de águas residuais ou podem também ser usados como aperfeiçoamento do efluente tratado em estações de tratamento clássicas.

Os primeiros estudos foram realizados há mais de 100 anos, quando as zonas húmidas naturais começaram a ser utilizadas como descarga de efluentes nos Estados Unidos da América, e a experiência demonstrou uma depuração elevada desses efluentes [38]. Desde então houve uma evolução, desde as utilizações mais convencionais (efluentes mais simples) para utilizações com efluentes industriais (tabela 2.5).

Tabela 2.5: Resumo da evolução de zonas húmidas construídas [38, 40].

Década	Evolução
Anos 50	Na Alemanha, Kaethe Seidel, demonstrou eficiência na remoção de compostos fenólicos e derivados tóxicos, através da utilização de determinadas plantas para tratamento de vários tipos de águas residuais, provenientes de efluentes de leitarias ou de criação de gado.
Anos 60	Seidel desenvolveu um método em que usava areia ou gravilha como substrato construindo um sistema de encostas de declive suave onde eram plantadas macrófitas e incluindo mais tarde, um sistema de filtração vertical de lamas primárias.
	Roland Kirkutch desenvolveu o método da zona radicular baseado em escoamento horizontal e substrato arenoso.
Anos 70	Surgiram as primeiras aplicações em larga escala de zonas húmidas construídas
Anos 80	Disseminação desta tecnologia pela Europa, com o primeiro sistema a ser construído em Inglaterra.
Anos 90	Implementação destes sistemas em Portugal.

A evolução do tipo de sistema das zonas húmidas construídas deu-se de forma distinta nos Estados Unidos da América e na Europa. Nos Estados Unidos predominam as zonas húmidas construídas de escoamento livre, que consistem essencialmente em lagoas com leitos de macrófitas por onde passam os efluentes, na Europa predomina a utilização de zonas húmidas construídas de escoamento sub-superficial, onde as lagoas estão preenchidas por um substrato através do qual se dá o escoamento [38,40].

A principal aplicação dos leitos de macrófitas foi inicialmente, no tratamento de águas residuais municipais, no entanto, também têm sido aplicadas no tratamento de outros tipos de águas residuais como indústrias variadas, aterros sanitários, águas pluviais, industriais e agrícolas. [44].

Na tabela 2.6 apresentam-se alguns exemplos da aplicação destes sistemas nos diferentes tipos de efluentes, para as quais têm sido desenvolvidos estudos e aplicações relativamente à remoção de alguns compostos.

Tabela 2.6: Exemplos e resultados da aplicação de leitos de macrófitas em efluentes industriais.

Origem do Efluente [Referências]	Condições da operação	Resultados obtidos
Lagares de azeite [45]	Sistema de Escoamento subsuperficial vertical. Material Enchimento: cascalho, areia Vegetação: <i>Typha latifolia</i> e <i>Cyperus alternatifolius</i>	Remoções com <i>Typha latifolia</i> : 73,46% CQO; 49,06% Azoto, 95,43% Fósforo. Remoções com <i>Cyperus alternatifolius</i> : 73,91% CQO; 37,32% Azoto, 95,93% Fósforo.

**Tabela 2.6:** Exemplos e resultados da aplicação de leitos de macrófitas em efluentes industriais (continuação).

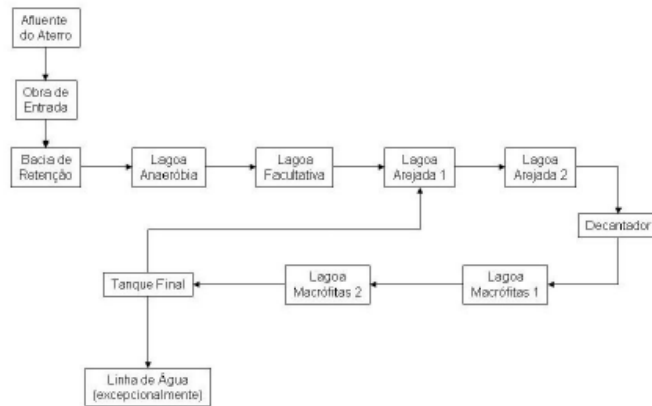
<b>Origem do Efluente [Referências]</b>	<b>Condições da operação</b>	<b>Resultados obtidos</b>
Indústria de curtumes [46]	Sistema de Escoamento subsuperficial horizontal. Vegetação: <i>Canna indica</i> , <i>Typha latifolia</i> , <i>Phragmites australis</i> , <i>Stenotaphrum secundatum</i> e <i>Iris pseudacorus</i>	CQO: Redução em 41-73% para uma carga orgânica de entrada entre 332 e 1602 Kg $ha^{-1}$ CBO <sub>5</sub> : Redução em 41-58% para uma carga de 218 e 718 Kg $ha^{-1}$ A <i>Phragmites</i> e a <i>Typha</i> foram as únicas plantas que alcançaram resultados favoráveis
Indústria Vinícola [47]	Sistema de Escoamento subsuperficial horizontal. Vegetação: <i>Typha domingensis</i> e <i>Zantedeschia aethiopoca</i>	CBO <sub>5</sub> : Remoção significativa Azoto: Remoção em 90,28% Fósforo: Remoção em 67,55% SST: Remoção 16,53% Turbidez: Remoção 92,24
Indústria Têxtil [48]	Sistema de Escoamento superficial. Efluente e Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) a diferentes concentrações e arejamento suplementar	Com o aumento da concentração do corante (AO7) de 50 para 100 mg/Lo desempenho na biodegradação da matéria orgânica, processos de nitrificação e desnitrificação e remoção de cor foram afetados. A remoção de amoníaco e de nitrato com a alteração do TRH de 3 para 6 dias não foi significativa. Mas aumento da remoção de amoníaco no reator não arejado.

## 2.5 Processos de integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias

Têm vindo a ser desenvolvidos processos de integração de sistemas de lagoas de macrófitas com outras tecnologias. O aterro da Amcal (Associação de Municípios do Alentejo Central) dispõe de uma ETAL (Estação de Tratamento de Águas Lixiviantes) para o tratamento dos lixiviados produzidos das águas residuais provenientes das suas instalações sanitárias. O processo de tratamento dos lixiviados, na qual contempla a incorporação da utilização de leitos de macrófitas com outros tratamentos pode ser visualizado na figura 2.3 [49].

▪ Sistema de Tratamento dos Lixiviados:

*Linha de Tratamento Implantada:*



*Destino final do  
lixiviado tratado:*

- Linha de água:  
Afluente à Ribeira de  
Odivelas

Figura 2.3: Caracterização geral da ETAL de Amcal

Na tabela 2.7 podem observar-se os resultados obtidos com este sistema específico de tratamento de efluentes [49].

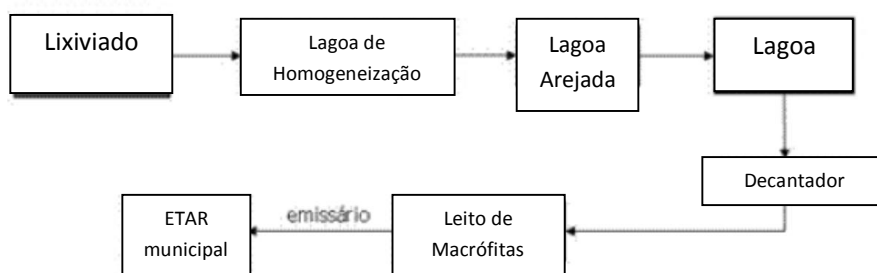
Tabela 2.7: Resultados da integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias.

Efluente inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Efluente final (mg L <sup>-1</sup> )	Eficiência de tratamento (%)
CBO <sub>5</sub> : 433	CBO <sub>5</sub> : 98	CBO <sub>5</sub> : 61,1
CQO: 1,974	CQO: 606	CQO: 49,3
SST: 70	SST: 90	SST: Sem resultados
N <sub>Total</sub> : 895	N <sub>Total</sub> : 177	N <sub>Total</sub> : 17,4

Outro exemplo para tratamento de águas lixiviadas é o Sistema Multinacional de Triagem, Recolha Seletiva, Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da Alta Estremadura da empresa VALORLIS (figura 2.4...) [49].

▪ Sistema de Tratamento dos Lixiviados:

Linha de Tratamento Implantada:



Destino final do lixiviado tratado:

- Descarga em colector (Simlis) posterior tratamento final na ETAR de Ponte das Mestras

Figura 2.4: Caracterização geral da ETAL de VALORLIS.

Na tabela 2.8 podem observar-se os resultados obtidos com este sistema específico de tratamento de efluentes [49].

Tabela 2.8: Resultados da integração de leitos de macrófitas com outras tecnologias.

Efluente inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Efluente final (mg L <sup>-1</sup> )	Eficiência de tratamento (%)
CBO <sub>5</sub> : 5191	CBO <sub>5</sub> : 4003	CBO <sub>5</sub> : 10,3
CQO: 9354	CQO: 6832	CQO: 26,6
SST: 443	SST: 906	SST: Sem resultados
N <sub>Total</sub> : Sem dados	N <sub>Total</sub> : Sem dados	N <sub>Total</sub> : Sem dados

De acordo com os estudos realizados nesta ETAL os problemas mais frequentes da integração dos leitos de macrófitas dizem respeito aos problemas de dimensionamento e não propriamente aos problemas de operação, no entanto através da otimização da operação este problema tem sido ultrapassado.

Entre os POA's (Processos Oxidativos Avançados), a fotocatalise é o processo mais utilizado para tratamento de efluentes domésticos, principalmente a relação UV/TiO<sub>2</sub> (radiação ultravioleta/dióxido de titânio). O exemplo a apresentar resulta da avaliação da combinação da radiação ultravioleta (UV), ozonização (O<sub>3</sub>) e o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), conhecido como fotoozonização catalítica (UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) com fitorremediação. Os resultados obtidos mostraram eficiências de remoção adequadas em torno dos 70 a 85% de CQO e 89 a 90% de CBO<sub>5</sub>. Em relação ao NH<sub>3</sub> as eficiências de remoção situam-se ente os 15 e os 29% e de 28,6 a 51,6% para PTotal [50].

## 2.6 Constituintes do sistema

O bom desempenho do sistema de zonas húmidas construídas depende das funções ecológicas similares dos sistemas de zonas húmidas naturais, que são grandemente baseados nas interações entre as comunidades vegetais. A água, o meio de enchimento, as plantas macrófitas aquáticas e a flora microbiana, são constituintes relevantes deste tipo de sistema. Estes tipos de sistemas são projetados de acordo com as características e volume dos efluentes a depurar e do local de construção quer pelas condições climáticas da zona (temperatura, precipitação média e evapotranspiração) quer pelas características geológicas e topográficas do terreno (locais planos ou com pequeno declive, de modo a favorecer o escoamento gravítico) [37].

De acordo com o tipo de meio de enchimento geralmente é utilizado brita, areia ou areão grosso, argila expandida (LECA®), rochas, material sintético e ainda granulados de cortiça [41]. Estes elementos atuam como suporte físico para as plantas, aumentam a superfície de contato, servem de suporte para a adesão de microrganismos e removem compostos orgânicos e inorgânicos por processos físicos e químicos [35].

Perante um meio de enchimento saturado, existe alteração das suas propriedades físico-químicas. Os espaços porosos preenchidos pelos gases atmosféricos são substituídos pela água, o que incrementa o consumo do oxigénio disponível pelos microrganismos aeróbios. Dado que este consumo ocorre mais rapidamente do que a reposição efetuada por difusão a partir da atmosfera, o meio torna-se anóxico. Este ambiente redutor é importante na remoção de poluentes como azoto e metais [42].

As plantas macrófitas são plantas hidrófitas por estarem fisiologicamente ligadas à água, por existirem em ambientes húmidos ou encharcados. Estas são as plantas que melhor caracterizam os locais pantanosos e as galerias ripícolas por estarem adaptadas a ambientes alagados, fornecendo alimento e abrigo, para os peixes e mamíferos aquáticos, principalmente [41].

As espécies botânicas utilizadas nos leitos de macrófitas podem ser classificadas de acordo com a disposição das estruturas supra-radulares relativamente à água. A figura 2.5 apresenta a classificação das diversas espécies de macrófitas.

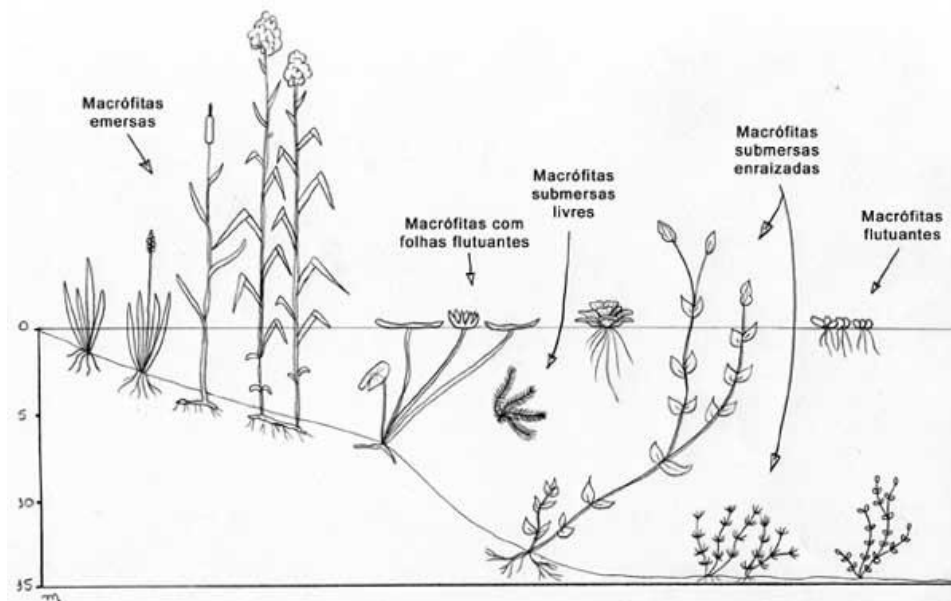


Figura 2.5: Classificação de macrófitas em 5 grupos ecológicos [43].

Estas espécies são classificadas em função do tipo de plantas existente no leito, designadamente: emergentes (plantas enraizadas no solo, mas com o caule e folhas fora de água), flutuantes (plantas enraizadas no solo ou não, com as suas folhas à superfície da água) e submersas (plantas que enraízam no solo ou não e que têm os órgãos vegetativos imersas na água) [43].

As plantas desempenham um papel eficaz no tratamento das águas residuais, pois permitem criar em torno das suas raízes e rizomas um meio rico em oxigénio, onde se geram condições de oxidação que estimulam a decomposição aeróbia da matéria orgânica e o crescimento das bactérias nitrificantes bem como o desenvolvimento e aderência de biofilme, impedindo a colmatação do solo [37].

As macrófitas utilizadas no tratamento de águas residuais podem ser de várias espécies, dependendo do tipo de sistema e escoamento a utilizar. É mais frequente a utilização de macrófitas emergentes como as espadanas (*Typha latifolia*), o junco (*Scirpus lacustris*) e os caniços (*Phragmites australis*), sendo esta última espécie a mais usada no nosso país pelos resultados que apresentam na adaptação ao clima, do desenvolvimento de rizomas menos volumosos e da facilidade de manutenção. Os géneros *Nymphaea*, *Nuphar*, *Potamogeton* e *Hydericotyle* também normalmente estão associados às macrófitas emergentes. Por sua vez, as macrófitas flutuantes estão geralmente associadas aos géneros *Lemna*, *Spirodela*, *Eichornia* ou *Pistia*. [41,42,51]

## 2.7 Tipos de sistema

A classificação dos leitos de macrófitas podem ser organizados com base no tipo de vegetação implantada, bem como no regime de escoamento da água. Vários tipos de leitos de macrófitas podem ser associados entre eles, originando possibilidades que permitam explorar as vantagens dos diferentes sistemas. O tratamento de efluentes através desta tecnologia é geralmente classificado em dois grandes grupos, conforme o processo de escoamento: fluxo superficial ou de fluxo sub-superficial (figura 2.6). Os leitos de fluxo sub-superficial podem ainda ser classificados de acordo com a direção do escoamento, os leitos podem apresentar fluxo horizontal, fluxo vertical ou híbridos (combinação de ambos) [44].

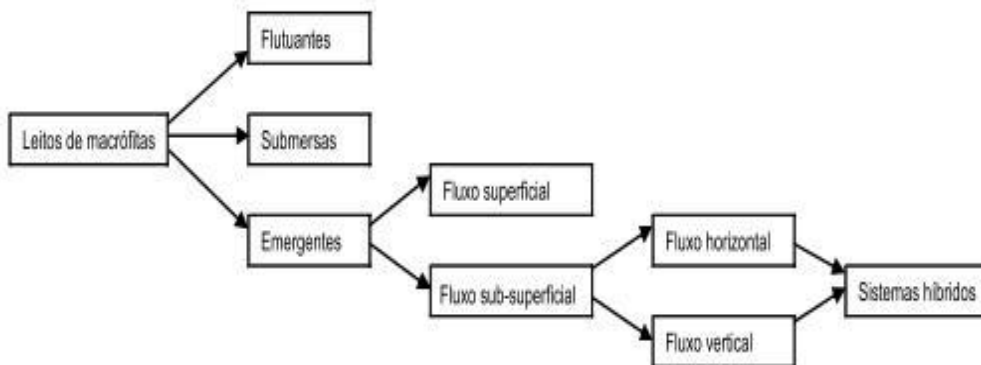


Figura 2.6: Classificação dos leitos de macrófitas.

### 2.7.1 Escoamento superficial

Os sistemas com escoamento superficial (LM-ES) (figura 2.7) apresentam uma superfície aquosa acima do solo ou outro meio de enchimento e permitem boas condições para a formação de biofilmes. Os LM-ES parecem-se muito com pântanos naturais e podem fornecer habitat a animais selvagens também têm benefícios estéticos bem como o tratamento da água. Nos LM-ES a camada mais próxima à superfície encontra-se num ambiente aeróbico, enquanto nas águas mais profundas são geralmente anaeróbios.

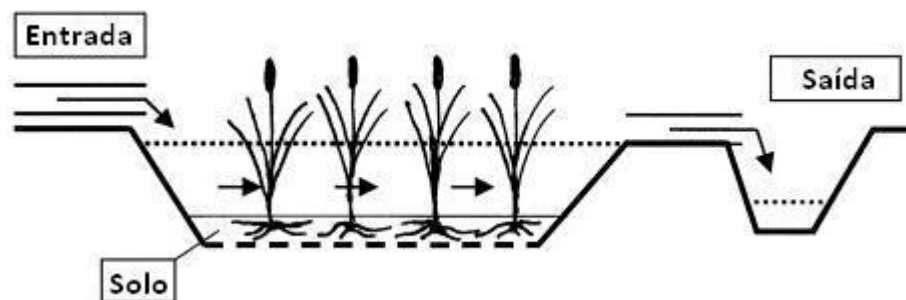


Figura 2.7: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento superficial [41].

Os LM-ES são mais indicados para climas quentes, já que a taxa de degradação biológica diminui com a diminuição da temperatura da água. Por outro lado, em climas frios onde há formação de gelo, aquando da queda do gelo na camada da água, a transferência de oxigénio é reduzida, diminuindo ainda mais os processos de tratamento dependentes de oxigénio. A sua principal utilização é como tratamento secundário e terciário em águas residuais domésticas mas também águas residuais agrícolas e de indústrias como, da pasta e do papel e alimentar [37,42,44,52].

Os inconvenientes destes sistemas estão associados à proliferação de insetos e de odores desagradáveis, que se desenvolvem devido ao contato do efluente com a atmosfera por apresentar a superfície livre [42]. Em contrapartida a introdução de oxigénio é maior quando comparado com os sistemas sub-superficial em decorrência da exposição atmosférica dos que também favorece a exposição aos raios ultravioletas, o que incrementa a inativação de agentes patogénicos. Em relação à remoção de CQO, com esta configuração pode alcançar uma remoção de 90% para águas residuais domésticas num período de 7 dias e para a remoção do fósforo e do azoto estes requerem um tempo de retenção mais elevado [51].

### **2.7.2 Escoamento Sub-superficial**

No sistema de escoamento sub-superficial (LM-ESS) o nível do líquido mantém-se abaixo da superfície do leito. Este aspeto faz com que ocorram baixas taxas de transferência de oxigénio nos sistemas de leitos de macrófitas de escoamento sub-superficial, predominando deste modo os processos anaeróbios na degradação da matéria orgânica. Geralmente, compostos orgânicos estão presentes tanto na forma solúvel como em partículas de matéria orgânica, a remoção de sólidos suspensos e redução de carência bioquímica de oxigénio são processos interligados neste tipo de sistemas [37,44].

Os leitos de macrófitas com escoamento sub-superficial são geralmente classificados de acordo com a direção predominante do escoamento, vertical ou horizontal. No escoamento vertical (LM-ESSV) o afluente é distribuído pela superfície do leito num escoamento preferencialmente vertical, através do meio poroso. A base do leito, de geometria plana, dispõe de um sistema de drenagem, geralmente tubagens perfuradas, destinadas a recolher o efluente tratado e conduzi-lo para uma caixa de saída. Este tipo de escoamento também pode dividir-se de acordo com o seu sentido, deste modo existe o escoamento vertical descendente (figura 2.8), mais comum, e o escoamento vertical ascendente [52].

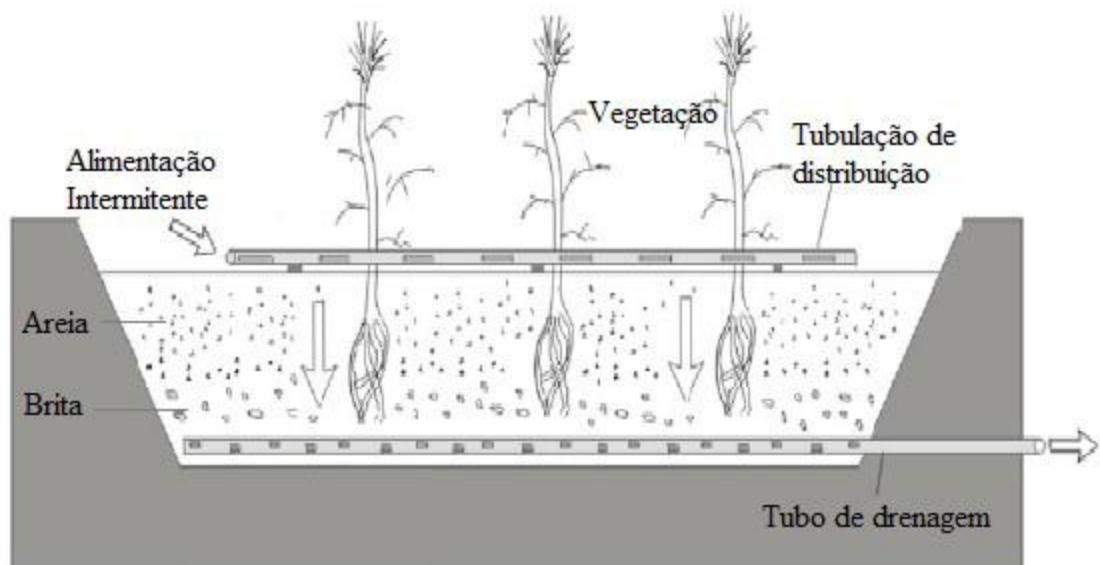


Figura 2.8: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento sub-superficial vertical descendente [53].

O sistemas de escoamento horizontal (LM-ESSH) é constituído por um leito artificial preenchido com solo natural ou sintético que suporta crescimento de algumas espécies de plantas e por onde circulam as águas residuais que têm de atravessar o leito para alcançar a saída com uma deslocação predominantemente horizontal, como se pode ver na figura 2.9 [51,38].

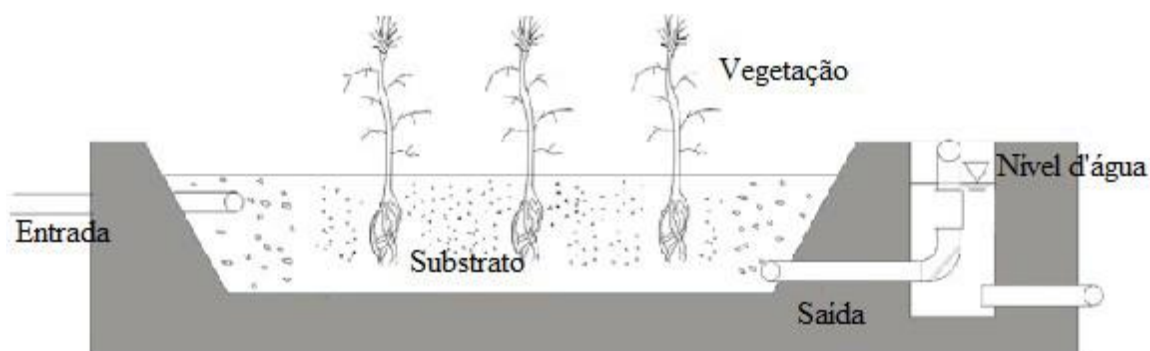


Figura 2.9: Esquema geral de um leito de macrófitas de escoamento sub-superficial horizontal [51].

O sistema LM-ESSH é o mais usual em Portugal e na maioria dos países europeu e mediterrâneos. As principais vantagens face aos sistemas de escoamento superficial são a sua maior tolerância ao frio, minimização de pragas e problemas de odor, em virtude da água residual ser mantida abaixo da superfície do leito e, possivelmente, maior potencial de assimilação por unidade de área de terra do que nos sistemas LM-ES. O próprio meio de enchimento proporciona uma maior superfície de contato favorecendo os mecanismos de adsorção, precipitação e degradação microbiana. As desvantagens dos sistemas LM-ESS

prendem-se com o fato de serem mais dispendiosos, quer na construção quer na manutenção e reparação, quando comparados com os LM-ES. Outro ponto negativo é a possível colmatação do sistema [42,44,52,53].

## 2.8 Processos físicos, químicos e biológicos

Os principais mecanismos de remoção de compostos poluentes em leitos de macrófitas englobam processos físicos, químicos e biológicos.

O objetivo principal de um sistema de tratamento biológico é a remoção da matéria orgânica quimicamente oxidável, quantificável pela carência química de oxigênio (CQO) e da matéria orgânica biodegradável, quantificável pela carência bioquímica de oxigênio (CBO), do fósforo (P) e do azoto (N), estes últimos grandes responsáveis pela eutrofização dos rios e albufeiras. O processo assenta essencialmente na digestão microbiana, aeróbia e/ou anaeróbia, de substâncias em interação com processos abióticos do solo, através de uma interação planta-solo-efluente, onde ocorrem diversos mecanismos e processos de natureza física, química e biológica, que incluem a sedimentação, filtração, precipitação, adsorção, decomposição microbiológica, nitrificação e desnitrificação [52,54].

A existência de zonas áreas aeróbias e anaeróbias, vai facilitar a ocorrência de fenómenos de nitrificação e desnitrificação, em simultâneo. Nas zonas anóxicas (sem oxigênio) que aparecem em espaços entre as raízes, ocorre a desnitrificação, que reduz os nitratos, azoto livre, através do desenvolvimento de bactérias desnitrificantes, sendo muito importante a escolha do tipo de escoamento a utilizar. São mais adequados para este fim os leitos de macrófitas emergentes de fluxo sub-superficial horizontal. A desnitrificação é um processo que pode ocorrer numa gama alargada de temperaturas, realizando-se durante todo o ano, mesmo em climas mais frios, mas é mais eficiente para valores de pH próximos da neutralidade, como a maioria dos processos microbianos. A capacidade de transporte do oxigênio difere de espécie para espécie, com consequentes diferenças de impacto na mobilização e solubilização de compostos, como o ferro, o manganês e o fósforo [53].

As macrófitas aquáticas preferenciais para este tipo de estudos são as *Phragmites australis* (caniços), na Europa, são as plantas de eleição. Os caniços são gramíneas com rizoma perene, encontrando-se nas margens dos cursos de água. O seu ciclo vegetativo inicia-se em meados de Fevereiro em regiões quentes e em meados de Abril e Maio no caso das regiões mais frias, altura em que se pode observar o desenvolvimento de rebentos. Entre Junho e Agosto as plantas atingem o pico de crescimento, podendo alcançar alturas superiores a 2 m. Os primeiros sinais de senescência surgem entre o final do mês de Agosto e início de Setembro, observando-se nos meses seguintes, a progressiva secagem da parte aérea, que assim permanecem até ao início do ciclo seguinte [53,55]. De acordo com alguns estudos as eficiências de remoção desta espécie podem ser superiores a 80% para CQO, a 90% para CBO5 e 50% para o Azoto Total [56].

A tabela 2.9 apresenta os mecanismos de remoção de poluentes em leitos de macrófitas [41].

Tabela 2.9: Os mecanismos de remoção de compostos poluentes em leitos de macrófitas.

Componentes das águas residuais	Mecanismo de remoção
Sólidos Totais	Sedimentação/filtração, decomposição, precipitação, oxidação pelos microrganismos, assimilação pelas plantas
CBO e CQO	Degradação microbiana (anaeróbia e aeróbia), sedimentação (acumulação de matéria orgânica na superfície do sedimento), filtração
Fósforo	Reações de adsorção a locais das plantas e microrganismos de complexos com a matéria orgânica, assimilação pelas plantas e microrganismos
Azoto	Assimilação pelas plantas, formação de amônia seguida de nitrificação e desnitrificação
Sulfato	Adsorção (troca catiónica), precipitação de sulfetos metálicos
Metais	Sedimentação/filtração, reações de adsorção, precipitação com material orgânico e acumulação, precipitação na forma de hidróxidos e sulfetos, assimilação pelas plantas, transformações microbianas (oxidação)
Fenol	Adsorção à matéria orgânica e partículas do meio de enchimento, degradação microbiana
Microrganismos patogénicos	Sedimentação/filtração, retenção no biofilme, morte celular ou devida a substâncias tóxicas excretadas pela plantas.

A figura 3 ilustra a relação dos processos e reações que ocorrem num sistema de leito de leito de macrófitas.

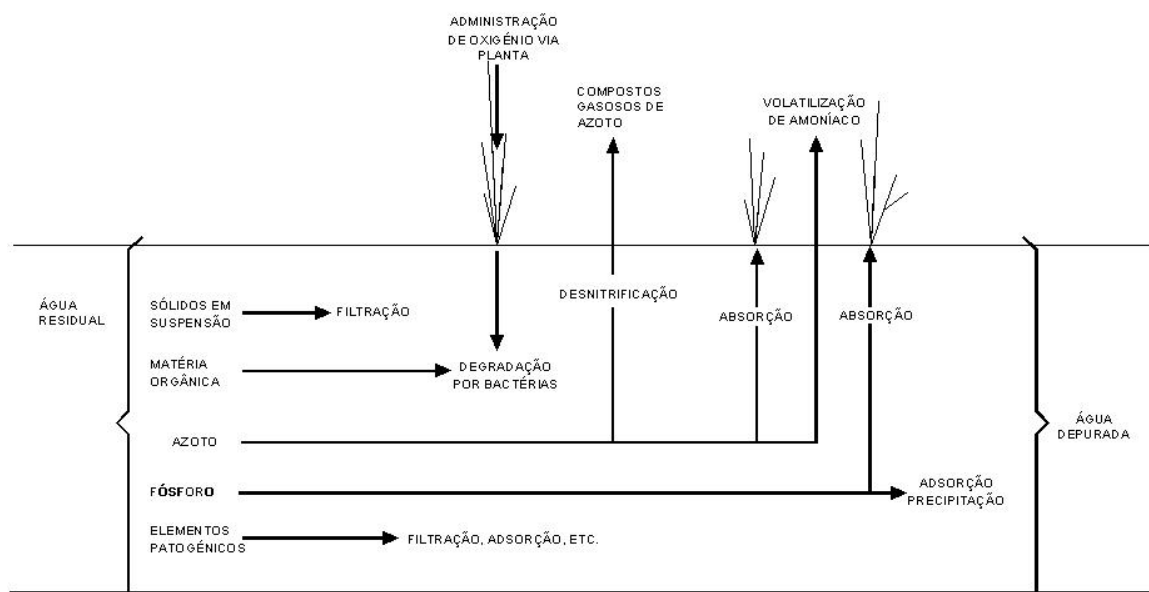


Figura 3: Processos de depuração dos leitos de macrófitas [38].

## 2.9 Parâmetros utilizados para estabelecer e controlar a operação dos leitos

As aplicações mais frequentes dos leitos de macrófitas destinam-se ao tratamento de águas residuais, na qual os princípios poluentes a remover são geralmente representados através dos seguintes parâmetros indicados na tabela 3. Estes parâmetros foram avaliados no controlo e operação de ambos os leitos, os leitos de macrófitas representados por “CWP” e os leitos de controlo representados por “CWC”.

Tabela 3: Determinações analíticas mais utilizadas na caracterização do efluente.

Símbolo para CWP e CWC	Significado (unidades)	Definição
$Q_i$	Volume consumido por CWP e CWC	-
$Q_e$	Caudal de efluente de CWP e CWC	-
A	Área da superfície de CWP e CWC	-
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico (d)	$HRT = Vol/Q_i$
ET	Evapotranspiração (L ou mm)	$ET = V_i - V_e$ $\Delta V = ET = Q_i - Q_e$
HRL	Carga Hidráulica ( $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ )	$HRL = Q_i/A$
SE	Evaporação específica ( $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ )	$SE = \Delta V/A$
LR	Carga Hidráulica ( $g\ m^{-2}\ d^{-1}$ )	$LR = CQO \times Q$
MRR	Remoção Mássica ( $g\ m^{-2}\ d^{-1}$ )	$MRR^a = (C_i^a \times Q_e - C_e^a \times Q_e)/A$

$C_i^a$  Concentração na solução de influente (mg/L) e  $C_e^a$  Concentração na solução de efluente (mg/L)

## 3. Materiais Métodos

### 3.1 Descrição dos leitos de macrófitas

A espécie utilizada para a construção do leito de macrófitas à escala piloto, foi a *Phragmites australis*.

Os leitos de macrófitas (CWP) e os leitos de controlo (CWC) estão localizados na Universidade da Beira Interior, Covilhã, e foram configurados para um sistema com escoamento sub-superficial com fluxo horizontal feitos em PVC. Os leitos foram instalados num laboratório próximo de uma janela para garantir a exposição à radiação solar. A temperatura ambiente do laboratório variou entre sensivelmente 8 ° C e 32 ° C de acordo com a estação do ano.

Os estudos iniciaram-se em Outubro de 2011 com a inoculação dos leitos, três semanas depois considerou-se o processo concluído. Durante e após o período de inoculação os leitos foram alimentados em contínuo com efluente sintético (Anexo 1).

Os leitos utilizados têm a mesma geometria mas dimensões diferentes e conseqüentemente volumes úteis também diferentes, na figura 3.1 encontram-se esquematizados os sistemas leitos de macrófitas (CWP) e de leito de controlo (CWC).

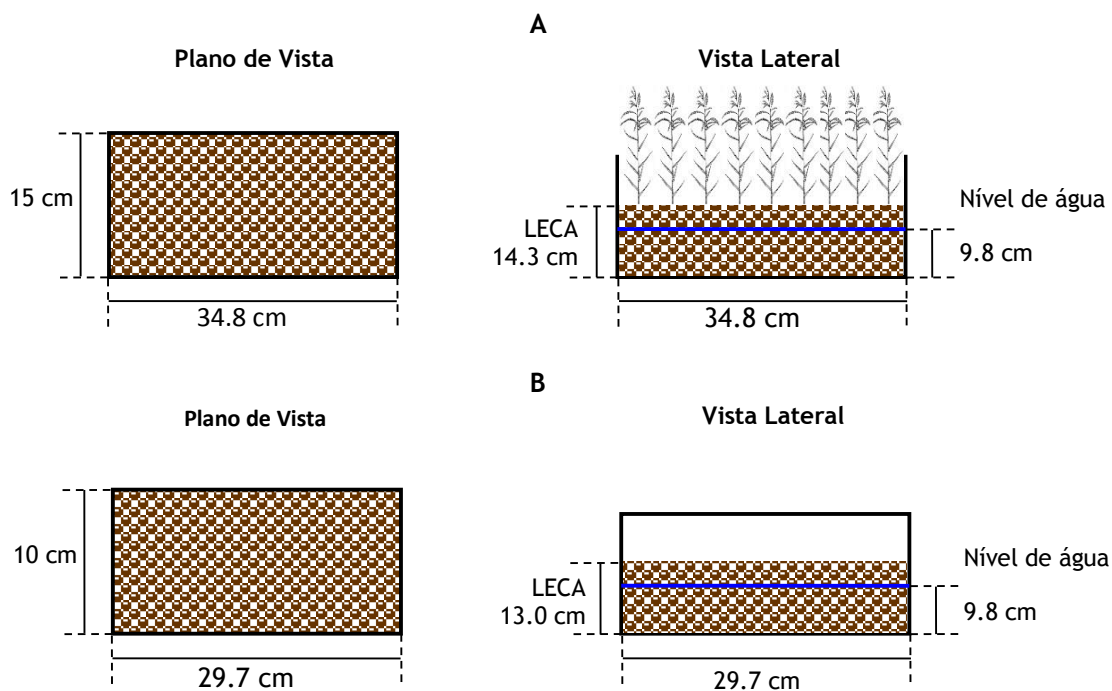


Figura 3.1: Representação esquemática dos leitos; A) esquema do leito com macrófitas, *Phragmites australis*, (CWP) e as suas dimensões; B) esquema leito sem macrófitas (CWC) e as suas dimensões.

O sistema de leito de macrófitas tem área de superfície total de  $0,0522 \text{ m}^2$  ( $A_{\text{CWP}} = 522 \text{ cm}^2$ ) e o sistema de leito de controlo tem  $0,0297 \text{ m}^2$  ( $A_{\text{CWC}} = 297 \text{ cm}^2$ ); o comprimento, a largura, e o nível da água foram de 34,8; 15 e 9,8 para o CWP e 29,7; 10 e 9,8 cm para o CWC, respetivamente. Relativamente ao volume útil, este difere em 57% entre os leitos, o CWP apresenta uma capacidade de 1,961 L enquanto o CWC de 1,116 L.

Em março de 2012 foram plantadas *Phragmites australis* na unidade de maior dimensão (CWP), correspondendo a uma densidade de aproximadamente 20 plantas/ $\text{m}^2$ , a outra unidade foi utilizada como controle (CWC). Ambos os leitos contém LECA com o nome comercial “Filtralite NR” (diâmetro efetivo da partícula entre 4 a 8 mm, com uma área superficial específica de  $1250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  e uma porosidade de 38,33%) como meios de substrato com 14, 3 e 13 cm de altura para CWP e CWC, respetivamente. A LECA antes de ser usada como meio de enchimento dos leitos foi cuidadosamente lavada com água, para assegurar a remoção de contaminantes. O nível de água foi ajustado em 9,8 cm em ambos os casos.

O CWP foi provido com dois pontos de amostragem (P1 e P2) no interior da unidade, para possibilitar a recolha de amostras situadas no meio (17,4 cm de distância da entrada) e próximo da saída (a 30 cm de distância da entrada). O CWC tinha apenas um ponto de amostragem (P1) no meio (14,8 cm de distância da entrada). Em ambas unidades, o dispositivo de entrada era composto de um tubo “T” com vários orifícios, a fim de melhorar a distribuição homogénea do fluxo de influente para o leito.

### 3.2 Modo de operação

As duas unidades foram estabelecidas em fevereiro de 2012 e colocado em instalações cobertas do departamento de Química da Universidade da Beira Interior com muita exposição solar localizado na Covilhã (distrito de Castelo Branco - Portugal e operando a uma temperatura ambiente que variou de  $8\text{-}32 \text{ }^\circ\text{C}$  para medições feitas às 9h00.

A solução alimentada (influyente) no modo de fluxo intermitente para os dois leitos era sempre a mesma, e para minimizar a degradação da matéria orgânica esta foi sujeita a refrigeração para preservação sendo conservado a  $4^\circ\text{C}$  antes de ser fornecido por duas bombas peristálticas (Ismatec 405) que estavam programadas a 15min/h de operação, o que corresponde a valores de caudal de  $0,3922 \text{ L d}^{-1}$  para o CWP e  $0,2232 \text{ L.d}^{-1}$  para o CWC, de forma a obtermos um TRH (tempo de retenção hidráulico) teórico de 5 dias para ambos os leitos.

Após a instalação dos leitos procedeu-se à inoculação destes. Os leitos foram colonizados por inoculação com uma mistura de biomassa recolhida a partir do fundo da bacia de um tanque de sedimentação e arejamento de uma estação de tratamento de águas residuais de um sistema de lamas ativadas para depuração de efluente doméstico. Após a recolha da biomassa, esta foi mantida no laboratório durante 6 meses antes de ser utilizada.

Após a introdução da biomassa, os leitos foram alimentados continuamente com efluente sintético (Anexo 1) com um valor de CQO de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  (correspondeu a um OLR perto de  $1,0 \text{ g CQO m}^{-2} \text{ L}^{-1}$ ) e nutrientes (CQO: N: P proporção de 100: 5: 1) com o pH ajustado entre 6,5-7,5. Esta fase corresponde a um período de arranque de um mês e destina-se a garantir a fixação da biomassa e desenvolvimento de biofilme antes da alimentação dos leitos com efluente bruto.

Após cinco dias do início de cada série foram recolhidas, periodicamente amostras, cujo processo de amostragem é descrito no subcapítulo 3.3. A caracterização das amostras envolveu a medição da temperatura, pH, potencial redox (ORP), medição da absorvência A 254 nm (A254 nm) (1:50) e 580 nm (A580) (1:10) e a determinação da CQO,  $\text{CBO}_5$ ,  $\text{CBO}_{20}$  e Fenóis totais e TOC, cujo processo de amostragem é descrito no subcapítulo 3.3. Para reduzir a perturbação no funcionamento dos leitos o volume dessas amostras recolhido era pequeno, exceto nos poucos casos em que foram feitas determinações de CQO e FT. Para os cálculos da evaporação e de evapotranspiração (ET) dos leitos, foram usados os dados relativos às medições dos volumes do influente gasto e dados do volume do efluente recolhido e de efluentes recolhidos foram expressos em  $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Em todas as fases experimentais a taxa de fluxo da solução alimentada foi definida e ajustada, para compensar a diferença de 57% nas dimensões entre o CWP e CWC resultando uma taxa de retenção hidráulico (TRH, d) e cargas orgânicas volumétricas (OLR,  $\text{gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

As diferentes etapas de alimentação tiveram como objetivo analisar a resposta dos leitos aos afluentes em estudo, nomeadamente obter a adaptação da biomassa através da redução da diluição dos efluentes, ou seja etapas sucessivas em que se foi aumentando a concentração de CQO da alimentação obtida.

O início da operação ocorreu em Março 2012 e terminou a Maio de 2014 (720 dias) e incluiu 8 fases (P1 a P8), que tiveram como objetivo a aclimação do sistema às características do efluente bruto e foi concretizada através da alimentação com um afluente sintético, à base de acetato de sódio com uma CQO inicial de  $300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (valores médios) contendo ainda sistema tampão de pH, fósforo, azoto, macro e micro nutrientes (Anexo 1). Após esse valor inicial da CQO, as restantes fases foram obtidas por diluição do efluente bruto (de  $750$  a  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ ) para se ajustar o aumento da concentração da CQO ( $340$ - $1500 \text{ mg L}^{-1}$ ) depois de ozonização (P5 e P8, respetivamente).

O início do controlo dos sistemas no presente estudo ocorreu durante a fase 6, mais precisamente no dia 23 de julho de 2013 e até à conclusão da fase 8, no dia 23 abril de 2014 (dia 446 a 720). O resumo dos procedimentos e condições climáticas de operação pode ser analisado na tabela 3.1. A figura 3.2 revela o aspeto que os leitos de macrófitas detinham no início do desenvolvimento dos ensaios.



Figura 3.2: Aspeto e desenvolvimento do leito de macrófitas com *Phragmites australis* durante a fase 6.

Tabela 3.1: Condições climáticas e operacionais para a CWC e CWP.

Fase (Sequências de operação) <sup>a</sup>	Tempo decorrido (d)	Estação do ano	Tamanho amostra	ET <sup>b,c</sup> (mm d <sup>-1</sup> )		HLR <sup>b,d</sup> (L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		OLR <sup>b,e</sup> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) CQO	
				CWC	CWP	CWC	CWP	CWC	CWP
P1 (WW→CW)	78	Primavera /Verão	16	2,78±0,37	5,77±0,12	7.31±0.13	7.33±0.12	2.52±0.13	2.55±0.05
P2 (WW→CW)	31	Verão	6	2,70±0.25	6.00±0.20	6.72±0.08	6.93±0.08	3.34±0.09	3.44±0.09
P3 (WW→CW) (WW→CW→O <sub>3</sub> )	106	Verão /Inverno	29	1,98±1.05	4.53±2.07	7.01±0.57	6.94±0.61	4.62±0.25	4.58±0.21
P4 (WW→CW)	39	Inverno	10	0,53±0.26	0.62±0.14	5.70±0.03	5.64±0.07	5.18±0.05	5.12±0.08
P5 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	66	Inverno /Primavera	14	0.37±0.08	0.89±0.32	5.76±0.05	5.98±0.04	2.99±0.06	3.10±0.05
P6 (WW→CW)	182	Primavera /Outono	39	0.88±0.44	2.79±1.14	5.97±0.86	5.96±0.85	5.96±1.11	5.95±1.11
P7 (WW→CW) (WW→CW→O <sub>3</sub> )	168	Outono/ Primavera	96	0.82±0.48	2.65±0.76	5.73±1.00	6.18±0.75	8.23±1.57	8.87±1.30
P8 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	42	Primavera	19	0.87±0.25	1.72±0.48	5.23±0.37	5.97±0.46	5.97±0.40	6.28±0.51

<sup>a</sup>Sequências de Operação: Tratamento exclusivamente biológico (WW→CW), integração da ozonização como pós-tratamento (WW→CW→O<sub>3</sub>) e , integração da ozonização como pré-tratamento (WW→O<sub>3</sub>→CW); <sup>b</sup> Média e desvio padrão (±SD); <sup>c</sup> Evapotranspiração (ET); <sup>d</sup>Taxa hidráulica; <sup>e</sup>Carga orgânica (OLR)

### 3.3 Amostragem e conservação da amostra

A colheita das amostras, num ponto próximo da saída e no meio do leito, efetuaram-se com recurso a uma pipeta volumétrica, tendo esta sido introduzida até meio da camada submersa, que foi considerado o ponto de referência para a amostragem. O volume de amostragem variou de 10 a 20 ml, dependendo das análises que foram executadas.

### 3.4 Recolha e conservação do efluente bruto

O efluente de cozedura de cortiça utilizado neste estudo foi recolhido à saída de um tanque de equalização e homogeneização de uma indústria corticeira no distrito de Portalegre (Portugal) e conservado a  $-18^{\circ}\text{C}$ , até ser utilizado.

### 3.5 Determinações analíticas e procedimentos experimentais

O ajuste das condições de operação e avaliação do desempenho dos leitos envolveu a caracterização físico-química de amostras de influente e efluente dos leitos, do efluente bruto com e sem integração da oxidação química.

As medições de pH foram realizadas num medidor modelo GLP 22 com um eléctrodo ACC ambos da Crison à temperatura ambiente. O eléctrodo foi calibrado, diariamente, com tampões de pH (pH 4,02 e pH 7,00).

As medições do potencial redox (*Oxidation reduction potential*, ORP) foram efetuadas num Metrohm 794 Basic Titrino com um Sensor PT 6.0451. O desempenho do eléctrodo foi periodicamente avaliado com soluções cujo potencial de redox é conhecido em função da temperatura.

As análises de Carência Química de Oxigénio (CQO) (Anexo 3) e Carbono Orgânico Total (COT) (Anexo 7) foram realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998): método 5220 C e método 5310 B, respetivamente. As determinações de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) (Anexo 3 e 6) foram realizadas em sistema OxiTop OC (WTW, Alemanha), de acordo com o método respirométrico (método 5210 D) adaptado de Standard Methods [57]. O tempo de incubação foi de 5 e 20 dias, permitindo obter a  $\text{CBO}_5$  e  $\text{CBO}_{20}$ , respetivamente.

As quantificações de Fenóis totais (Ft) foram efetuadas de acordo com o Anexo 3 [58].

O espectrofotómetro Thermo Scientific de modelo Helios Omega e uma célula de quartzo foram utilizados na medição das absorvências a 254 nm (A254) para determinação dos compostos aromáticos (usando uma diluição de 1:50) e a 580 nm (A580) para quantificação da

cor das amostras (usando uma diluição de 1:10). Anteriormente a cada uma destas medições, foi utilizada água destilada para realizar o branco e fixar o zero das leituras.

Na tabela 3.2 apresentam-se as determinações analíticas utilizadas na caracterização do efluente e das amostras recolhidas para o controlo do sistema.

**Tabela 3.2:** Descrição e periodicidade das determinações analíticas efetuadas e amostras alvo.

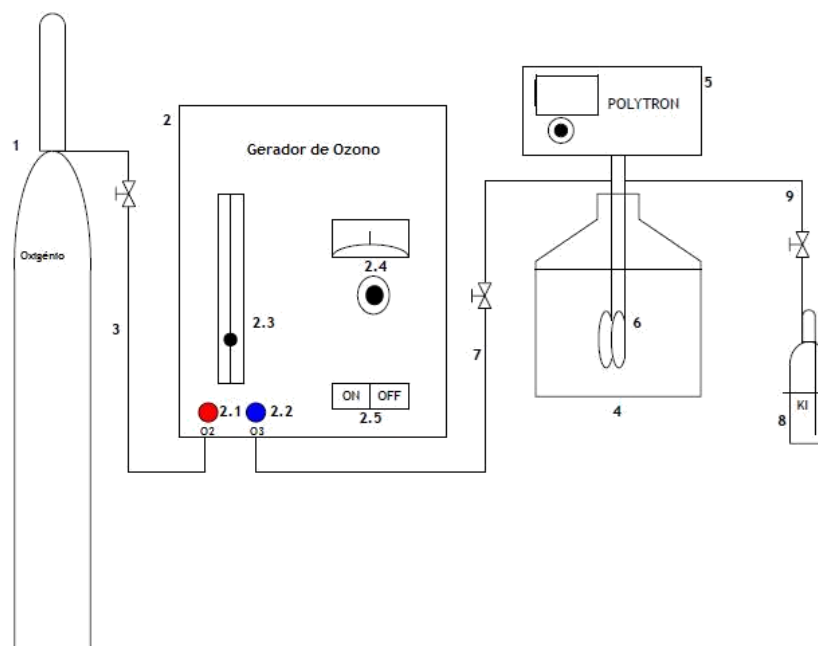
Determinações analíticas	CWP	CWP 1/2	CWC 1/2	CWC	Entrada (Influente)	Ensaio de Oxidação
pH	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ORP		✓	✓			✓
Temp. °C	✓	✓	✓	✓		✓
Volume	✓			✓	✓	✓
CQO	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CBO5	✓			✓	✓	✓
CBO20	✓			✓	✓	✓
FT	✓	✓	✓	✓	✓	✓
TOC	✓	✓	✓	✓	✓	✓
A254	✓	✓	✓	✓	✓	✓
A580	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Azoto Amoniacal	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Azoto Total	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fósforo Total (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	✓	✓	✓	✓	✓	✓

### 3.5.5 Oxidação química com Ozono

A implementação do tratamento de oxidação química realizada com ozono produzido a partir de oxigênio seco e puro num gerador Fischer Model 502 (Bonn, Alemanha) quando o sistema estava a ser alimentado com diluições ajustadas de efluente bruto. A concentração de ozono na fase gasosa variou entre 15,5-33,4 mg L<sup>-1</sup> e a taxa de fluxo volumétrico foi fixada em 50 L h<sup>-1</sup>, correspondendo a uma produção média de 25,1±6,3 mg O<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>. Assim, foi possível ajustar as quantidades de ozono aplicadas através do tempo de reação.

A oxidação do afluente foi realizada num recipiente de 5 L, enquanto que a ozonização dos efluentes foi realizada num reator de 0,5 L, pois no caso do pré-tratamento era necessário haver quantidade suficiente de afluente para alimentar o CWP e o CWC, no caso do efluente era apenas necessária uma pequena quantidade para a sua caracterização. Os ensaios de oxidação foram efetuados a 20±1°C e equipados com um agitador mecânico para promover a transferência do ozono gasoso para a solução. Ao reator fechado estava ligado um frasco lavador com 400 mL de água destilada e 8 g de iodeto de potássio (KI) para absorver o ozono que não era fixado pela amostra que estava no reator. Assim, o ozono consumido era calculado através da diferença entre o ozono produzido e o ozono absorvido no frasco lavador. O esquema representativo do gerador de ozono é apresentado na figura 3.3.

A quantidade de ozono aplicada foi intencionalmente limitada, uma vez que este reagente apresenta um elevado custo e o rendimento da reação diminui com a duração do ensaio. A razão aplicada foi  $O_3 \text{ aplicado} / CQO_{\text{removido}}$ , assim, no ensaio de pós-tratamento o intervalo de variação foi de 0,22-0,57, tendo em linha de conta estudos anteriores [25] e de 0,25-0,29 para o ensaio de pré-tratamento. A elevada variação da razão aplicada no caso do ensaio de pós-tratamento deve-se ao fato de analisar a possibilidade de aumentar a remoção total para que se cumpram os requisitos legais exigidos para a descarga das águas residuais.



**Figura 3.3:** Esquema representativo do equipamento utilizado na ozonização, em que: 1 - garrafa de oxigênio puro; 2 - gerador de ozono; 2.1 - entrada de oxigênio; 2.2 - ozono produzido; 2.3 - mostrador com a taxa de fluxo volumétrico (ml min<sup>-1</sup>); 2.4 - potencial (V); 2.5 - ligar/desligar; 3 - tubo que transporta o oxigênio puro e seco para o gerador de ozono; 4 - reator fechado; 5 - agitação mecânica fixada a 1200 rpm; 6 - agitador e entrada do ozono produzido e saída do ozono não; 7 - tubo que transporta o ozono produzido para o reator fechado; 8 - frasco lavador com 400 mL de água destilada e 8 g de KI; 9 - tubo que transporta o ozono que não foi absorvido no reator para o frasco lavador.

O método utilizado para a determinação da concentração de ozono solúvel para quantificação do ozono produzido, consumido e fixado pela solução aquosa de iodeto de potássio (KI) do frasco lavador (que corresponde ao ozono que não foi consumido), foi o método iodométrico, no qual o ozono é absorvido por uma solução neutra ou alcalina de KI e, de seguida, acidificada com ácido acético; o iodo livre é titulado, por titulação potenciométrica, com tiosulfato de sódio.

### 3.6 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e adquiridos à Merck (Alemanhã), à Fulka (Suíça) ou à Sigma-Aldrich (Suíça) e as soluções aquosas preparadas com água purificada através de um sistema Millipore.

### 3.7 Recolha e conservação da biomassa

A biomassa aeróbia utilizada foi recolhida a partir de um reator aeróbio do sistema de lamas ativadas utilizado para o tratamento de águas residuais domésticas; portanto sem qualquer contacto com poluentes específicos do efluente do cozimento da cortiça. O inóculo foi mantido em descontinuo no laboratório, durante 6 meses, à temperatura ambiente. O sobrenadante era quinzenalmente substituído por meio de cultura fresco composto por uma mistura de glucose e acetato (com um CQO de 2 000 mg L<sup>-1</sup>) como fonte de carbono, micro e macro-nutrientes (Anexo 2). O pH era controlado semanalmente e, se necessário, ajustado ao intervalo de 6,5 a 7,5. Este procedimento permitiu o crescimento, adaptação e conservação da biomassa.

Previamente aos ensaios de CBO, a biomassa utilizada como inóculo era sujeita a uma preparação que se encontra descrita no Anexo 3.

## 4. Resultados experimentais: tratamento e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nas vertentes da investigação concretizada. No subcapítulo 4.1 descrevem-se os resultados relativos à caracterização do efluente do cozimento da cortiça. Uma vez que, o presente trabalho de investigação teve o seu início no decorrer da fase 6, os resultados apresentados, irão incidir nas fases 6, 7 e 8, assim, o subcapítulo 4.2 refere-se aos resultados obtidos na fase 6 e 7 e o subcapítulo 4.3 aos resultados dos ensaios de oxidação química com ozono, que corresponde às fases 7 e fase 8, com e sem integração do ozono (tabela 5).

### 4.1 Caracterização do efluente do cozimento da cortiça

A alimentação dos leitos foi obtida por diluição de amostras de efluente do cozimento da cortiça (efluente bruto) para obter os valores de CQO pretendidos. Durante o desenvolvimento experimental foram recolhidas 4 amostras de efluente entre 23 de julho de 2013 e 23 de abril de 2014, cujas principais características são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados da caracterização do efluente do cozimento da cortiça.

Parâmetros (unidades)	Efluente do cozimento da cortiça			
	Média	$\sigma$	Mín	Máx
pH	5,30	0,59	4,70	5,87
CQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2419	412	1329	2360
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	496	127	411	661
CBO <sub>20</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	774	233	604	1042
Biodegradabilidade (CBO <sub>5</sub> /CQO)	0,21	0,02	0,28	0,31
Biodegradabilidade (CBO <sub>20</sub> /CQO)	0,32	0,05	487	836
Fenóis T (mg ácido tânico L <sup>-1</sup> )	182,6	34	145,7	212,6
A254	0,507	0,069	0,462	0,587
A580	0,572	0,044	0,540	0,622

$\sigma$  - desvio padrão; Mín - valor mínimo; Máx - valor máximo

Comparando estes resultados com os indicados na tabela 2.1, estes revelam alguma variação das características do efluente utilizado, pois correspondem a resultados inferiores aos publicados, pois acresce que a recolha do efluente foi concretizada à saída de um tanque de

homogeneização e equalização que precede um pré-tratamento de coagulação/floculação na unidade industrial onde foi efetuada a recolha, no entanto ainda ultrapassa claramente o valor imposto pela legislação para a descarga de águas residuais em meios recetores naturais. Relativamente à CQO, o resultado obtido apesar de corresponder a uma carga orgânica inferior aos resultados publicados (4500 e 5500 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) [21], ultrapassa o valor legal para a descarga de águas residuais em meios recetores naturais (150 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Porém, a variação de carga orgânica também pode ser explicada pela diferença entre a composição da cortiça que é processada, devido a fatores geográficos e climáticos, à composição do solo e às dimensões e idade do sobreiro [59].

O pH de 5,30 reflete o caráter moderadamente ácido do efluente usado no estudo experimental. Todavia, este resultado não limita a depuração do efluente através de processos físico-químicos ou biológicos, uma vez que o mesmo pode ser facilmente ajustado. Assim, e para o funcionamento do processo biológico, é necessário ajustar o pH para que se encontre perto da neutralidade. Esta neutralização pode ser facilmente ajustado através de uma solução básica, como por exemplo o NaOH, até valores entre 6,5 e 7,5.

Todavia, o principal problema ambiental do efluente do cozimento da cortiça resulta do seu caráter biorecalcitrante traduzido por uma significativa diferença entre a CQO (valores médios de 1756 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e da CBO após 5 e 20 dias de incubação com valores médios obtidos a rondar 496 para a CBO<sub>5</sub> e 774 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> para a CBO<sub>20</sub>. Como consequência, os valores médios obtidos para os índices de biodegradabilidade, CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO, foram 0,21 e 0,32, respetivamente, e revelam que uma fração importante dos poluentes não é acessível à oxidação biológica. Alguns autores recomendam que o âmbito de aplicação de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio requer valores da razão CBO<sub>5</sub>/CQO superiores a 0,30 ou 0,40, respetivamente [60].

Relativamente à absorvência a 254 nm (A<sub>254</sub>), esta foi medida, numa diluição de 1:50, e reflete a concentração de compostos aromáticos presentes na amostra. Os resultados médios obtidos (0,507) foram superiores aos descritos na literatura (0,218) para a mesma diluição [61,62].

No que se refere à coloração da amostra, esta foi estudada através da medição da absorvência a 580 nm (A<sub>580</sub>), numa diluição de 1:10. Esta determinação foi adaptada do estudo realizado por [61] com efluentes do cozimento da cortiça de indústrias espanholas, onde as amostras analisadas apresentaram colorações com A<sub>580</sub>=0,114, para uma diluição de 1:10. Assim, pode verificar-se que os efluentes analisados neste trabalho apresentam uma coloração maior (0,572 diluição 1:10) que a descrita na literatura.

A concentração de FT presentes no efluente foi determinada, dado que é a principal classe poluente, e expressa em concentração de ácido tânico. Apesar da reduzida

biodegradabilidade deste efluente, o resultado obtido ( $182,6 \text{ mg ácido tânico L}^{-1}$ ) é inferior aos valores médios descritos na literatura ( $600 \text{ a } 900 \text{ mg ácido tânico L}^{-1}$ ) (tabela 2.1), mas encontra-se em linha de conta com a CQO obtida.

Na tabela 4.2, apresentam-se os principais parâmetros relativos à caracterização do afluente durante a Fases 6, 7 e 8, adaptação do sistema biológico ao aumento gradual da concentração do teor de CQO, integração do pré-tratamento de ozonização e integração de pós-tratamento de ozonização.

**Tabela 4.2:** Caracterização da alimentação dos leitos relativamente à carga orgânica e biodegradabilidade do Influyente nas Fases 6, 7 e 8.

Fases de operação	CQO <sup>a</sup> ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	CBO <sub>5</sub> /CQO <sup>a</sup>	CBO <sub>20</sub> /CQO <sup>a</sup>	FT <sup>a,b</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )
P6 (WW→CW)	$900,47 \pm 155,72$ (n=8)	$0,26 \pm 0,052$ (n=6)	$0,37 \pm 0,08$ (n=6)	$62,26 \pm 7,54$ (n=9)
P7 (WW→CW) (WW→CW→O <sub>3</sub> )	$1373,30 \pm 185,71$ (n= 33)	$0,23 \pm 0,05$ (n=31)	$0,33 \pm 0,08$ (n=23)	$86,71 \pm 9,77$ (n=30)
P8 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	$1142,95 \pm 37,51$ (n=19)	$0,28 \pm 0,016$ (n=19)	$0,47 \pm 0,02$ (n=19)	$45,89 \pm 2,97$ (n=19)

<sup>a</sup>Média e desvio padrão ( $\pm$ SD); <sup>b</sup>Fenóis Totais expressos em concentração de ácido tânico

## 4.2 Adaptação dos leitos de macrófitas ao efluente

Ao longo desta investigação, foi verificado uma grande oscilação da temperatura ambiente no laboratório onde se encontravam instalados os leitos de macrófitas, variando entre 7,9 °C e 28,9 °C (temperatura ambiente mínima e máxima, respetivamente). No entanto essa situação foi devidamente ultrapassada com a instalação de dois sistemas de aquecimento com termóstato por forma a eliminar o efeito da temperatura na cinética dos microrganismos, assim verifica-se que a temperatura dos leitos se mantém geralmente constante devido a estes se encontrarem em ambiente climatizado, entre os 20 e 21 °C,

Na tabela 4.3 apresentam-se os valores relativos às medições do pH, como já referido, o afluente apresentava carácter moderadamente ácido tendo sido ajustado para o intervalo entre 6,5 e 7,5. Nas duas fases, ambos os leitos apresentam valores de pH similares e com pequenas variações, no entanto verifica-se que o pH aumentou em ambas as saídas com destaque para o aumento do pH em CWP. O aumento do pH pode-se ter devido às condições anóxicas (ausência de oxigénio e presença de nitrato) devido ao processo de desnitrificação, que é um processo que reduz os nitratos a compostos azotados voláteis (óxidos de azoto e azoto molecular). As reações são irreversíveis e ocorrem sob condições anaeróbias ou anóxicas, originando assim uma subida do pH do meio, este aumento poderá ainda ter sucedido devido à realização da fotossíntese, que ao assimilar o CO<sub>2</sub> disponível na água, aumentou os valores de pH disponível no meio [63], isto é, o consumo de CO<sub>2</sub> diminui o poder tampão.

Tabela 4.3: Valores de pH do influente e do efluente dos leitos.

Fases da operação	pH Influyente <sup>a</sup>	pH CWP <sup>a</sup>		pH CWC <sup>a</sup>	
		A meio	Saída	A meio	Saída
P6 (WW→CW)	7,02±0,13 (n=16)	7,32±0,72 (n=17)	8,14±0,12 (n=17)	6,89±1,74 (n=16)	7,40±1,85 (n=18)
P7 (WW→CW)	7,17±0,23 (n=96)	7,06±0,29 (n=96)	8,12±0,20 (n=96)	7,23±0,24 (n=95)	8,00±0,26 (n=96)

<sup>a</sup> Média e desvio padrão (±SD)

O potencial redox é uma medida do potencial eletroquímico (disponibilidade de eletrões). Indica a propensão para o meio ser mais propício a condições de oxidação ou redução. O conhecimento do potencial redox permite avaliar as vias preferenciais de degradação da matéria orgânica: aeróbia, anaeróbia facultativa ou anaeróbia. As medições de potencial redox efetuadas, tabela 4.4, apenas dizem respeito à fase 7, devido à indisponibilidade do sensor à data dos ensaios da fase 6. As medições mostraram uma grande variabilidade das condições de oxirredução no interior dos leitos. Globalmente, verifica-se que o CWC apresenta valores de potencial redox mais reduzidos. De acordo com a literatura, potenciais

redox inferiores a -200 mV são indicativos de condições anaeróbias ou redutoras, valores entre -200 e +200 mV são indicativos de condições anóxicas. Potenciais redox superiores a +200 mV indicam condições aeróbias ou oxidativas. A diminuição do oxigênio na maioria dos solos saturados reduz o potencial redox associado [53].

Tabela 4.4 - Valores de ORP dos leitos, Fase 7.

Fases da operação	ORP CWP a meio <sup>a</sup> (mV)	ORP CWC a meio <sup>a</sup> (mV)
P7 (WW→CW)	-17±84,14 (n=95)	-71±25,96 (n=93)

<sup>a</sup> Média e desvio padrão (±SD)

A evapotranspiração (ET) consiste na perda combinada de água resultante da evaporação direta e da transpiração das plantas, ou seja, a evapotranspiração é dada pela diferença entre o caudal afluente e o caudal efluente do leito de macrófitas [37]. As perdas por ET reduzem o volume de água, aumentando a concentração dos poluentes.

Na figura 4.1 verifica-se a evolução da ET, na qual se comprova que esta aumenta à medida que aumenta a temperatura, e como seria de esperar a taxa de evapotranspiração é mais elevada no leito com macrófitas plantas. Os valores médios da ET foram de 2,65 mm d<sup>-1</sup> para a CWP e de 0,82 mm d<sup>-1</sup> para a CWC, o que para este último caso, corresponde ao valor médio de evaporação.

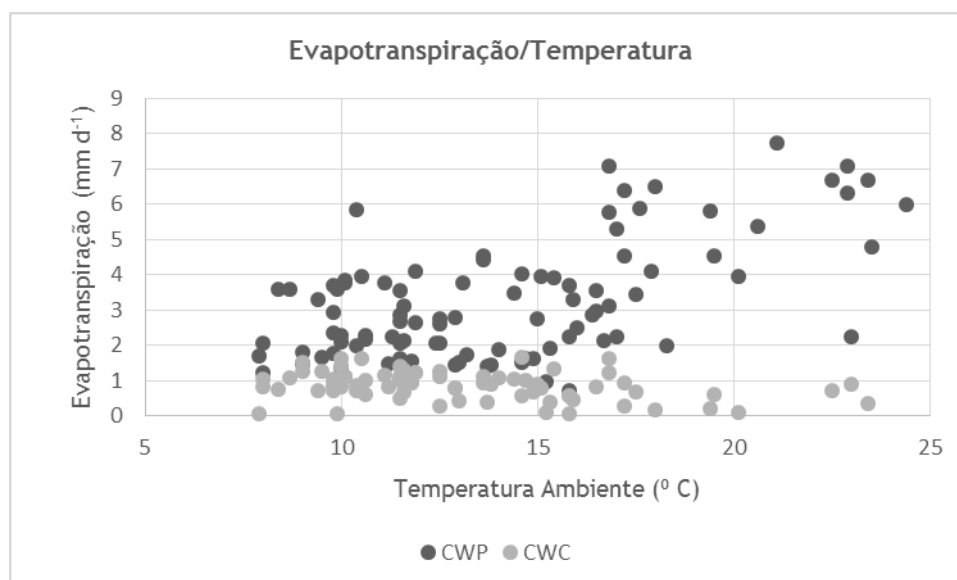


Figura 4.1: Evolução temporal da Evapotranspiração em função da Temperatura ambiente.

Os valores da figura 4.1 foram obtidos em ambiente laboratorial fechado, não representando os resultados obtidos em sistemas reais, que podem atingir valores superiores nos meses mais quentes. No entanto os efeitos específicos da evapotranspiração e da precipitação no desempenho dos leitos ainda se encontram pouco documentados [37].

De acordo com a literatura, a *Phragmites australis* é a espécie com a evapotranspiração mais elevada por unidade de área foliar (para temperaturas entre 15°C a 25°C) [64]. De acordo com outros autores em condições semelhantes, a taxa de evapotranspiração apresenta valores inferiores, por exemplo de 1,37 mm d<sup>-1</sup> [65].

A análise das figuras 4.2 e 4.3 revelam o desempenho dos leitos relativamente à CQO e remoções mássicas obtidas nas fases 6 e 7. Estas denotam a degradação da matéria orgânica no interior dos leitos de macrófitas, denunciada pelo decréscimo da concentração da CQO no efluente face às cargas afluentes comparativamente com a tabela 3.1. Podem observar-se remoções elevadas, da matéria orgânica, este facto denota um bom desenvolvimento do biofilme.

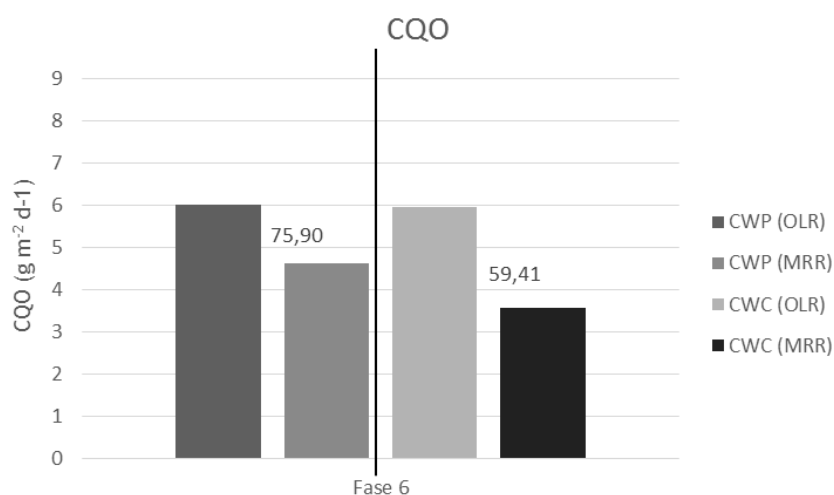
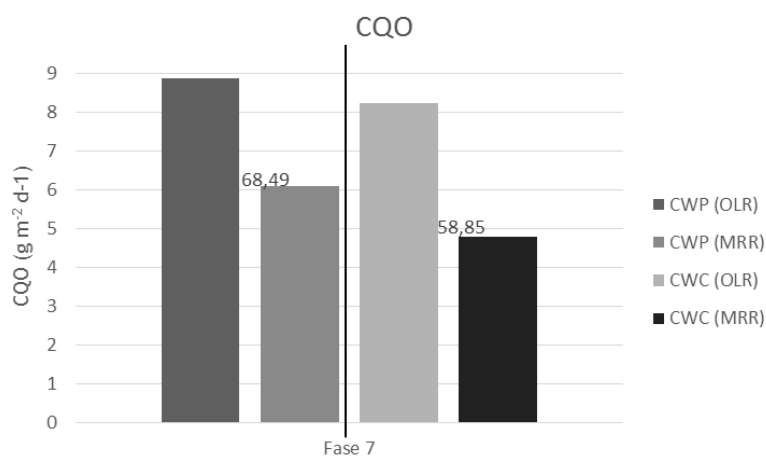


Figura 4.2: Desempenho dos leitos relativamente à CQO e remoções mássicas obtidas na fase 6.

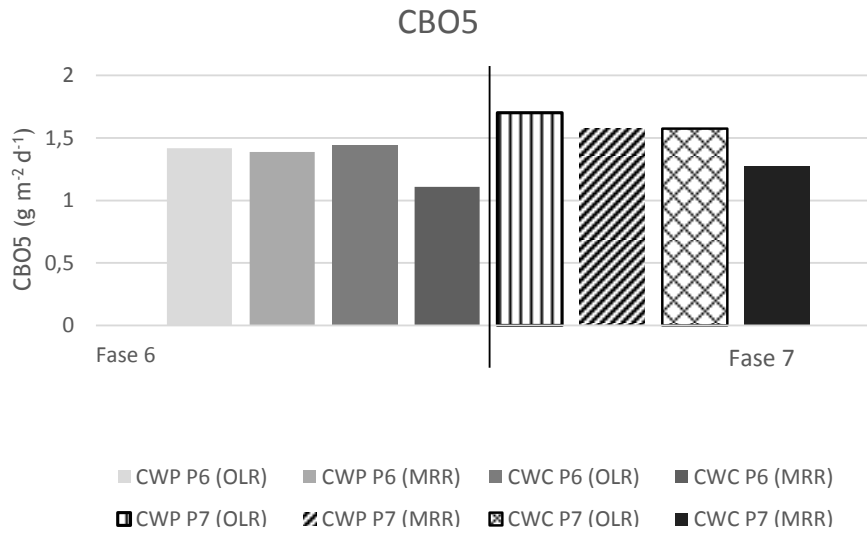


**Figura 4.3:** Desempenho dos leitos relativamente à CQO e remoções mássicas obtidas na fase 7.

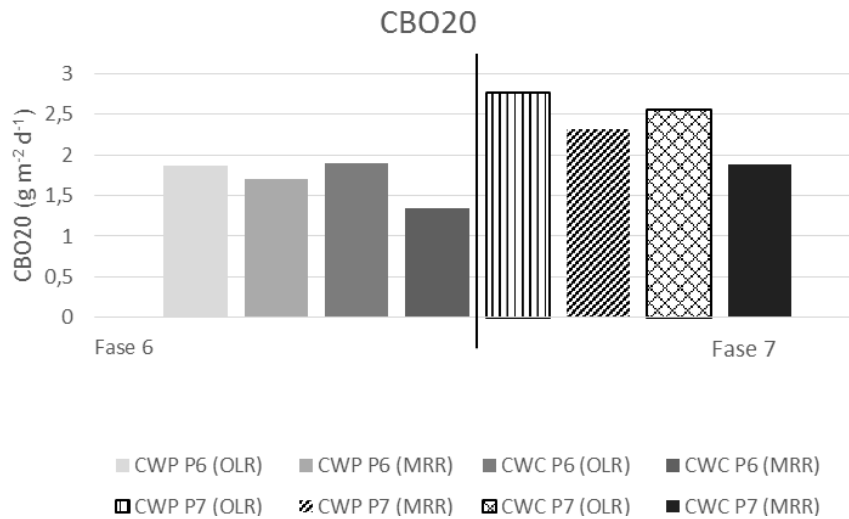
Durante a fase 7 observa-se que o aumento da CQO para  $1300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  no afluente o que faz com que haja um aumento da carga orgânica na saída dos leitos, logo menor remoção. A resposta dos leitos a esse aumento de carga afluente, foi um aumento na concentração efluente em ambos os leitos, os valores médios de remoção mássica dos efluentes dos leitos variaram entre  $6,08 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para o CWP e de  $4,78 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para o CWC, ambos os leitos mostram remoções médias da CQO na ordem dos 60%, com uma carga orgânica inicial de  $8,87 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  na CWP e de  $8,23 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  na CWC. No entanto, é possível observar uma diferença na resposta dos leitos, comparativamente ao observado na fase anterior (fase 6), tendo sido registado um aumento considerável nas concentrações efluentes. Ou seja, na fase 6, com uma carga orgânica de CQO inferior,  $6,02 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e  $5,96 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  na CWP e na CWC respetivamente, a eficiência de remoção foi de 75,90% e de 59,41% pela mesma ordem, traduz-se numa diminuição das eficiências no leito com plantas e no leito sem plantas a um aumento das concentrações de CQO.

Analisando a figura 4.4 e figura 4.5, verifica-se que em ambas a eficácia de remoção no sistema com plantas é mais eficiente que no leito de controlo. Relativamente à CBO<sub>5</sub>, os valores de remoção situam-se perto de 95%, inclusive.

Na fase 7, denota-se que a variação na remoção mássica é superior no leito de macrófitas, com remoções de  $1,58 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  na CWP e de  $1,27 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  em CWC. Relativamente ao CWC apresenta valores de remoção mais reduzidos,  $1,27 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para CBO<sub>5</sub> e  $1,89 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para CBO<sub>20</sub> (83,76% e 76,70%).

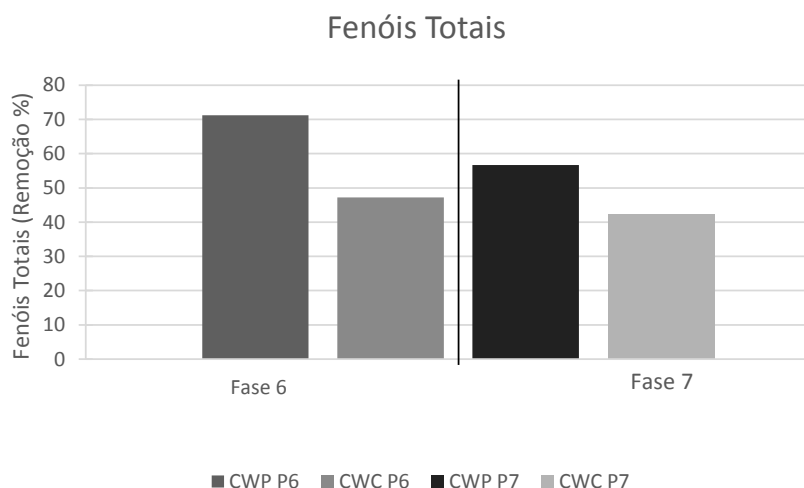


**Figura 4.4:** Valores da carga orgânica dos leitos e da remoção mássica dos leitos em termos da CBO<sub>5</sub>.



**Figura 4.5:** Valores da carga orgânica dos leitos e da remoção mássica dos leitos em termos da CBO<sub>20</sub>.

Relativamente à eficiência de remoção de CBO em função da carga orgânica aplicada, o leito com macrófitas apresentou tendências de ser mais eficiente quando sujeitos a maiores taxas, comparativamente ao leito sem vegetação, o que revela que o aumento na oferta de oxigénio disponível para a CWP e a atividade microbiana nas zonas adjacentes às raízes influenciou positivamente a sua redução.



**Figura 4.6:** Valores da remoção (%) em termos de Fenóis Totais.

Na variação na remoção de fenóis totais para as fases 6 e 7 (figura 4.6), verifica-se para a fase 6 uma remoção de 72% para 47% na CWP e CWC, respetivamente. Na fase 7 observaram-se valores médios de remoção de 57% para a CWP e 43% para a CWC. Apesar de se verificar que a taxa de remoção foi mais favorável no sistema com vegetação, houve uma diminuição da taxa removida com o aumento da concentração do afluente nos leitos.

Os leitos de escoamento sub-superficial são muito eficientes na remoção de matéria orgânica mas pouco eficientes na remoção de azoto e fósforo [66]. De facto na tabela 4.5, nas duas fases, comprova-se que existe um aumento na remoção do azoto para a CWP comparativamente com a CWC, no entanto, na fase 6, as taxas removidas foram de apenas 55,22% em CWP e 23,08% em CWC, e na fase 7 foram de 59,50% para as primeiras e 24,81% para o leito sem vegetação, o que permite concluir que a introdução de N e P não é necessária, pois não aumenta a remoção dos poluentes.

**Tabela 4.5:** Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Azoto Total.

Fases de operação	Azoto Total <sup>a</sup> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )			
	OLR (CWP)	MRR (CWP)	OLR (CWC)	MRR (CWC)
P6 (WW→CW)	0,23±0,06	0,14±0,04	0,23±0,06	0,06±0,01
P7 (WW→CW)	0,30±0,07	0,18±0,04	0,28±0,08	0,07±0,01

<sup>a</sup>Média e desvio padrão (±SD)

Vários estudos têm vindo a provar que o principal mecanismo de remoção de azoto em leitos de macrófitas é a nitrificação seguida de desnitrificação ou em simultâneo, a existência de micro-áreas aeróbias e anaeróbias vai facilitar a ocorrência destes fenómenos [41]. Nas zonas

anóxicas (sem oxigênio) que aparecem em espaços entre as raízes, ocorre a desnitrificação, que reduz os nitratos, azoto livre, através do desenvolvimento de bactérias desnitrificantes, sendo muito importante a escolha do tipo de escoamento a utilizar, a temperatura e o pH [66].

Os valores de azoto amoniacal presente nos leitos e as remoções obtidas podem ser observado na tabela 4.6. Para valores de carga orgânica muito semelhantes em ambas as fases, verifica-se que os leitos sem plantas comparativamente ao bioreator com vegetação, apresenta melhores valores de remoção mássicas.

**Tabela 4.6:** Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Azoto Amoniacal.

Fases de operação	Azoto Amoniacal <sup>a</sup> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )			
	OLR (CWP)	MRR (CWP)	OLR (CWC)	MRR (CWC)
P6 (WW→CW)	0,12±0,06	0,11±0,01	0,12±0,04	0,06±0,02
P7 (WW→CW)	0,14±0,03	0,123±0,02	0,13±0,05	0,08±0,01

<sup>a</sup>Média e desvio padrão (±SD)

O fósforo presente no afluente pode estar dissolvido ou em partículas e poderá ser removido através de lagoas de macrófitas, que efetuam a remoção do fósforo através da adsorção, precipitação química, pela assimilação dos vegetais e biofilme formados no substrato e no sistema radicular da vegetação, e pode ser limitada a longo prazo, embora a melhor remoção se verifique durante os primeiros anos, através da sua fixação nas plantas e no solo [67].

Na tabela 4.7 encontram-se representados os valores de remoção de fósforo verificada pelos leitos, na qual apresentaram na fase 6 uma eficiência de remoção de 62,70% e de 26,43% em CWP e CWC respetivamente e de 55,56% e de 32,87% por semelhante ordem. Ambos os resultados mostraram uma melhor eficácia de remoção em CWP, no entanto existiu uma ligeira diminuição da eficácia quando se elevam os valores da concentração do efluente.

**Tabela 4.7:** Valores da carga orgânica dos leitos e das remoções obtidas em termos de Fósforo Total.

Fases de operação	Fósforo Total <sup>a</sup> (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )			
	OLR (CWP)	MRR (CWP)	OLR (CWC)	MRR (CWC)
P6 (WW→CW)	0,04±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01	0,01±0,02
P7 (WW→CW)	0,04±0,01	0,02±0,01	0,04±0,01	0,01±0,01

<sup>a</sup>Média e desvio padrão (±SD)

A remoção de fósforo por parte das plantas, tal como no caso do azoto, está limitada ao seu período de crescimento (durante o período de senescência, outono e inverno, não existe qualquer captação de fósforo; além disso nesse período a decomposição dos resíduos vegetais liberta para a coluna de água quantidades de fósforo significativas). Já o meio tem uma capacidade limitada de adsorção, e quando esse limite é ultrapassado a adsorção é muito reduzida [65].

As figuras 4.7 e 4.8, refletem as reduções obtidas em termos de absorvência a 254 nm e a 580 nm.

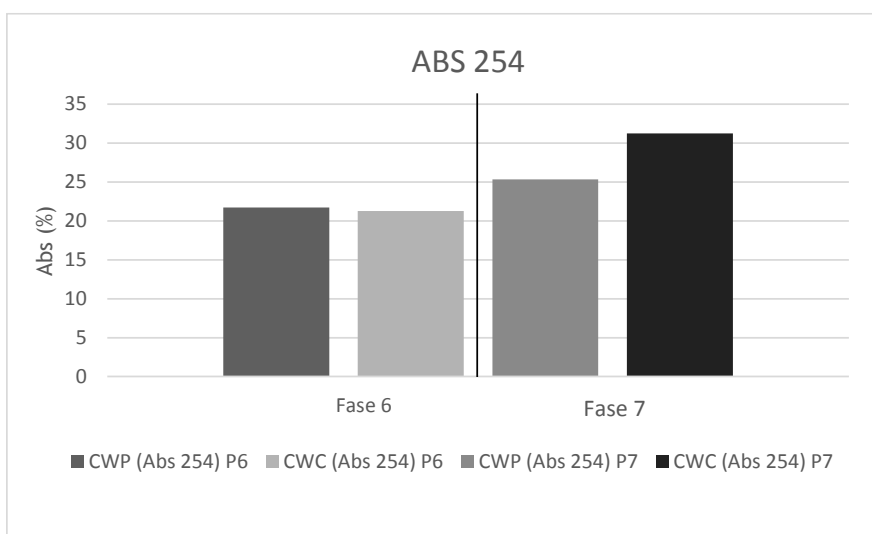


Figura 4.7: Remoções obtidas (%) em termos Absorvência a 254 nm.

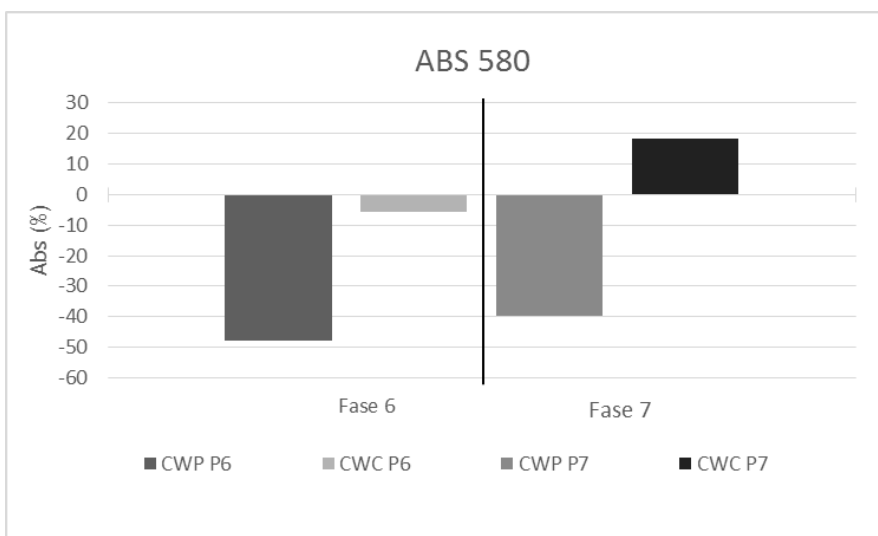


Figura 4.8: Remoções obtidas (%) em termos Absorvência a 580nm.

A absorvência a 254 nm reflete a concentração de compostos aromáticos presentes no afluente e efluente dos leitos. Através da análise da figura 4.7, na fase 6 verifica-se que não existiu grande diferença para CWP e CWC, no entanto na fase 7 denota-se uma ligeira variação de absorvências para cada um dos leitos, com obtenção de melhores resultados para o CWC (valor médio de remoção é de 25% para CWP e 31% para CWC).

No que diz respeito à coloração do afluente e efluente dos leitos, absorvência a 580 nm é de assinalar que ao longo destas fases, os leitos de macrófitas deixam de ter capacidade de remover a coloração, apresentando até valores de remoção bastante inferiores ao CWC.

### 4.3 Ensaios de oxidação

Os resultados experimentais apresentados no subcapítulo anterior demonstram que a principal limitação à integração do tratamento biológico nos sistemas de depuração do efluente da operação de cozimento da cortiça é determinada pela reduzida biodegradabilidade e elevada toxicidade. Neste contexto, a oxidação química pode contribuir para reduzir a carga orgânica e aumentar a biodegradabilidade

Os procedimentos experimentais utilizados, durante os ensaios de oxidação química com ozono, encontram-se descritos no capítulo 3.5.

A tabela 4.8 Indica os valores do pH medidos durante a fase 8, e tal como as fases anteriores (fase 6 e fase 7) verificou-se um aumento de pH após passagem por ambos os leitos.

Tabela 4.8: Valores de pH do influente e do efluente dos leitos, Fase 8.

Fases (Sequências de operação)	pH Influyente <sup>a</sup>	pH CWP <sup>a</sup>		pH CWC <sup>a</sup>	
		A meio	Saída	A meio	Saída
P8 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	7,03±0,27 (n=19)	7,03±0,06 (n=19)	8,13±0,08 (n=19)	7,20±0,07 (n=19)	8,14±0,11 (n=19)

<sup>a</sup>Média e desvio padrão (±SD)

Resultados semelhantes à fase 6 e fase 7 ocorreram para o potencial redox (tabela 4.9), os valores durante a fase 8 permaneceram igualmente no intervalo compreendido entre -200 e +200 mV, indicando condições anóxicas. O potencial redox médio para CWP foi de -111 mV e para CWC de -133 mV.

Tabela 4.9: Valores de ORP dos leitos, Fase 8.

Fases (Sequências de operação)	ORP CWP a meio <sup>a</sup> (mV)	ORP CWC a meio <sup>a</sup> (mV)
P8 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	-111±22,16 (n=19)	-133±23,81 (n=19)

<sup>a</sup>Média e desvio padrão (±SD)

Os valores obtidos em termos da CQO, relativamente às remoções mássicas da carga orgânica quantificada através da integração da oxidação química como pós-tratamento (Fase 7 WW→CW→O<sub>3</sub>) e integração da ozonização como pré-tratamento (Fase 8 WW→O<sub>3</sub>→CW), podem ser analisados na tabela 5. A quantidade de ozono aplicado na fase 7 variou entre 127 e 325 mg L<sup>-1</sup> e 169 e 385 mg L<sup>-1</sup> para efluente da CWC e CWP, respetivamente, a quantidade de ozono aplicado na fase 8 variou de 430 a 437 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 5:** Valores das remoções mássicas da carga orgânica quantificada em termos da CQO obtidos através da integração da oxidação química como pré e pós-tratamento.

Fases da operação	Remoção (%) Oxidação (O <sub>3</sub> )		Remoção (%) Tratamento biológico		Remoção (%) Tratamento combinado	
	CWP	CWC	CWP	CWC	O <sub>3</sub> + CWP	O <sub>3</sub> + CWC
P7 (WW→CW→O <sub>3</sub> )	27,2	20,2	70,4	64,9	78,4	72,0
P8 (WW→O <sub>3</sub> →CW)	26,4		67,1	60,7	75,7	70,3

As quantidades de ozono aplicadas nas oxidações (como o pré e pós-tratamento) foram ajustadas de forma a obter valores próximos de 0,30 para a razão entre o ozono aplicado e o CQO inicial ( $O_{3,apl}/CQO_i$ ) próximas de 0,30. Assim, ao ajustar esta razão a quantidade de ozono aplicado foi superior na opção de pré-tratamento, pois a carga orgânica inicial pretendida situou-se próximo de 1500 mg L<sup>-1</sup> para o CQO (ver tabela 4.2). O ajuste do valor do ozono aplicado foi também estabelecido por forma a permitir a comparação com resultados anteriormente obtidos quando as CW's estavam a ser alimentadas com influente cuja carga orgânica foi ajustada a 750 mg/L (tabela 3.1).

Apesar da significativa ET anteriormente observada nas etapas de operação sem integração do ozono como pós-tratamento determinou que a remoção calculada através do balanço mássico da carga orgânica total seja superior quando se utilizou os CWP. Ou seja, tal como antecipado o desempenho da CWP na fase 7 foi também superior ao CWC, acresce que a redução do volume efluente permite que a concentração dos poluentes seja superior, aspeto que permite que o rendimento na utilização do ozono seja superior e, conseqüentemente o aumento do ozono consumido (diferença entre a quantidade fornecida durante a oxidação e a fixada na saída do reator usada na oxidação) é acompanhado pelo incremento da oxidação.

Atendendo à sequência das condições de operação utilizadas desde o início do estudo das CW podemos também afirmar que os resultados para a remoção total da matéria orgânica na fase 8 poderiam ter aumentado se a carga orgânica alimentada (expressa em g CQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) tivesse sido aumentada para conservar valores próximos dos obtidos na fase 7 sem integração do ozono. Assim, observou-se na fase 8 que a OLR para a CWC foi de 8,23 e na CWP foi de 8,87, valores que foram respetivamente reduzidos para 5,97 e 6,28 g CQO m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Os resultados da tabela 5 apresentam ligeiras diferenças com a introdução do ensaio de ozonização no pós-tratamento (fase 7) e como pré-tratamento (fase 8), verificando-se que existem remoções significativas de carga orgânica no ensaio efetuado com ozono a pós-tratamento, sendo que nessa fase o tratamento combinado, oxidação com tratamento biológico apresenta melhores resultados, originando uma eliminação significativa com 78,4 %.

## 5. Considerações finais

Os resultados da caracterização do efluente do cozimento da cortiça, confirmaram ser atualmente um dos principais desafios enfrentados pela indústria. O efluente apresenta uma elevada carga orgânica, com CQO igual a  $2419 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , uma concentração de fenóis totais de  $182,6 \text{ mg ácido tânico L}^{-1}$ , e uma coloração castanho-escura intensa. O efluente caracteriza-se também pela sua reduzida biodegradabilidade, com valores de 0,21 e 0,32 para as razões  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  e  $\text{CBO}_{20}/\text{CQO}$ .

A presente dissertação apresentou como objetivo fundamental o estudo das possíveis diferenças de desempenho de leitos de macrófitas com escoamento do tipo LM-ESSH na remoção de matéria e o estudo da integração do ozono como pré e pós-tratamento com o tratamento biológico, relativamente à remoção da carga orgânica da carência química de oxigênio (CQO), carência bioquímica de oxigênio ( $\text{CBO}_5$  e  $\text{CBO}_{20}$ ), fenóis totais, compostos aromáticos e coloração

Neste trabalho efetuaram-se adaptações sucessivas dos leitos a diferentes cargas orgânicas de afluentes de modo a preparar os leitos para a depuração de efluentes reais da cozedura da cortiça. A fase que teve melhor desempenho em termo de remoção foi a fase 6, na qual a carga orgânica administrada foi a mais elevada, em média  $6,02 \text{ g CQO m}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . Durante esta etapa obtiveram-se valores de remoção da CQO na ordem dos 75,90% para o leito plantado com macrófitas. No que diz respeito ao leito sem vegetação a fase 6, também foi a fase que ostentou melhores resultados em termos de remoção, 59,41% com uma carga orgânica de  $5,96 \text{ g CQO m}^{-2} \text{ L}^{-1}$  no entanto, os resultados foram inferiores aos obtidos com as lagoas de macrófitas. No que se refere a CBO o leito que apresentou melhor desempenho foi o CWP na fase 7, com diferenças compreendidas entre 8% e 10% de remoção que o CWC, com remoções de 94% para a  $\text{CBO}_5$  e 86% para a  $\text{CBO}_{20}$ . O desempenho dos leitos na remoção de fenóis totais durante a fase 7 foi inferior à fase 6, obtendo valores médios de remoção de apenas 56,65% para a CWP e 42,38 CWC, comparativamente com a fase anterior que corresponderam valores de remoção de 71,17% e 47,24% em CWP e CWC, respetivamente. A remoção média de compostos aromáticos com melhor obtenção de resultados ocorreu na fase 7 com remoção de 25% para a CWP e 31% para a CWC. A coloração nesta etapa foi o que apresentou piores resultados uma vez que os leitos não conseguiram remover, praticamente, a cor tendo inclusive valores superiores aos do afluente. Os valores de remoção que foram obtidos no leito sem vegetação (CWC) é devida à formação de biofilme e portanto à presença de microrganismos.

Relativamente a outros parâmetros de qualidade, os leitos de escoamento sub-superficial horizontal não são tão na remoção de azoto porque as reações de nitrificação são pouco

significativas, devido à ausência de oxigênio necessário a esta etapa. No entanto, em termos de remoção do azoto total, amoniacal e fósforo, foram verificadas eficiências de remoção superiores em CWP, relativamente a CWC, observando-se valores removidos para estes compostos entre de 50% para os leitos com plantas e de 25% para os leitos sem vegetação, perante este valores verifica-se que leitos com macrófitas contribuem para um melhor rendimento depurativo do afluente

De referir também que apesar de algumas taxas de remoção dos parâmetros analisados serem elevadas, de acordo com o Decreto-lei nº 236/98 os efluentes resultantes dos leitos não obtêm os valores necessários para a descarga.

Uma maneira possível de superar esses problemas pode ser a introdução de regimes de tratamento combinando processos químicos e biológicos: um tratamento químico seria como pré-tratamento do efluente ou de um processo químico aplicado como passo de polimento após o tratamento biológico, assim, têm sido estudados e desenvolvidos novos processos buscando a oxidação total de contaminantes ou sua conversão em compostos menos tóxicos.

Deste modo, procedeu-se a uma análise adicional da contribuição da vegetação para o processo de remoção através da oxidação química, pois o ozono é um poderoso agente oxidante, que é capaz de participar num grande número de reações com os compostos orgânicos e inorgânicos.

Parte da fase 7 e a fase 8, foram as fases que compreenderam a integração do ozono, em situação de pós-tratamento (fase 7), ou seja, a submissão dos efluentes a ensaios de oxidação ou como pré-tratamento (fase 8), em que os leitos foram alimentados com efluente sujeito a tratamento com ozono. Verificou-se que os resultados obtidos na fase 7 com as lagoas de macrófitas, traduziram-se em melhores eficiências de remoção em termos de CQO que na fase 8. Estes resultados refletem também um melhor desempenho face aos resultados obtidos apenas com a remoção de CQO com apenas tratamento biológico.

## 5.1 Perspetivas futuras

Portugal ocupa, de forma consolidada, a liderança mundial na produção e transformação de cortiça e como tal a investigação deve ser prosseguida e contribuir para a redução do consumo de água e das emissões poluentes. Assim, em seguida são apresentadas algumas sugestões sobre perspectivas para trabalho futuro:

- Realização de estudos em leitos de macrófitas à escala piloto, que contemplam condições de funcionamento distintas das analisadas, designadamente outras espécies de macrófitas, tempos de retenção diferentes ou outro tipo de efluente;
- A medição da biomassa sobre e sob a superfície do leito nas raízes, rizomas e partes aéreas das plantas afigura-se uma investigação igualmente relevante, permitindo analisar a influência de diferentes espécies de macrófitas e seus efeitos na remoção de matéria orgânica em sistemas do tipo LM-ESSH;
- Estudar um meio ou um tipo de planta que consiga aumentar a eficiência de remoção de fósforo e azoto total e amoniacal;
- Dar continuidade e expressão aos resultados obtidos no ensaio de oxidação;
- Avaliação de tecnologias de oxidação química alternativas ao ozono;
- É importante referir que neste trabalho apenas foi verificado o comportamento dos leitos para um período relativamente curto em relação ao seu período de vida útil (estimado em cerca de 20 anos). Será importante aferir, em trabalhos futuros, se a sucessiva e contínua aplicação de cargas orgânicas elevadas poderá favorecer, a longo prazo, a ocorrência de colmatação.

## Bibliografia

1. Silva, J. S.; 2007. Os Montados - Muito para além das árvores. Árvores e Florestas de Portugal. Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento.
2. Direito, D.G.; 2011. A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
3. APCOR; 2011. Estudo de Caracterização Sectorial 2011. Associação Portuguesa de Cortiça, Santa Maria de Lamas.
4. APCOR; 2013. Cortiça - CORK 2013. Associação Portuguesa de Cortiça, Santa Maria de Lamas, Portugal.
5. Gonçalves, J. A. M. R.; Amaro, A. M. A. S.; Gomes, E. A.; Gaspar, M. P. G.; Matos, C. S. A.; 2005. A utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça. Instituto Nacional de Propriedade Industrial.
6. L. Gil. Capítulo 13 - Cortiça. Ciência e Engenharia de Materiais de Construção, ISTPress, Lisboa, 64-715.
7. Pestana, M.; Tinoco, Isabel; 2009. A Indústria e o Comércio da Cortiça em Portugal Durante o século XX. Instituto Nacional de Investigação Agrária. Silva Lusitana 17 (1): 1-26.
8. APCOR; 2010. Rolhas de Cortiça. Cork Information Bureau 2010. Relatório de Sustentabilidade Amorim 2006 e Apcor.
9. Silva, A. S. G. P.; 2010. HACCP numa Indústria Corticeira: Implementação, Identificação de Pontos Críticos e Proposta de Ações Corretivas, Instituto Superior de Engenharia do Porto.

10. Rahman, M. S.; Islam, M. A.; Habib, S.; Sarker, J.; 2013. Measuring Biodegradability of Industrial Wastewater by a Low-Cost differential Respirometer. *Research Journal of Engineering Sciences* 2 (4), 2278-9472.
11. Wagland, S. T.; Tyrrel, S. F.; Godley, A. R.; Smith, R.; 2009. Test methods to aid in the evaluation of the diversion of biodegradable municipal waste (BMW) from landfill. *Waste Management* 29: 1218-1226.
12. Roppola, K.; 2009. Environmental applications of manometric respirometric methods. Academic dissertation, Faculty of Science of the University of Oulu, Finland.
13. Martins, R.; Jiménez, B.; Castro-Ferreira, S.; Quinta-Ferreira, R.; 2012. Enhancing agro-industrial wastewaters depuration by ozone oxidation. *Ozone: Science & Engineering* 34 (5), 387-396.
14. Chan, Y. J.; Chong, M. F.; Law, C. L. L.; Hassel, D. G.; 2009. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* 155: 1-18.
15. Morais, J. L.; 2005. Estudo da Pontencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
16. Santos, D.; 2013. Redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade dos efluentes industriais. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior.
17. Soares, M. A. R.; 2008. Acidificação anaeróbia como pré-tratamento de um efluente da indústria alimentar. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
18. Müller, W. R.; Schäfer, A.; 2002. Respirometry by Conductivity Combining O<sub>2</sub> - consumption with Co<sub>2</sub> - production, Institute of Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, University of Stuttgart.
19. Pintor, A.M.A.; Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R.; 2011. Decontamination of cork

wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> source. *Solar Energy* 85 (3), 579-587.

20. Machado, M. D.; Madeira, L. M.; Nogales, B.; Nunes, O. C.; Manaia, C. M.; 2006. Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere* 64: 455-461.

21. Guedes, A.M.F.M.; Madeira, L.M.P.; Boaventura, R.A.R.; Costa, C.A.V.; 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research* 37 (13), 3061-3069.

22. Bernardo, M.; Santos, A.; Cantinho, P.; Minhalma, M.; 2011. Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study. *Water Research* 45 (2), 904-912.

23. Peres, J.A.; Heredia, J.B.; Domínguez, J.R.; 2004. Integrated Fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 107 (3), 115-121.

24. Benítez, F.J.; Acero, J.L.; Leal, A.I.; 2006. Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology* 50 (3), 354-364.

25. Benitez, F.J.; Acero, J.L.; Garcia, J., Leal, A.I.; 2003. Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications. *Water Research* 37 (17), 4081-4090.

26. Silva, C.; Madeira, L.; Boaventura, R.; Costa, C.; 2004. Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater. *Chemosphere* 55 (1), 19-26.

27. Benítez, F.; Acero, J.; Leal, A.; 2008 (b). Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination* 229 (1-3), 156-169.

28. Acero, J. L.; Benitez, F. J. ; Heredia, J. B.; Leal, A. I.; 2004. Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79: 1065-1072.
29. Singh, A.; Ward, O. P.; 2004. *Biotechnology and Bioremediation - An Overview. Biodegradation and Bioremediation. Soil Biology, Volume 2.*
30. Gaylarde, C. C.; Bellinaso, M. L.; Manfio, G. P.; 2005. Biorremediação - Aspectos Biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. *Biocombustíveis: Ciência e Desenvolvimento* 34.
31. Pereira, A. R. B.; Freitas, D. A. F.; 2012. Uso de Microrganismos para a Biorremediação de Ambientes Impactados. *Pereira & Freitas* (6) 975-1006.
32. Idris, A.; Hashim, R.; Rahman, R.; Ahmad, W. A; Ibrahim, Z.; Razak, P. R. A.; Zin, H. M.; Bakar, I; (2007). Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater Treatment Using Pilot Plant. *International Journal of Engineering and Technology* 4 (2), 228- 234.
33. Mendonça, E.; Pereira, P.; Martins, A.; Anselmo, A. M. (2004). Fungal Biodegradation and Detoxification of Cork Boiling Wastewaters. *Engineering in Life Sciences*, 4(2), 144- 149.
34. Lima, S. B.; 2008. Pós-tratamento de chorume com wetlands construídos utilizando macrófitas aquáticas emergentes da região de Campo Mourão-PR, Universidade Estadual de Maringá.
35. Elekwachi, C. O.; Andresn, J.; Hodgman, T. C.; 2014. Global Use of Bioremediation Technologies for Descontamination of Ecosystems. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* 5: 4.
36. Kadlec, R.H.; Wallace, S.D.; 2009. *Treatment Wetlands*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
37. US Environmental Protection Agency (EPA/US), *Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters*, EPA 625-R-99-010, 2000.

38. Seco, M.; 2008. Avaliação de Leitões e Macrófitas no Tratamento de Águas Residuais Domésticas de Fluxo Sub-Superficial Horizontal, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
39. Hoffman, H.; Platzer I. C.; 2011. Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment. Technology review of constructed wetlands.
40. Galvão, A. F.; 2009. Comportamento Hidráulico e Ambiental de Zonas Húmidas Construídas para o Tratamento de águas Residuais. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
41. Oliveira, J. M.; 2008. Estudo da Influência do Material de Enchimento na Remoção de Matéria Orgânica, Azoto e Sólidos em Leitões de Macrófitas do Tipo ESSH. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
42. Davis, L. (1995). A handbook of constructed wetlands, Vol. 1, p 57.
43. <http://www.ufscar.br> (06-09-2014)
44. Vymazal, J. (2008). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment : A Review, 965-980.
45. Yalcuk, A.; Pakdil, N. B.; & Turan, S. Y.; 2010. Performance evaluation on the treatment of olive mill waste water in vertical subsurface flow constructed wetlands. Desalination, 262 (1-3), 209-214.
46. Calheiros, C. S. C.; Rangel, A. O. S. S. & Castro, P. M. L.; 2007. Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. Water research, 41 (8), 1790-1798.
47. Konrad, O.; Lumi, M.; Secchi, F. J.; Brietzke, D. T.; Salviato, L. F.; 2013. Eficiência no polimento do efluente de vinícola utilizando o sistema de “wetland” construído, v. 10, (3) 178-187.
48. Ong, S.-A., Uchiyama, K., Inadama, D., Ishida, Y., & Yamagiwa, K; 2013. Treatment of azo dye Acid Orange 7 containing wastewater using up-flow constructed wetland with and without supplementary aeration. Bioresource technology, 101 (23), 9049-57.

49. Martinho, G.; Santana, F.; Santos, J.; Brandão, A.; Santos, I.; 2008. Gestão e tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários de resíduos urbanos. Relatório IRAR nº 03/2008, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
50. Horn, T. B.; 2011. Integração de sistemas wetlands construídos + fotozoonização catalítica no tratamento de efluentes de Campus Universitário. Dissertação de Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul.
51. Ormonde, V.; 2012. Avaliação de wetlands construídos no póstratamento de efluente de lagoa de maturação. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso.
52. Brix, H.; 2008. Constructed wetlands: A promising wastewater treatment system for small localities. Experiences from Latin America. Water and sanitation program.
53. Mavioso, J.; 2010. Tratamento de águas residuais através de Leitões de Macrófitas. A influência da vegetação. Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa.
54. Vymazal, J.; 2005. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering* 25, 478-490.
55. Kalipci, E.; 2011. Investigation of decontamination effect of *Phragmites australis* for Konya domestic wastewater treatment. *Journal of Medicinal Plants Research* 5 (29), 6571-6577.
56. Hijosa-Valsero M., Sidrach-Cardona R., Bécares E.; 2012 Comparison of interannual removal variation of various constructed wetlands types. *Science of Total Environmental*. 430, 174-183.
57. APHA; 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Washington, DC, USA .
58. Makkar, H.; Blummel, M.; Brorowy, M.; Becker, N.; 1993. Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 61 (2), 161-165.

59. Pereira, H.; 2007. Cork: Biology, Principles and Uses, 1<sup>a</sup> ed. Elsevier, Amsterdão, Holanda.
60. Metcalf, I. Eddy, 1991. Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw Hill International Editions, Singapore.
61. Benítez, F.; Acero, J.; Leal, A.; 2008 (b). Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination* 229 (1-3), 156-169.
62. Benítez, F.J.; Acero, J.L.; Leal, A.I.; Gonzalez, M.; 2009. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2-3), 1438-1445.
63. Henry-Silva, G. G.; Camargo, A. F. M.; 2008. Tratamento de efluentes de piscicultura por macrófitas aquáticas flutuantes. *Revista Brasileira Zootecnia* 37 (2), 181-188.
64. Amaral, A.; 2013. Espécies para plataformas de evapotranspiração, capacidade de evapotranspiração e adaptação climática. Dissertação de Mestrado, Universidade do Algarve.
65. Ribeiro, J.; 2007. Modelação do comportamento hidráulico de leitos de macrófitas. Dissertação de mestrado, Universidade Técnica de Lisboa.
66. Vymazal, J.; 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *The Science of the total environment*, 380 (1-3), 48-65.
67. Sousa, J. T.; Haandel, A. V.; Lima, E. P. C.; Henrique, I. N.; 2004. Use of constructed wetland for the post-treatment of domestic sewage anaerobic effluent from UASB reactor. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 9 (4), 285-290.
68. Albuquerque, A; Oliveira, J; Semitela, S; Amaral, L.; 2009. Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource technology*, 100 (24), 6269-77.
69. Silva, T.; 2011. Avaliação dos antioxidantes presentes nas águas de processo da indústria corticeira. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.



# Anexos

## Anexo 1

Neste anexo encontra-se descrito a composição do afluente sintético utilizado na fase da colonização.

Tabela A1: Meio de cultura utilizado na fase de colonização/alimentação [68].

Função	Composto (Fórmula molecular)	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Volume usado na preparação de solução (mL L <sup>-1</sup> )
Substrato orgânico	Acetato de sódio (CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O)	113,4	6
Macro-nutrientes	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	22,50	0,2
	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	36,43	0,2
	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,250	0,2
Oligoelementos	MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,040	0,2
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,060	
	ZnSO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,040	
	EDTA	0,0555	
	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,0444	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,032	
Cloreto de amónio	NH <sub>4</sub> Cl	76,41	1,5
Nitrato de Potássio	K <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	144,4	5
Tampão pH	Di-hidrogenofostato de potássio (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	8,50	2
	(K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	21,75	
	(Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	33,40	
	NH <sub>4</sub> Cl	1,70	

## Anexo 2

Neste anexo encontra-se descrito a composição do meio da biomassa aeróbia.

### Composição do meio de biomassa aeróbia

Tabela A2: Descrição da composição do meio da biomassa aeróbia.

Substâncias	Concentrações
Macro-nutrientes <sup>1</sup>	0,5 mL L <sup>-1</sup>
Micro-nutrientes <sup>2</sup>	0,5 mL L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	0,017 g L <sup>-1</sup>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,037 g L <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,030 g L <sup>-1</sup>
Glucose	1,8 g L <sup>-1</sup>
NaHCO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	3,7 - 4 g L <sup>-1</sup>
HCl 37%	0,09 mL L <sup>-1</sup>

1) Composição: 27,7 g L<sup>-1</sup> of CaCl<sub>2</sub>, 101 g L<sup>-1</sup> de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e 4,84 g L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. 2) Composição: 40 mg L<sup>-1</sup> de MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 57 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 43 mg L<sup>-1</sup> de ZnCl<sub>2</sub>, 35 mg L<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 100 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e 100 mg L<sup>-1</sup> de EDTA. 3) Esta quantidade é ajustável até se atingir um pH neutro entre 7 e 8.

## Anexo 3

Neste anexo, é apresentado o protocolo experimental para as determinações da biodegradabilidade aeróbia, da preparação de biomassa para os ensaios de CBO e dos fenóis totais, bem como os reagentes utilizados e preparação/composição dos mesmos.

### Protocolo experimental para determinação de CBO

Em cada frasco (310 mL de capacidade total) deve introduzir-se:

- 0,8 mL de solução de macro nutrientes;
- 0,4 mL de solução de micro nutrientes;
- 1,2 mL de solução de tampão fosfato (pH 7,2);
- 0,4 mL de solução de cloreto de amónio;
- 2 mL de biomassa aeróbia;
- Diluição da amostra com pH corrigido entre 6,5 e 7,5.

Após introduzir estes elementos, o volume deve ser ajustado a 100 mL com água destilada.

1. Antes de se fecharem os frascos, é necessário introduzir NaOH no topo de cada frasco para fixar o dióxido de carbono que é libertado durante o ensaio.
2. Após fechar os frascos, estes são introduzidos numa incubadora, sob agitação constante, à temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante 2 horas para estabilizar a temperatura, previamente ao início do ensaio.
3. Quando a temperatura atinge valores estáveis, o ensaio tem início usando-se um controlador OxiTop que irá medir o oxigénio consumido, durante o ensaio.
4. Ao fim do ensaio (5 ou 20 dias), os resultados são recolhidos com o controlador OxiTop.
5. Finalmente, os resultados são transferidos do controlador OxiTop para o computador.

O branco é preparado da mesma forma que as amostras, sendo o volume da amostra substituído por água destilada; no caso das amostras padrão, o volume da amostra é substituído por uma solução de glucose e ácido glutâmico.

### Reagentes:

- Solução de macro-nutrientes: 27,7 g L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, 101 g L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 4,84 g L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.
- Solução de micro-nutrientes: 40 mg L<sup>-1</sup> MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 57 mg L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 43 mg L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub>, 35 mg L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 100 mg L<sup>-1</sup> FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 100 mg L<sup>-1</sup> EDTA.
- Solução de glucose e ácido glutâmico: 15 g L<sup>-1</sup> ácido glutâmico e 15 g L<sup>-1</sup> glucose. Antes de preparar esta solução, é necessário secar os reagentes a 103 °C, durante 1 horas.
- Solução de cloreto de amônio: 38,2 g L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl.
- Solução tampão de fosfato: 0,1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 0,1 M NaOH. Este tampão deve ter pH igual a 7,2.

### Protocolo experimental para preparação de biomassa para os ensaios de CBO

1. Centrifugar a biomassa de forma a retirar o “meio de cultura” (para otimizar a centrifugação pode-se deixar sedimentar e em seguida decantar, de forma a concentrar a biomassa.) Meia ampola tem, aproximadamente, 8g de biomassa.
2. Decantar e re-suspender a biomassa em tampão fosfato 0,1M.
3. Colocar a suspensão em agitação 20/30 min de forma a “lavar” a biomassa e retirar os nutrientes presentes no meio de cultura.
4. Repetir o ponto 2 e 3 (três ou mais vezes).
5. Agitar 12h na incubadora de CBO (durante a noite)

Depois de decantar, pesar a biomassa (precipitado da centrifugação) e re-suspender de forma a obter uma solução de biomassa em tampão fosfato de 333g L<sup>-1</sup> de tampão (3 ml de tampão por grama de biomassa).

1 Solução tampão fosfato: Pesar 13,8 gramas de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e 2 gramas de NaOH e dissolver em 1 L de H<sub>2</sub>O. Corrigir o pH para 6,9-7,1 com NaOH.

### Protocolo experimental para determinação de Fenóis Totais

Esta determinação foi realizada através do método colorimétrico de Folin-Ciocalteu [58] e expressa em termos da concentração de ácido tânico, utilizado para estabelecer a curva de calibração que relaciona a absorvência a 765 nm e a concentração. Este método baseia-se na

redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico, do reagente de Folin-Ciocalteu pelos compostos fenólicos presentes na amostra, produzindo um complexo de coloração azul que absorve a 765 nm. A reação ocorre em meio alcalino que se obtém por adição de uma solução de carbonato de sódio (2 M) [69].

O protocolo experimental para determinação dos fenóis totais no efluente do cozimento da cortiça e nas frações antes e após ozonização foi baseado na técnica proposta por Makkar et al. (1993) com algumas adaptações. Esta quantificação é baseada no reagente *Folin-Ciocalteu*.

#### **Soluções padrão:**

1. Preparar soluções padrão com concentrações entre 0 a 25 mg L<sup>-1</sup> e adicionar um volume igual a 2 mL aos tubos.
2. Adicionar 1 mL de reagente *Folin-Ciocalteu* em cada tubo e agitar no vortex.
3. Adicionar 5 mL de solução de NaCO<sub>3</sub> (20%), agitar bem e deixar à temperatura ambiente, no escuro, durante 40 minutos.
4. Passados 40 minutos, ler as absorvências das amostras a 765 nm, realizando o zero com o branco.
5. Com os resultados pode construir-se a reta de calibração.

#### **Amostras:**

1. Realizar as diluições de amostras pretendidas e adicionar 2 mL das mesmas nos tubos.
2. Proceder do mesmo modo que nas soluções padrão.
3. Ler as absorvências das amostras a 765 nm, sendo a concentração de fenóis totais estimada pela reta de calibração.

#### **Reagentes:**

Reagente *Folin-Ciocalteu* (1 N): o reagent comercial *Folin-Ciocalteu* é diluído no mesmo volume de água destilada. A solução resultante deve ser conservada no escuro a 4 °C envolta em papel de alumínio.

Solução de carbonato de sódio, NaCO<sub>3</sub> (20 %): dissolver 50 g de carbonato de sódio (NaCO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O) em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 250 mL, perfazendo o volume com água destilada.

Solução padrão de ácido tânico (0,5 mg mL<sup>-1</sup>): dissolver 25 mg de ácido tânico em água

destilada e transferir para um balão volumétrico de 50 mL, sendo o restante volume perfeito com água destilada. Esta solução só deve ser preparada para utilização imediata.

## Anexo 4

Neste anexo são apresentadas as retas de calibração obtidas para a quantificação dos fenóis totais [58].

### Reta de calibração para quantificação de Fenóis Totais



Figura A4: Reta de calibração utilizada para quantificação de Fenóis Totais

## Anexo 5

No Anexo 5, encontra-se indicada a determinação da CQO. Esta é utilizada para avaliar a qualidade de águas residuais domésticas e industriais, uma vez que permite estimar o oxigénio necessário à oxidação da matéria orgânica presente na amostra e suscetível de oxidação por parte de um oxidante químico forte, dicromato de potássio -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , em meio ácido (ácido sulfúrico) e na presença de um catalisador (sulfato de prata). A diferença entre a quantidade inicial e remanescente de oxidante é convertida em oxigénio. O excesso de dicromato foi obtido através de titulação com uma solução de sulfato de amónio ferroso, após padronização, utilizando um titulador automático Metrohm, 665 Dosimat, enquanto a digestão decorreu, durante 120 min a 150 °C, num bloco digestor Lovibond ET 125.

## Anexo 6

A determinação da CBO é um teste empírico que recorre a procedimentos laboratoriais normalizados que permitem avaliar a concentração de compostos biodegradáveis presentes em águas residuais e poluídas. O teste mede o oxigénio utilizado, durante um período específico de incubação, para a degradação bioquímica da matéria orgânica e para oxidar matéria inorgânica como sulfeto de ferro e ferro ferroso. Este teste também pode medir o oxigénio necessário à oxidação de compostos com azoto, pelo que foi adicionado um inibidor da nitrificação (N-alquiltioreira).

Os ensaios de CBO deste trabalho foram realizados em sistema OxiTop® OC100 (WTW), utilizando sensores de pressão, de acordo com o método respirométrico adaptado do Standard Methods [55] (método 5210 D) seguindo o manual do equipamento [57]. Este método mede direta e continuamente o oxigénio consumido pelos microrganismos a partir do ar ou de um ambiente enriquecido com oxigénio, num recipiente fechado, sob condições de temperatura e agitação constantes. A quantificação utilizando este sistema é baseada na medição de variação de pressão num sistema fechado, visto que os microrganismos consomem o oxigénio e produzem  $\text{CO}_2$  o qual é fixado pelo hidróxido de sódio (colocado num suporte específico), resultando numa redução da pressão no interior do sistema.

O equipamento utilizado encontra-se ilustrado na figura A6 e inclui: frascos com uma capacidade máxima de 310 mL (aos quais é adicionado NaOH para fixar o  $\text{CO}_2$  libertado durante o ensaio), sensores de pressão que medem a CBO, placa de agitação e um controlador que permite aceder às medições dos sensores de cada amostra.

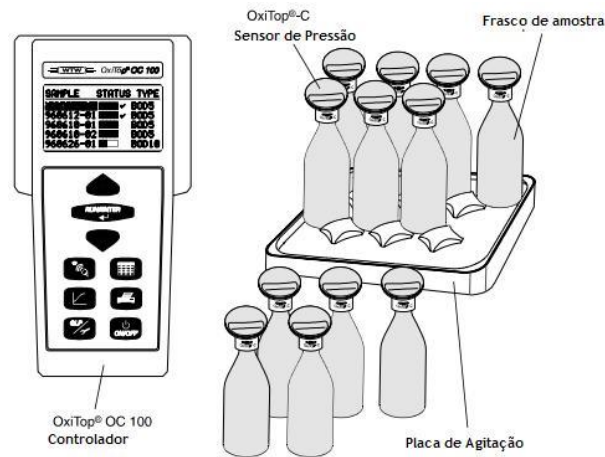


Figura A6: Equipamento utilizado nas determinações de CBO: Sistema OxiTop [16].

Todos os ensaios foram realizados, em duplicado. Em paralelo, foram realizados ensaios com água destilada (branco) e com solução padrão de glucose-ácido glutâmico.

As determinações da  $CBO_5$  e  $CBO_{20}$  permitiram a quantificação da biodegradabilidade através de dois índices:  $CBO_5/CQO$  e  $CBO_{20}/CQO$ , enquanto a razão entre  $CBO_5/CBO_{20}$  permite avaliar a acessibilidade da matéria orgânica ao metabolismo da biomassa aeróbia. Assim, neste trabalho experimental, foram considerados dois Índices de Biodegradabilidade, que correspondem às razões entre  $CBO_5/CQO$  e  $CBO_{20}/CQO$ .

## Anexo 7

O princípio da determinação do Carbono Orgânico Total consiste na combustão de moléculas orgânicas e inorgânicas, a alta temperatura, sendo quantificado o  $CO_2$  por meio de um analisador de infravermelhos [57]. O valor do COT é determinado pela diferença entre o Carbono Total (CT) e o Carbono Inorgânico Total (CIT).

O COT é a quantidade de carbono ligado a um composto orgânico e é, frequentemente, utilizado como indicador não específico da qualidade da água. Estes compostos podem estar em diferentes estados de oxidação, podendo alguns ser oxidados através de processos químicos ou biológicos [69].

Na determinação do COT foi utilizado o analisador de carbono orgânico total de Shimadzu, TOC-V CSH, e o método aplicado foi o de combustão a alta temperatura.