



Viabilidade da utilização de leitos de macrófitas no tratamento das águas residuais do cozimento da cortiça

Versão final após defesa

Marla Simião Machava

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2^o ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Arlindo Caniço Gomes

Junho de 2025

Declaração de Integridade

Eu, Marla Simião Machava, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M12698 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 13/06/2025

Marla Simião Machava

Dedicatória

Esta dissertação é dedicada à minha mãe Emília Namburete, ao meu pai Martinho Namburete e à minha avó Arlete Elisa Daniel Mandlate.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Deus pelo fôlego de vida, saúde, proteção e sabedoria sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

Agradeço ao meu orientador Arlindo Gomes que com muita paciência, zelo e dedicação apoiou-me durante a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Agradeço ainda a minha família que calorosamente prossegue me encorajando ao longo de toda a minha vida. Verdadeiramente acreditam em um futuro brilhante para mim.

Agradeço ao meu pastor, Fortunato Fiau que sempre, com atenção, amor e sabedoria fortaleceu-me para prosseguir.

À minha amiga Weila Fernandes que se tornou mais do que amiga, realmente é uma irmã para mim e esteve sempre bem presente ao longo desta jornada, acompanhando-me presencialmente mesmo nas atividades fora de hora dentro da universidade. Sou sinceramente grata.

Aos meus irmãos em Cristo que com suas orações e palavras de força sempre me ajudaram, sendo impossível deixar de mencionar o irmão Afonso Quessongo que como mais um pai mostrou-se sempre preocupado e atento a minha jornada académica.

Apoios

A realização deste trabalho foi concretizada no âmbito do projeto PRIMA/0010/2021 (2 e 3) através de duas bolsas de investigação concedidas pela FCT. Os ensaios decorreram na unidade de investigação FibEnTech (Covilhã, UBI)



REPÚBLICA
PORTUGUESA

CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E ENSINO SUPERIOR



Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia

Resumo

A presente investigação foi realizada no âmbito do projeto PRIMA/0010/2021 destinado, na componente nacional, a investigar a viabilidade da utilização de leitos de macrófitas com configuração vertical na depuração dos efluentes produzidos pela indústria corticeira na etapa inicial destinada à purificação da matéria-prima concretizada através da imersão das pranchas de cortiça em água quente durante 1 a 1,5 horas. Para obter a eliminação completa dos contaminantes da cortiça, nomeadamente de compostos fenólicos (ácido gálico, ácido vanílico, ácido sirínico, taninos, etc.), e salvaguardar que a principal e mais valiosa produção (i.e., diversos tipos de rolhas), estão isentas de compostos cuja migração para o vinho pode determinar a sua degradação organolética, a reutilização da água é limitada. Consequentemente, o consumo específico de água é elevado (400-1200 L/ton de cortiça) e o efluente apresenta intensa coloração castanho-escuro, elevada carga orgânica (CQO entre 1382 e 4290 mg/L) e reduzida biodegradabilidade (CBO₅/CQO entre 0,19 e 0,38).

As características desta água residual determinam que a viabilidade dos tratamentos biológicos convencionais seja muito limitada, prevalecendo a opção por tratamentos físico-químicos, nomeadamente processos de coagulação/floculação, os quais não promovem a efetiva redução da carga poluente, mas somente a sua concentração numa lama química, cujo processamento e destino final são cada vez mais dispendiosos. Os leitos de macrófitas são sistemas de tratamento que pretendem maximizar os processos físicos (filtração, sedimentação), químicos (adsorção, precipitação, troca iónica) e biológicos (biodegradação, absorção pela planta, decomposição bacteriana) típicos das zonas húmidas naturais.

Duas unidades a escala piloto foram preparadas, uma contendo apenas Leca como enchimento e outra contendo Leca e uma camada intermediária de biocarvão. A distinta constituição das unidades permitiu efetuar a avaliação da influência do enchimento na remoção dos poluentes presentes no efluente do cozimento da cortiça. Os leitos foram plantados com *Phragmites australis* e o desempenho avaliado em termos de remoção de CQO, CBO₅, CBO₂₀, Fenóis totais, Cor, Azoto e Fósforo para operação com tempo de residência de 3 dias e tempo de retenção hidráulica de aproximadamente 7 dias, estes sistemas foram testados em 3 distintas etapas onde variou-se a carga orgânica alimentada.

Nas 3 etapas os leitos foram alimentados com cargas médias de (50,8; 79,3 e 135,7) g CQO/m².d; (10,9; 22,6 e 28,7) g CBO₅/m².d; (13,9; 27,0 e 32,3) g CBO₂₀/m².d e (3,8; 4,7 e 5,0) g FT/m².d e obteve-se remoções de (56,1; 76,4 e 64,3)% de CQO; (56,3; 92,9 e 73,6)% de CBO₅; (75,6; 90,8 e 78,0) % de CBO₂₀ e (72,4; 62,8 e 62,8) % de FT para o leito #1 e (57,7; 88,9 e 64,8) % de CQO; (59,2; 94,0 e 76,5) % de CBO₅; (69,6; 93,9 e 74,8) % de CBO₂₀ e (84,1; 87,5 e 80,3) % de FT para o leito #2. O desempenho dos leitos de macrófitas na configuração vertical foi superior ao anteriormente obtido pela configuração horizontal apesar das cargas orgânicas serem mais elevadas. A adição de biocarvão determinou uma vantagem estatisticamente significativa na remoção de fenóis totais e da cor. No entanto, a coloração do efluente tratado por ambos os leitos, apresentou sempre coloração visível e características incompatíveis com os requisitos legais de descarga.

Palavras-chave

Cortiça; efluente do cozimento da cortiça; biodegradabilidade; zonas húmidas construídas

Abstract

This research was carried out as part of the national PRIMA/010/2021 project to investigate the feasibility of using vertically configured macrophyte beds to purify the effluents produced by the cork industry in the initial stage of purifying the raw material by immersing the cork planks in hot water for 1 to 1.5 hours. In order to achieve the complete elimination of cork contaminants, namely phenolic compounds (gallic acid, vanillic acid, syringic acid, tannins, etc.), and to ensure that the main and most valuable production (i.e. various types of cork stoppers) are free of compounds whose migration into the wine can lead to its organoleptic degradation, the reuse of water is limited. Consequently, specific water consumption is high (400-1200 L/ton of cork) and the effluent has an intense dark brown color, a high organic load (COD between 1382 and 4290 mg/L) and low biodegradability (BOD₅/COD between 0.19 and 0.38).

The characteristics of this wastewater mean that the viability of conventional biological treatments is very limited, leading to the option of physical-chemical treatments, namely coagulation/flocculation processes, which do not promote the effective reduction of the pollutant load, but only its concentration in a chemical sludge, the processing and final destination of which is increasingly expensive. Macrophyte beds are treatment systems that aim to maximize the physical (filtration, sedimentation), chemical (adsorption, precipitation, ion exchange) and biological (biodegradation, plant absorption, bacterial decomposition) processes typical of wetlands.

Two pilot-scale units were prepared, one containing only Leca as a filler and the other containing Leca and an intermediate layer of biochar. The different constitution of the units made it possible to evaluate the influence of the filler on the removal of pollutants present in the cork cooking effluent. The beds were planted with *Phragmites australis* and the performance evaluated in terms of COD, BOD₅, BOD₂₀, total phenols, color, nitrogen and phosphorus removal for operation with a residence time of 3 days and a hydraulic retention time of approximately 7 days. These systems were tested in 3 different stages where the organic load fed was varied.

In the 3 stages the beds were fed with average loads of (56.1; 76.4 and 135.7) g COD/m².d; (10.9; 22.6 and 28.7) g BOD₅/m².d; (13.9; 27.0 and 32.3) g BOD₂₀/m².d and (3.8; 4.7 and 5.0) g FT/m². d and obtained removals of (50.8; 79.3 and 64.3) % COD; (56.3; 92.9 and 73.6) % BOD₅; (75.6; 90.8 and 78.0) % BOD₂₀ and (72.4; 62.8 and 62.8) % FT for bed #1

and (57.7; 88.9 and 64.8) % COD; (59.2; 94.0 and 76.5) % BOD₅; (69.6; 93.9 and 74.8) % BOD₂₀ and (84.1; 87.5 and 80.3) % FT for bed #2. The performance of the macrophyte beds in the vertical configuration was superior to that obtained in the horizontal configuration, despite the higher organic loads. The addition of biochar gave a statistically significant advantage in the removal of total phenols and color. However, the color of the effluent treated by both beds was always visible and had characteristics incompatible with the legal discharge requirements.

Keywords

Cork;cork boiling wastewater;biodegradability;constructed wetlands

Índice

Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Acrónimos	xxi
1. Contexto.....	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Produção e Transformação da Cortiça	2
2.2. Efluente do cozimento da cortiça	3
2.3. Tecnologias de depuração do efluente do cozimento da cortiça	5
2.3.1. Tratamentos biológicos.....	6
2.3.2. Tratamentos físico-químicos	8
2.4. Leitos de macrófitas.....	11
2.4.1. Configuração.....	13
2.4.2. Desempenho das zonas húmidas construídas em efluentes industriais	14
3. Materiais e Métodos	17
3.1. Recolha e conservação do efluente	17
3.2. Montagem e instalação dos leitos	17
3.3. Cronologia de operação	19
3.4. Modo de operação.....	19
3.5. Determinações analíticas, parâmetros físico-químicos e equipamentos	21
3.5.1. Parâmetros físico-químicos	21
3.5.2. Determinações analíticas.....	21
3.5.2.1. Carência Química de Oxigénio	21
3.5.2.2. Carência Bioquímica de Oxigénio.....	21
3.5.2.3. Fenóis totais.....	22
3.5.2.4. Azoto e Fósforo	22
4. Resultados experimentais: tratamento e discussão	24
4.1. Caracterização do efluente do cozimento da cortiça	24
4.2. Parâmetros de operação	26
4.3. Parâmetros Físico-químicos	26
4.4. Remoção da matéria orgânica	27
4.5. Remoção de compostos fenólicos	31
4.6. Remoção da Cor.....	32
4.7. Remoção do azoto total kjeldahl e Fósforo total	33
5. Conclusão.....	35
6. Perspetivas futuras	36
Anexo	44

Lista de Figuras

Figura 1.1: Fluxograma do processo produtivo da indústria da cortiça, adaptado de (Santos, 2013).	3
Figura 2.1: Representação esquemática da posição das macrófitas na coluna de água, adaptado de (Botequilha, 2013)	12
Figura 2.2: Leito de macrófitas em configuração horizontal (A) e vertical (B), adaptado de (Dotro et al., 2017).	13
Figura 3.1: Localização dos leitos na Universidade da Beira Interior.	18
Figura 3.2: Legenda da apresentação dos leitos.	19

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Caracterização do efluente da operação de cozimento da cortiça pela literatura e comparação com a legislação.	4
Tabela 2.2: Resultados publicados para tratamento de ECC bruto por tratatamento biológico.	7
Tabela 2.3: Resultados publicados para tratamento de ECC bruto por tratatamento Físico (A) e Físico-químico (B).	8
Tabela 2.4: Resultados publicados para tratamento do ECC bruto por processos de oxidação avançados.	9
Tabela 2.5: Resultados publicados para tratamento de ECC bruto por tratamentos híbridos.	10
Tabela 2.6: Eficiência de remoção típica para os principais tipos de zonas húmidas de tratamento em efluentes domésticos, adaptado de (Dotro et al., 2017).	14
Tabela 2.7: Resultados do desempenho das zonas húmidas construídas em diferentes efluentes industriais.	15
Tabela 3.1: Características e dimensões dos sistemas de zonas húmidas.	18
Tabela 3.2: Condições operacionais durante cada uma das etapas.	20
Tabela 4.1: Composição do efluente do cozimento da cortiça bruto (média±desvio padrão) alimentado aos leitos durante cada etapa operacional.	24
Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do ECC ao longo de cada etapa.	26
Tabela 4.3: Valores de remoção dos sólidos suspensos.	27
Tabela 4.4: Resultados obtidos na remoção da carga orgânica em termos de CQO, CBO ₅ e CBO ₂₀	30
Tabela 4.5: Resultados obtidos através dos dois leitos na remoção dos fenóis totais.	31
Tabela 4.6: Resultados obtidos na remoção da cor(média±desvio padrão).	32
Tabela 4.7: Remoções de Azoto e fósforo obtidas ao longo das etapas.	34
Tabela I: : Valor-p relativos à comparação dos leitos relativamente aos parâmetros de operação e desempenho obtidos através do software SPSS..	44

Lista de Acrónimos

Abs ₅₈₀	Absorvência a 580 nm, cor
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 5 dias
CBO ₂₀	Carência Bioquímica de Oxigênio ao fim de 20 dias
CQO	Carência Química de Oxigênio
ECC	Efluente do Cozimento da Cortiça
FT	Fenóis Totais
L1 ou L#1	Leito 1
L2 ou L#2	Leito 2
n	Número de amostras
N-total	Azoto total
N-amoniacal	Azoto amoniacal
P-total	Fósforo total
Ph	Phragmites australis
SS	Sólidos Suspensos
SST	Sólidos Suspensos Totais
TRH	Tempo de retenção hidráulica

Capítulo 1

1. Contexto

A extração da cortiça continua sendo realizada com técnicas tradicionais de extração (descortiçamento) e processamento. A primeira etapa do processamento da cortiça que é designada por cozimento e que consiste na sua imersão em água em ebulição durante cerca de 1 a 1,5 h é caracterizada pelo elevado consumo de água, cerca de 400-1200 L de água/ton de cortiça processada e como consequência elevada produção de águas residuais. A etapa de cozimento melhora as propriedades texturais e plásticas da cortiça, tornando o material mais homogêneo, plano e elástico. No entanto as águas residuais produzidas nesta etapa são um grande problema ambiental, uma vez que, são caracterizadas por possuir baixa biodegradabilidade e uma intensa cor acastanhada, ambos os fatores restringem significativamente a viabilidade (Técnica e económica) dos tratamentos. Sendo que, não existe ainda uma solução tecnológica que se destaque relativamente à prevalente opção pela coagulação/floculação.

As atuais tecnologias de tratamento na sua maioria usam reagentes químicos com impacto ambiental grave, sendo por isso, necessário reduzir sua utilização ao mínimo. Face a esta situação surge a crescente necessidade do estudo e aplicação de técnicas mais amigas do ambiente, assim, surge o contexto do presente projeto (PRIMA/0010/2021) financiado pela Fundação para a Ciência e tecnologia (FCT) que visa à otimização de lagoas de macrófitas em escala piloto para o tratamento de águas residuais produzidas pela indústria da cortiça, onde dois leitos em configuração vertical foram preparados (Um só com Leca e outro com Leca e biocarvão) e mantidos em funcionamento contínuo com períodos de alimentação de 3 em 3 dias sem paragens. A atividade biológica beneficiou-se do arejamento passivo, típico desta configuração. Tendo sido testado 3 níveis de carga orgânica. A comparação entre ambos os sistemas foi conseguida através de balanço mássico com compensação da evapotranspiração (para CQO, CBO₅, CBO₂₀, FT, N e P) e a remoção da cor foi avaliada também após a compensação da evapotranspiração. Parâmetros físico-químicos como pH (inicial e final), OD (antes e depois da alimentação) e temperatura foram registados e analisados.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Produção e Transformação da Cortiça

A cortiça é um material natural, reciclável e não tóxico extraído do sobreiro. O sobreiro (*Quercus suber L.*) é uma espécie comum ao longo da costa do Mediterrâneo Ocidental. Em termos médios durante um ano, cerca de 200 mil toneladas de cortiça são produzidas em todo o mundo. Portugal e Espanha em conjunto são responsáveis por cerca de 79% da produção mundial de cortiça, no entanto, Portugal assume a liderança mundial com uma produção média anual superior a 100 mil toneladas. Seguido por, Espanha, Marrocos, Argélia, Tunísia, Itália e França (APCOR, 2020).

A cortiça é extraída do sobreiro através de procedimentos tradicionais e rigorosamente regulamentados, após ciclos de crescimento de 9 a 12 anos (Gomes et al., 2013). Após a extração da cortiça, uma nova casca começa a crescer lentamente e as árvores permanecem saudáveis. Além disso, a extração periódica de cortiça aumenta a produção das árvores entre 250% e 400% em comparação com as árvores não utilizadas, e a espessura extra contribui para aumentar a taxa de sobrevivência das árvores em caso de incêndio, que são eventos comuns durante o verão na região mediterrânica (Amorim, 2008). Estas regulamentações pretendem assegurar uma vida útil de produção superior a 200 anos e, em última análise, contribuir para a preservação destes ecossistemas florestais naturais, que albergam uma grande biodiversidade, incluindo plantas e espécies animais ameaçadas, por outro lado, contribuem para a proteção do solo e para a regulação do ciclo hidrológico (Silva & Catry, 2006).

O ciclo de vida da cortiça é uma grande oportunidade para a economia circular, pois, além de fixarem CO₂, no final, as rolhas de cortiça são suscetíveis de serem reutilizadas como materiais de isolamento térmico e acústico, por outro lado, as sobras de cortiças originárias do processamento são totalmente aproveitadas. O pó é recuperado e utilizado para a produção de energia elétrica renovável, fornecendo em média 66% do calor e da energia consumida. Na etapa industrial, o ciclo de vida da cortiça é iniciado com a extração da casca do sobreiro, etapa designada por descortiçamento. Esta etapa é realizada na fase mais ativa do crescimento da cortiça, entre meados de maio ou princípio de junho até meados ou fim de agosto (APCOR, 2020).

Apenas após o terceiro descortiçamento da árvore é obtida uma cortiça que possui características apropriadas para a produção de rolhas de garrafas de vinho, no entanto, o material encontra-se contaminado com fungos, insetos e possui baixa elasticidade. Deste modo, existe a necessidade de a cortiça passar por um tratamento que permita ultrapassar estes pontos,

esse tratamento inicia-se com a estabilização da cortiça ao ar livre, que promove a diminuição do teor de água dando-se assim a cura da cortiça (perda da seiva). A etapa seguinte é o cozimento que consiste na imersão das pranchas de cortiça previamente estabilizadas em água em ebulição durante aproximadamente 1-1,5 h (Ponce-Robles et al., 2017). Esta etapa tem como objetivo: limpeza da matéria-prima; extração das substâncias solúveis em água; aumento da espessura reduzindo assim a densidade; e tornar o material maleável e macio (APCOR, 2020).

A figura 1.1 apresenta o resumo do processo industrial de transformação da cortiça, com destaque para a operação que gera a temática deste trabalho.

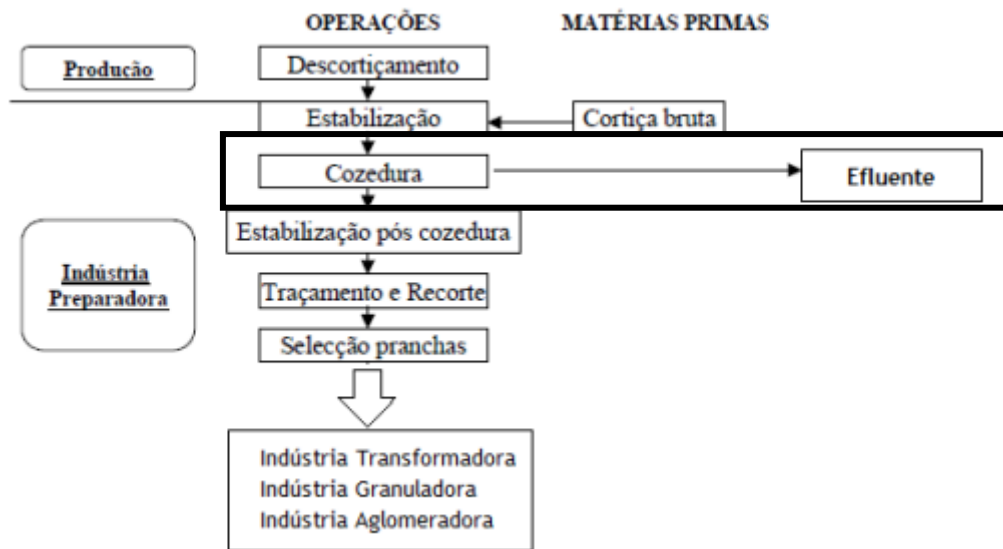


Figura 1.1: Fluxograma do processo produtivo da indústria da cortiça, adaptado de (Santos, 2013).

2.2. Efluente do cozimento da cortiça

Apesar de ser um procedimento tradicional e com recurso a água, o cozimento é uma etapa crítica para obter a purificação desta matéria-prima. O efluente gerado na etapa do cozimento da cortiça, vulgarmente designado como efluente do cozimento da cortiça (ECC) é uma solução aquosa complexa que contém extrativos de cortiça como ácidos fenólicos, taninos e polifenóis o que resulta na elevada carga orgânica de natureza biorecalcitrante e tóxica. Por outro lado, a composição do efluente apresenta uma grande variabilidade devido a muitas variáveis que influenciam as características da matéria-prima, nomeadamente, condições climáticas, condições do solo, dimensão, idade das árvores e outras relacionadas com a operação, sendo assim um efluente muito difícil de tratar (Mota-Panizio et al., 2021).

O efluente bruto é facilmente identificado devido à temperatura elevada, à cor castanho-escura forte e ao cheiro intenso a madeira cozida. Na literatura é feita a caracterização das águas do

cozimento da cortiça com o objetivo de propor técnicas de tratamento. São avaliados parâmetros como: o pH (4,4-6,5), a cor, Carência Química de Oxigênio (CQO) (1382-4290 mg/L), a carência biológica de oxigênio (CBO) (417-1750 mg/L), os Fenóis totais (FT) (103-720 mg/L) e os sólidos suspensos totais (SST) (239-523 mg/L). A variabilidade da composição do efluente depende do processo (nº de ciclos de utilização da água). A maior parte dos resultados publicados não pode ser correlacionada com a quantidade de cortiça processada, uma vez que é difícil ter acesso ao consumo específico de água. A tabela 2.1 apresenta a caracterização do ECC por diferentes autores e os valores máximos admissíveis pela legislação para descartar em meios recetores naturais (Bernardo et al., 2011; Domínguez et al., 2005; de Heredia et al., 2004; Lan et al., 2008)

Tabela 2.1: Caracterização do efluente da operação de cozimento da cortiça pela literatura e comparação com a legislação.

Parâmetros (unidades)						Referências
pH	SST (mg /L)	CQO (mg O ₂ /L)	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	FT ⁽¹⁾ (mg/L)	Cor ⁽²⁾	
5,4	-	1900	-	290	-	(Benitez et al., 2003)
4,7	280	4290	1750	720	0,114	(Dias-Machado et al., 2006)
6,5	-	2000	-	140	0,08	(Fernandes et al., 2015)
4,6	523	1382	417	116,3	0,116	(Gomes et al., 2018)
5,4	239	1558	481	103	0,094	(Gomes et al., 2018)
6,0-9,0	60	150	40	0,5	-	Valor máximo admissível ⁽³⁾

⁽¹⁾ Valor obtido em mg de ácido tânico/L; ⁽²⁾ Valores obtidos por leitura de absorvência a 580 nm; ⁽³⁾ De acordo com a Diretiva da UE 91/271/CEE.

Os parâmetros apresentados na tabela acima são muito superiores aos valores da legislação obrigando assim o tratamento do efluente. No entanto, a elevada carga orgânica com reduzida biodegradabilidade e caráter tóxico reduz significativamente a viabilidade das opções de tratamento convencionais, sendo comum a concretização de um pré-tratamento antes da descarga do efluente nos sistemas municipais de tratamento para conclusão do processo.

2.3. Tecnologias de depuração do efluente do cozimento da cortiça

Para garantir a rentabilidade das atividades de produção de fabrico é necessário minimizar os impactos negativos gerados pela indústria da cortiça através de soluções que tenham viabilidade económica e técnica e sejam suscetíveis de serem aplicados pelas fábricas, na sua maioria pequenas e médias empresas com baixos recursos técnicos e económicos (Mendonça et al., 2004). Em Portugal a maior parte dos sistemas de tratamento consistem em uma fase de pré-tratamento realizada na fábrica, nomeadamente coagulação/floculação, e em seguida o efluente é enviado para as estações de tratamento de águas residuais (ETAR) municipais com o objetivo de finalizar o processo de depuração (Ponce-Robles et al., 2018). Os custos crescentes de transporte e processamento das lamas químicas geradas na fase de pré-tratamento estão a levar as indústrias a procurarem alternativas mais económicas.

As ETAR convencionais não são capazes de realizar a remoção da carga orgânica e da cor devido à biodegradabilidade limitada, a natureza tóxica e ao elevado tamanho molecular dos poluentes associados a cor forte do ECC (Santos et al., 2013; Varea et al., 2001). A biodegradação é tida como um processo sustentável de tratamento de águas residuais, que ao ser aplicado em condições adequadas, pode promover uma redução eficiente do teor de matéria orgânica com requisitos mínimos de energia e consequentemente baixos custos, deste modo, a determinação da porção biodegradável do efluente é extremamente importante para a escolha do processo de tratamento. A biodegradabilidade que indica a porção possível de ser consumida por microrganismos é obtida pelo rácio entre a carência bioquímica de oxigénio (CBO_5 e/ou CBO_{20}) e a carência química de oxigénio (CQO) (Mozaffari et al., 2021).

O recurso a tecnologias de membrana, nomeadamente com seletividade ao nível da nanofiltração, tem permitido a concentração dos poluentes e a obtenção de um permeado com características compatíveis com a reutilização da água. Porém, atendendo à imperativa necessidade de assegurar que a cortiça está absolutamente isenta de contaminantes após a operação de cozimento a reutilização da água nesta etapa será difícil de ser concretizada. Relativamente ao concentrado produzido a única proposta, ainda assim com viabilidade e praticabilidade reduzida passa pela sua utilização pela indústria de curtumes. As tecnologias de membrana poderão ter um papel mais relevante na redução da carga poluente a eliminar caso aumentam as oportunidades para recuperação e valorização dos compostos fenólicos presentes, nomeadamente daqueles com capacidade para atuar como antioxidantes e até com potencial terapêutico (Santos et al., 2013)

Em termos gerais, a seletividade das membranas (i.e., desde microfiltração até osmose inversa) pode ser ajustada de forma a fracionar ou concentrar a carga poluente para posterior aplicação, com maior viabilidade, de processos de oxidação química. A concretização do fracionamento

sequencial do ECC permitiu estabelecer através de balanço que a fração com dimensão superior a 100 kDa corresponde a 56% da carga orgânica expressa em termos de CQO, a 53% dos FT e a 72% da cor (Santos et al., 2013). Ou seja, mesmo o recurso a membranas de microfiltração permite uma concentração significativa da carga poluente e cor, e até potencialmente superior à obtida através de processos de coagulação/floculação, os quais requerem ajuste das condições, consumo de reagentes e resultam na produção de um volume de lama significativo.

No caso do ECC a razão CBO_5/CQO encontra-se entre 0,19 e 0,38, abaixo do valor recomendado para a implementação bem-sucedida de tratamento biológico (0,40) (Metcalf & Eddy, 2013). Esta limitação restringe a aplicação de tratamentos biológicos fazendo com que sejam aplicados maioritariamente tratamentos físico-químicos. No entanto, vários autores optam por pré-tratamentos que permitam aumentar a biodegradabilidade do efluente, até ser viável o recurso a processo biológico de depuração, são utilizados pré-tratamentos como: ozonização (Benitez et al., 2003); oxidação fenton (Dias-Machado et al., 2006), oxidação de fenton e coagulação/floculação (Peres et al., 2004), foto-fenton solar (Pintor et al., 2011). A viabilidade económica dos processos físico-químicos é muito limitada, nomeadamente, se o objetivo for concretizar o tratamento do efluente para descarga ou reutilização.

2.3.1. Tratamentos biológicos

Os processos de tratamento biológico, nomeadamente os sistemas de lamas ativadas simples ou melhorados, têm sido exaustivamente utilizados para obter a depuração de efluentes domésticos e industriais. A experiência adquirida determina que o seu dimensionamento e implementação sejam concretizados com significativo sucesso. Porém, o consumo de energia é elevado e o seu desempenho está limitado aos efluentes contendo carga poluente biodegradável e ausência de tóxicos. (Benitez et al., 2003) testou o desempenho de um sistema de lamas ativadas com ECC e obteve remoções de carga orgânica entre 13-37% para tempos de retenção hidráulicos entre 24-96 horas, respetivamente (Tabela 2.2). Estes resultados demonstram que esta opção de tratamento, apesar dos custos energéticos elevados é insuficiente para obter um efluente suscetível de satisfazer os requisitos legais.

A digestão anaeróbia é a alternativa comum aos processos de tratamento biológico aeróbios, não só não requer o consumo de energia como permite um balanço energético positivo através da produção de biogás. Porém, a velocidade do processo de depuração é muito lenta para obter resultados de remoção semelhantes aos dos sistemas de lamas ativadas (Tabela 2.2). Ou seja, as características do ECC condicionam significativamente a viabilidade dos processos de tratamento biológico em condições aeróbias ou anaeróbias. Por outro lado, (Marques et al., 2014) desenvolveu um trabalho com objetivo de aproveitar o processo de digestão anaeróbia para converter a carga orgânica poluente do efluente do cozimento da cortiça em moléculas valiosas para a indústria, observou-se a produção de metano que variou de 0,126 a 0,142 m³/ kg de CQO em consórcio mesófilo realizado em frascos de batelada a 37±1°C (Marques et al., 2014).

Os leitos de macrófitas através do escoamento subsuperficial apresentam a vantagem da percolação através de um enchimento poroso (estratificado ou não), onde processos físicos, químicos e biológicos coexistem para aumentar o rendimento da remoção. Nestes sistemas o desenvolvimento do biofilme e da atividade biológica ocorre no material (ou materiais) porosos utilizados como enchimento, mas também associado às raízes das plantas macrófitas presentes no sistema. A presença e atividade das plantas garante a disponibilidade de algum oxigênio por transferência para o meio próximo das raízes. Assim, a dinâmica dos processos biológicos que ocorrem no sistema é complexa, nomeadamente em termos de disponibilidade de oxigênio. Este incremento e coexistência favorece a depuração de efluentes com matrizes complexas.

Durante 2,5 anos dois sistemas “*Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands for Cork Industry wastewater treatment*” (HSFCW) foram testados no tratamento do ECC sob tempos de retenção de 5 dias (Tabela 2.2), um plantado com *Phragmites australis* (Ph) e outro sem plantas, tendo-se concluído que a contribuição das plantas favorece a depuração. As cargas orgânicas testadas variaram entre 2,6 e 11,5 gCQO/m²/d para cargas hidráulicas entre 5,7 a 9,1 L/m²/d tendo-se obtido remoções da carga orgânica que variaram entre 61% e 91% de acordo com a época de ano (i.e., resultados associados à atividade das plantas) (Gomes et al., 2018). Na tabela 2.2 encontram-se outros exemplos de resultados obtidos para sistemas de tratamento biológico por diferentes autores.

Tabela 2.2: Resultados publicados para tratamento de ECC bruto por tratamento biológico.

Tipo de tratamento	Condições de operação	Remoção	Referência
Lamas ativadas	Biomassa aclimatizada a partir de sistema de lamas ativado. (24-96 h)	CQO 13-37%	(Benitez et al., 2003)
Estirpes de fungos	Temperatura: 25°C; pH: 4,7; CQO: 7,5 ± 0,5 g/L; Inóculo: 2 g/L; Agitação: 150 rpm; Tempo de incubação: 48 h a 5 dias.	CQO 50-62%; FT >80%; Cor 43-47%.	(Mendonça et al., 2004)
Digestão anaeróbia	3 - 6 g CQO/L; inóculo = 5 g SSV; temperatura = 37°C; volume total de 35 mL; volume dos ensaios 12,5 mL; Tempo de incubação 44 dias.	CQO 36-40%; FT 18%.	(Marques et al., 2014)
Zonas húmidas construídas	Fluxo intermitente 15 min; carga orgânica 2,55-11,54 gCQO/m ² /d; TRH 4,05 - 6,75 d; duração 850 d.	CQO 75%; FT 69,1% e cor 35%	(Gomes et al., 2018)

2.3.2. Tratamentos físico-químicos

A baixa biodegradabilidade do ECC restringe os tratamentos biológicos abrindo assim caminho para os tratamentos físico-químicos por exemplo as tecnologias de membranas (Ultrafiltração ou nanofiltração), coagulação floculação e os baseados em oxidação química (Ozonização, reagente de fenton, foto-fenton, peróxido de hidrogênio, etc.). Estes têm sido utilizados para o tratamento de águas residuais industriais ou até para atingir a biocompatibilidade necessária para a implementação de tratamentos biológicos (Ponce-Robles et al., 2019). No entanto, devido a complexidade dos efluentes, vários autores têm optado pelo estudo de sistemas combinados, os quais permitem assegurar o sucesso da depuração e controlar o custo do processo global.

Os estudos de pesquisa publicados com tecnologias para atingir os requisitos de descarga ou reutilização do efluente do cozimento da cortiça compreendem opções de tratamento de estágio único (um só processo de tratamento) (Tabela 2.3); processos de oxidação avançados (tabela 2.4) e tratamentos híbridos (integração ou combinação sequencial de duas ou mais tecnologias) (tabela 2.5).

Tabela 2.3: Resultados publicados para tratamento de ECC através de tratamento Físico (A) Físico-químico (B).

	tratamentos de estágio único	Condições de operação	Remoção	Referência
(A)	Ultrafiltração	MWCO 300 kDa; $\Delta P = 0,35-1,8$ bar; $L_p = 769$ L/mb/h/bar;	CQO 24-39%; FT 26-49%; Cor 66-83%.	(Benítez et al., 2006a)
	Nanofiltração	NF 150 - 300 Da; $\Delta P = 20$ bar; velocidade do fluxo cruzado = 2 m/s; T = 24°C.	CQO 87%; FT 96-99%; Cor 92-95%.	(Benítez et al., 2008)
		MWCO 0,125 kDa; permeabilidade hidráulica (L_p) = 5,2 L/h/m ² /bar; pressão transmembrana = 10 bar; caudal de circulação.	CQO 96/94,7%; FT 94,4/90,2%; Cor 99,9/99,8%.	(Bernardo et al., 2011)
(B)	Coagulação/Floculação	Coagulante (cloreto férrico (III) 200 a 1500 mg/L; pH ajustado 4-7; tempo de mistura de 5 min a 300 rpm;	CQO 35-65% e FT 40-90%.	(Domínguez et al., 2005)
		Coagulante Sulfato de alumínio 83 a 166 mg/L; pH ajustado 5 -10; 5 min de mistura a 300 rpm.	CQO 35-55%; FT 28-89%.	(Domínguez et al., 2007)
		Coagulante (cloreto férrico (III) 40% m/m), 1,6 - 4,2 mL/L; neutralizador (hidróxido de sódio, 32% m/m), 1,4 - 3,3 mL/L.	CQO 41-88%	(Vicente et al., 2022)

Tabela 2.4: Resultados publicados para tratamento do ECC bruto por processos de oxidação avançados.

Processos de oxidação avançado (POA)	Condições de operação	Remoção	Referência
Ozono/UV	T = 20-60 °C; p O ₃ = 1,43-4,45 kPa; lâmpada de mercúrio de alta pressão TQ 150 (λ = 185-436 nm) 150 W; 1,76 × 10 ⁻⁵ Einstein/s	CQO 97,8-97,9%; Fenóis totais 98,9-100; Cor 98-99%.	(Acero et al., 2004a)
Ozono	Concentração de ozono = 46 - 50 mg/L; caudal volumétrico 50 L/h; produção média = 40 mgO ₃ /min; agitador mecânico; doses de O ₃ aplicadas = 496 - 4,990 mg O ₃ /L; temperatura = 20°C; tempo =10-100 min; ajuste do pH.	CQO 15-62%; Fenóis totais 38-83%; Cor 57-92%.	(Gomes et al., 2013)
	Adição de 20 mg/L de (FeCl ₃ 6H ₂ O ou FeSO ₄ 7H ₂ O); caudal máximo de O ₂ = 6 L/min; [O ₂] = 90%; produção de o ₃ = 8,82 gO ₃ /h; caudal de gás = 0,2 Nm ³ /h; [O ₃] à entrada = 36 g O ₃ /m ³ ; [O ₃] à saída = 18 - 30 O ₃ /m ³ ; pré-tratamento físico-químico (coagulação e filtração); ajuste do pH.	CQO 14-62%.	(De Torres-Socias et al., 2013)
Reação de fenton	3,46 g/L de H ₂ O ₂ ; pH=3,5; 30 min; 30 °C; H ₂ O ₂ ; CQO de 0,78-2,78 em peso e Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ 0,11-0,50 em peso.	CQO 55%; Fenóis totais 77%.	(Wu et al., 2018)
	O sal FeCl ₂ .4H ₂ O foi utilizado como catalisador; 100mg/L de Fe ²⁺ ; 500 rpm; injeção de solução de H ₂ O ₂ a 30 %m/v.	CQO 58-87%; Fenóis totais 79-99,6%; Cor 38-90%.	(Garcia-Costa et al., 2022)

Os processos de oxidação avançados prevalecem na bibliografia, pois a produção de radicais altamente reativos e pouco seletivos favorecem a eliminação dos poluentes independentemente da sua complexidade. Assim, é comum a associação do ozono com radiação UV com peróxido de hidrogénio (Acero et al., 2004a) e a aplicação do ozono após alteração do pH (Gomes et al., 2013). O ozono é um poderoso oxidante que atua sem produção de lamas, tal como acontece com o reagente de Fenton, mas com viabilidade económica limitada pelo consumo de energia requerido na conversão do oxigénio em ozono. Assim, diversos autores têm sugerido que seja utilizado como opção de pré-tratamento dirigida para obter o incremento da biodegradabilidade e descoloração (Tabela 2.4).

O número de publicações recorrendo a processos de oxidação ativados através de radiação solar (i.e., foto-oxidação) tem aumentado, pois permitem níveis de depuração muito elevados com consumos energéticos reduzidos (Tabela 2.3).

Por outro lado, é difícil prever a natureza dos compostos resultantes da oxidação, devido à complexidade e variabilidade do complexo mecanismo de reação, além de diferentes sensibilidades para as condições de reação (por exemplo, pH, temperatura, etc.) que dependem do tipo de águas residuais em estudo. Os métodos de oxidação têm potencial para a mineralização completa (i.e., conversão dos poluentes em CO₂, H₂O e sais minerais), no entanto, isso pode torná-los altamente dispendiosos. A tabela 2.5 apresenta ainda opções de combinação de tecnologias para a depuração do efluente.

Tabela 2.5: Resultados publicados para tratamento de ECC bruto por tratamentos híbridos.

Tratamentos híbridos	Condições de operação	Remoção	Referência
Ozono/Lamas ativadas	Caudal de O ₂ = 50 L/h; pressão de saída de O ₃ = 0,40-2,98 kPa; pH = 5,35; T = 20 °C. mistura e arejamento contínuos; aclimatação da biomassa; sistema contínuo.	CQO 77-80%; Fenóis totais 78-85%; Cor 19-73%.	(Benitez et al., 2003)
Ultrafiltração/Ozonização	MWCO = 10 - 100 kDa; temperatura = 20°C; velocidade tangencial do fluxo = 0,87 m/s; pressão transmembranar = 1 - 3 bar; tempo = 15 - 20 min; Tratamento com ozono, concentração de ozono = 23 - 27 mg/L; caudal volumétrico 50 L/h; produção média = 20,8 mgO ₃ / min; temperatura = 20°C; relação ozono/CQO = 0,15/0,6;	CQO 17-69%; Fenóis totais 68-96%; Cor 24-97%.	(Santos et al., 2013)
Ultrassons/fenton	3,46 g/L de H ₂ O ₂ ; pH=3,5; 30 min; 30°C; H ₂ O ₂ : CQO de 0,78-2,78 em peso e Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ 0,11-0,50 em peso; Banho de ultrassons 25 kHz, 150 W, 400 - 800 ml de amostra; 30°C	CQO 57%; Fenóis totais 81%.	(Wu et al., 2018)
Coagulação/ floculação/ adsorção	2,5 g/L de FeSO ₄ -7H ₂ O/NaOH como floculante, 500 rpm durante 30 min a 30°C, pH ajustado a 9,5; 5 g/L de resíduos de coco como adsorvente, 450 rpm durante 10 min a 30°C	CQO 86-98%; Fenóis totais 90-100%; Cor 90-100%.	(Ge et al., 2018)
Zonas húmidas construídas/ Ozonização	390 d; enchimento com agregado leve; 38% de porosidade; Ph; T = 18 - 23 °C; Ozonização: T = 20±2 °C; 1500 rpm; relação O ₃ /CQO = 0,25 - 0,54; O ₃ aplicado = 30 - 43 mg/L; taxa de carga orgânica = 4,41 - 9,94 gCQO/m ² /d; tempo de residência hidráulica = 5 - 6,2 d; caudal da bomba = 0,03 - 0,38 L/d; taxa de carga hidráulica = 6 - 7,3 L/m ² /d	CQO 78-88%; Fenóis totais 71-89%; Cor 43-89%.	(Gomes et al., 2020)

Apesar de existirem diversas propostas de tratamento para as águas residuais produzidas pela indústria corticeira a sua implementação é reduzida devido à complexidade dos processos,

elevados custos de operação e investimento, consumo energético elevado relativamente à dimensão e recursos financeiros da maioria das unidades industriais. Uma alternativa consiste na limitação da intensidade das fases de pré-tratamento ao nível necessário para que as opções de tratamento biológico subsequentes sejam implementadas com sucesso, nomeadamente através da conversão da matéria orgânica em intermediários facilmente biodegradáveis, seguido pela oxidação biológica desses intermediários em biogás, biomassa e água (Mantzavinos & Psillakis, 2004).

2.4. Leitos de macrófitas

Os leitos de macrófitas, também designados por zonas húmidas construídas são sistemas de tratamento de águas residuais projetados para reproduzir de modo controlado os processos (Físicos, químicas e biológicos) que ocorrem nas zonas húmidas naturais. Este sistema de tratamento teve sua origem na Alemanha na década de 1950, tendo então, os primeiros sistemas em grande escala sido implementados na década seguinte no tratamento de efluentes domésticos de pequenas populações, frequentemente com localização remota e caudais com variação sazonal. Apesar da desconfiança dos engenheiros civis e autoridades hídricas, estes sistemas foram amplamente aceites em todo o mundo. Inicialmente estes foram utilizados para efluentes domésticos, no entanto, atualmente tem sido verificado e explorado o seu potencial para efluentes industriais como por exemplo o da indústria de laticínios, têxtil, refinarias de petróleo, etc. (Ahmed et al., 2017; Vymazal, 2010) .

Estes sistemas promovem o tratamento das águas residuais por combinação integrada de diferentes interações entre as plantas, substrato, solo e microrganismos. São efetuadas interações biológicas (biodegradação), físico-químicas (sorção) e químicas (oxidação). O solo (i.e., material de enchimento Leca e biocarvão) atua como principal suporte para o crescimento de filmes microbianos e plantas, a matriz do solo possui ainda uma influência determinante nos processos hidráulicos, tanto sua composição química como parâmetros físicos, tais como, a distribuição granulométrica, espaço de poros intersticiais, tamanho efetivo dos grãos, graus de irregularidade e o coeficiente de permeabilidade. A presença da vegetação promove redução da velocidade da água, criando condições para sedimentação dos sólidos suspensos, o crescimento de raízes dentro do meio de enchimento influencia a decomposição da matéria orgânica. As plantas são essenciais na remoção de poluentes, a planta utilizada neste trabalho é a *Phragmites australis*, que segundo (El Barkaoui et al., 2023) é a espécie mais utilizada na Europa devido a sua eficiência, resistência a pragas e doenças, tolerância a poluente, etc. o mesmo demonstra que zonas transplantadas com esta espécie têm maior capacidade de remover carga orgânica. Estas são plantas emergentes que podem atingir alturas de 2 a 5m, tem caules verticais e robustos, (Ahmed et al., 2017; Yang et al., 2006). A figura 2.1 apresenta exemplo de como estas podem estar dispostas dentro dos sistemas.

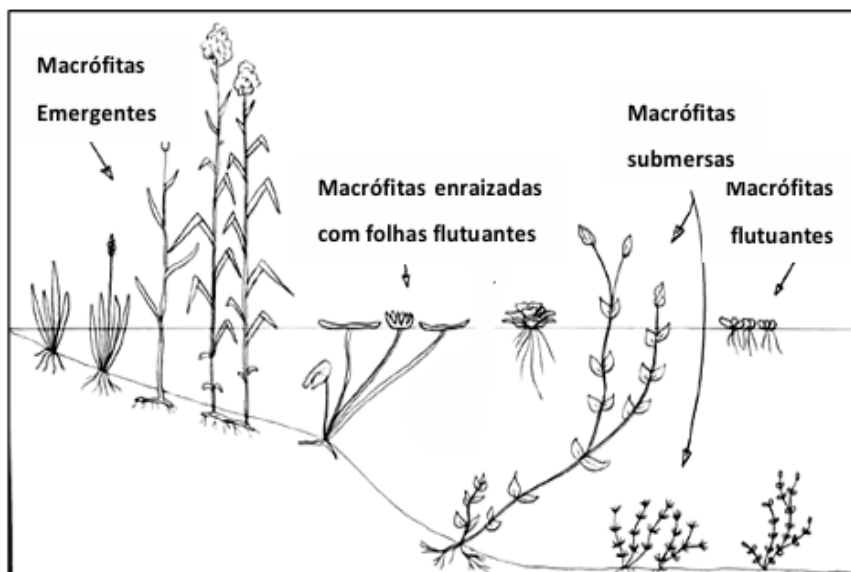


Figura 2.1: Representação esquemática da posição das macrófitas na coluna de água, adaptado de (Botequilha, 2013).

As zonas húmidas construídas são classificadas quanto a trajetória das águas residuais (horizontal ou vertical) e quanto ao tipo de macrófitas (flutuante livres, emergentes ou submersas). Além disso, estas podem ser combinadas para formar sistemas híbridos e assim aproveitar as características de cada configuração ou até mesmo serem utilizadas acopladas a outras tecnologias de tratamento. As zonas húmidas construídas de fluxo horizontal são as mais utilizadas, porém, sua principal limitação é a necessidade de extensas áreas de terra. As zonas húmidas construídas destacam-se das outras tecnologias por serem uma abordagem amigável ao ambiente, facilitarem a reutilização da água, apresentarem baixo custo de manutenção/operação, baixo custo energético, dispensarem a utilização de produtos químicos. Por outro lado, apresentam a desvantagem de poderem sofrer colmatagem, são intolerantes a condições de secagem completa, a amônia e pesticidas presentes em determinados efluentes têm efeito prejudicial para as plantas (Dotro et al., 2017)

As zonas húmidas construídas apresentam um histórico de aplicações bem-sucedidas no tratamento de águas residuais domésticas e industriais. No contexto dos efluentes industriais apresenta remoções entre 64-96% (Vymazal, 2009a), dentre estas constam as destilarias (64%); indústria agroalimentar (92%); as queijarias (96%) etc. Para intensificar os processos de tratamento têm sido estudadas opções de melhoramento como é o caso de sistemas híbridos que combinam zonas húmidas de fluxo horizontal e vertical ou ainda por aumento da capacidade aeróbia através da aplicação de arejamento artificial. (Saeed et al., 2012a) apresenta remoções de cerca de 98% de matéria orgânica nas águas residuais da indústria de curtume com recurso a sistemas híbridos.

O sucesso na aplicação das zonas húmidas construídas depende de complexos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem simultaneamente nos diferentes micro-sítios e sob diversas

condições o que aumenta a diversidade das atividades microbianas tais como absorção biológica, nitrificação, desnitrificação, biotransformação, co metabolismo, etc. E torna-se vantajoso no caso de águas residuais complexas como as do cozimento da cortiça. (Gomes et al., 2018).

2.4.1. Configuração

Estas podem ser apresentadas em regime de fluxo horizontal ou vertical. No sistema de fluxo horizontal é gerado um ambiente mais anaeróbio e a área transversal desempenha uma função dominante na eficiência do processo de descontaminação, este facto constitui uma grande desvantagem para esta configuração, que é a grande necessidade de terreno. Por outro lado, os sistemas de macrófitas com configuração vertical além de reduzirem a necessidade de área para implantação, acrescentam ao processo de transferência de oxigénio pelas raízes das plantas o obtido através do escoamento vertical através do leito (i.e., do topo para a base). Ou seja, a disponibilidade de oxigénio dissolvido é superior assim como a contribuição dos processos biológicos aeróbios (Dotro et al., 2017). Frequentemente na configuração vertical são colocados no leito tubos perfurados que incrementam o arejamento além de servirem para recolha de amostras. A figura 2.2 apresenta o diagrama de sistemas com fluxo horizontal (A) e vertical (B).

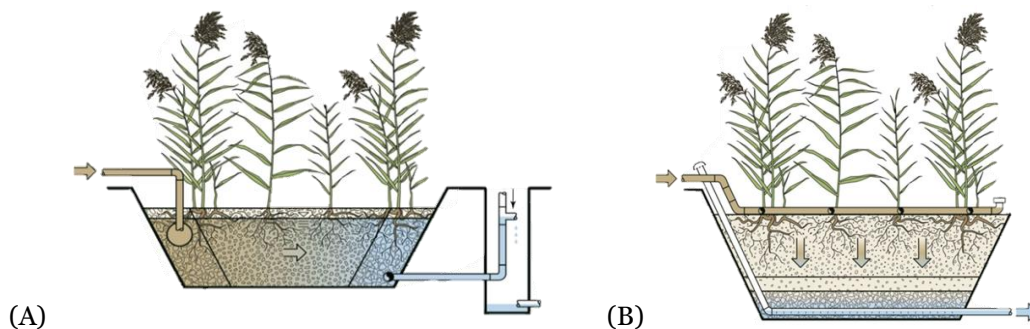


Figura 2.2: Leito de macrófitas em configuração horizontal (A) e vertical (B), adaptado de (Dotro et al., 2017).

As zonas húmidas de fluxo vertical (figura 2.2) são concebidas de modo a apresentarem um fluxo de água vertical, isto é conseguido por gravidade ou por meio de bombas. É calculado o tempo necessário para as águas percolarem através dos canais verticais e a alimentação de efluente é feito de forma intermitente. As raízes das plantas permitem a transferência de oxigénio para o subsolo e os períodos de seca permitem a difusão do oxigénio para o interior do sistema, aumentando assim a degradação aeróbia. O sistema de fluxo vertical promove vários processos de descontaminação e degradação, nomeadamente adsorção, filtração, biodegradação e tem sucesso na remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão. O custo financeiro é menor no vertical pois o horizontal necessita de maior área para ser aplicado (Hassan et al., 2021). Na Tabela 2.5 compara-se o desempenho de ambas as configurações com efluentes domésticos após

tratamento primário, essencialmente implementado para redução do teor de sólidos suspensos salvaguardando a ocorrência da colmatação dos leitos.

Tabela 2.6: Eficiência de remoção típica para os principais tipos de zonas húmidas no tratamento secundário de efluentes domésticos (Dotro et al., 2017).

Tipo de sistema	Descrição	Remoções (%)				
		SST	CQO	N amoniacal	N-total	P-total
Horizontal	Um filtro à base de areia ou cascalho, mantendo o nível da água abaixo da superfície; Ocorrem principalmente processos de degradação anaeróbios; Necessita de tratamento primário para evitar entupimento; Utiliza plantas emergentes (macrófitas).	>80%	>80%	20-30%	30-50%	10-20%
Vertical	O carregamento é feito de forma intermitente na superfície e percola verticalmente através do filtro; Entre duas cargas, o ar volta a entrar nos poros e areja o filtro para que ocorram principalmente processos de degradação aeróbia; Necessita de tratamento primário para evitar entupimento do filtro; Utiliza plantas emergentes (macrófitas).	>90%	>90%	>90%	<20%	10-20%

Em comparação com outros sistemas de tratamento convencionais, as zonas húmidas construídas apresentam menor ou até nenhum requisito de energia externa. São sistemas robustos de tratamento e que possuem a vantagem de tolerar flutuações do caudal e de carga influente. Estes sistemas removem os sólidos suspensos e a matéria orgânica particulada por sedimentação e filtração; a matéria orgânica dissolvida é removida por degradação biológica (aeróbica e anaeróbica); o azoto passa por amonificação seguida de nitrificação e desnitrificação e por fim absorção pelas plantas e exportação através da biomassa; o fósforo é removido por reações de adsorção-precipitação determinadas pelas propriedades do meio filtrante e então absorção pelas plantas e exportação através da biomassa (Dotro et al., 2017)

2.4.2. Desempenho das zonas húmidas construídas em efluentes industriais

As vantagens dos leitos de macrófitas relativamente aos sistemas de tratamento convencionais, nomeadamente em termos energéticos, custos de construção e de operação reduzidos, além da simplicidade de operação e robustez têm progressivamente determinado a sua utilização com efluentes industriais (Tabela 2.6).

Tabela 2.7: Resultados do desempenho das zonas húmidas construídas em diferentes efluentes industriais.

Indústria	Características	Remoções	Referência
Têxtil	Configuração horizontal com <i>Phragmites australis</i> ; Corantes; CBO/CQO limitado; Sais e metais pesados.	CQO 86-93%.	(Davies et al., 2006)
Queijarias	Configuração horizontal com arejamento; Enchimento: (cascalho + resíduos cerâmicos + moídos + magnetita + zeólita + areia).	CQO 96%; CBO 98%; SST 94% e N-total 62%.	(Vymazal, 2009)
Lixiviados	Carga orgânica elevada; Razão CQO/CBO elevada; NH ₃ /NH ₄ ⁺ ; Compostos recalcitrantes; Metais pesados;	CQO 33%; CBO ₅ 25%; SST 55% e N-total 33%	(Vymazal, 2009)
Matadouro	Configuração vertical + Horizontal. Enchimento: (turfa de coco + escória de cúpula e cascalho de ervilha).	CQO 56% e CBO 78%.	(Saeed et al., 2012)

Diversos artigos publicados neste contexto revelam algumas recomendações: as plantas selecionadas devem apresentar elevada tolerância às diversas classes de poluentes e às características do efluente, nomeadamente valor de pH, natureza e concentração de metais pesados e sais, sendo que as espécies mais testadas são a *Phragmites australis*, *Typha latifolia* e *Scirpus spp.* Os restantes fatores com influência no desempenho dos leitos são o tipo de configuração, sendo o desempenho da configuração horizontal com fluxo subsuperficial superior ao da configuração vertical na remoção de metais pesados. A superior disponibilidade de oxigénio da configuração vertical favorece a remoção da carga orgânica, de azoto total e amoniacal. No caso dos efluentes contendo teores elevados de SS é recomendada a implementação de pré-tratamento para evitar a colmatação dos leitos. O principal parâmetro operacional que determina o incremento da remoção é determinado pelo tempo de retenção hidráulico (TRH), sendo que maiores tempos determinam maiores remoções (Botequilha, 2013).

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo consta a descrição dos procedimentos experimentais e as determinações analíticas utilizadas para a caracterização do efluente do cozimento da cortiça, bem como, das amostras de efluente antes e após tratamento.

O presente estudo foi efetuado mediante recolha e conservação do efluente do cozimento da cortiça, conforme o descrito no subcapítulo 3.1. Sendo que a montagem dos sistemas, a cronologia do funcionamento e o modo de operação encontram-se descritas nos subcapítulos 3.2-3.4. As determinações analíticas, bem como, os equipamentos e reagentes utilizados para cada determinação encontram-se descritos no subcapítulo 3.5. Os ensaios de biodegradabilidade aeróbia foram concretizados utilizando biomassa (inóculo) proveniente da ETAR da Covilhã (sistema de lamas ativadas).

3.1. Recolha e conservação do efluente

O efluente originário da fase de purificação da cortiça foi recolhido à saída do tanque de equalização e homogeneização de uma unidade industrial, localizada em Ponte Sor (Distrito de Portalegre). Após o transporte do efluente este foi conservado a -18 °C de modo a preservar as suas características até ao período de sua utilização. O trabalho requereu um total seis viagens para recolha de cerca de 1700 L de efluente.

3.2. Montagem e instalação dos leitos

Foram preparados dois leitos (com e sem camada de biocarvão) de macrófitas (*Phragmites australis*) dispostos de modo a funcionarem em regime de fluxo vertical. Os leitos estão localizados na Universidade da Beira Interior (UBI), Covilhã, Portugal, em uma zona com exposição ao sol (Figura 3.1).



Figura 3.1: Localização dos leitos na universidade da beira interior.

A tabela 3.1 contém as principais características dos leitos utilizados e respetiva designação.

Tabela 3.1: Características e dimensões dos sistemas de zonas húmidas.

	Leito #1 (Leca)	Leito #2 (Leca + Biocarvão)
Volume total do tambor(L)	60	
Diâmetro da tampa(cm)	35	
Altura total do tambor (cm)	62,5	
Altura da saída superior	55	
Leca (Marca registada)	ARGEX3-8	
Tamanho do grânulo (mm)	8-12,5	
Densidade (kg/m ³)	287	
Adsorção de água (massa seca, %)	22,7	
Biocarvão (Marca registada)	--	Poo7742 (Cognoscitiva)
Tamanho do grânulo (mm)	--	0,3-0,5
Quantidade utilizada (Kg)	--	15
Volume útil após hidratação (L)	23,76	23,94
Superfície (m ²)	0,5	

Os leitos foram preparados de modo distinto com o objetivo de avaliar o desempenho e influência do enchimento na depuração do efluente. Sendo o leito #1 simplesmente constituído por Leca e o leito #2 constituído por uma camada central de biocarvão e duas de Leca, a camada da base é constituída por 11,20 kg de Leca, ocupa 39 L do volume total e uma altura de 30 cm; a camada central é constituída por 15 kg de biocarvão e possui 15 cm de altura e a camada do topo é constituída por 4,31 kg de Leca, ocupa um volume de 15 L e possui 15 cm de altura. Na figura 3.2 encontra-se o esquema de apresentação dos sistemas.

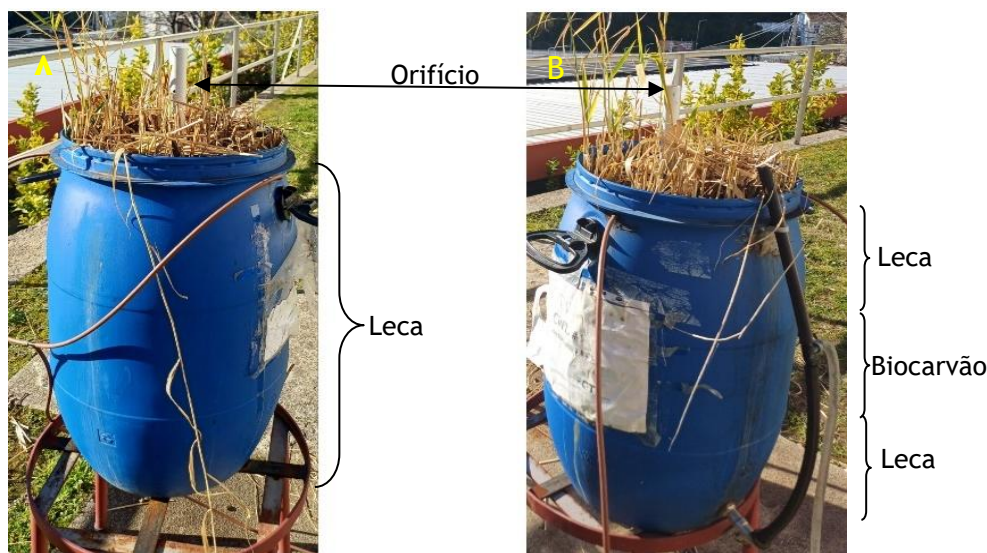


Figura 3.2: Legenda da apresentação dos leitos.

Os leitos possuem na base interna e na sua secção reta tubos circulares para implementação de arejamento artificial, porém não foram utilizados. O orifício ou tubo central perfurado deste o meio do sistema foi utilizado para recolher amostras para a medição do oxigénio dissolvido (OD) e a temperatura no interior do sistema.

3.3. Cronologia de operação

O estudo e avaliação da viabilidade e eficácia do tratamento de zonas húmidas construídas em fluxo vertical para o ECC foi efetuado através de experiências em escala piloto, cujo início foi a 02/02/2023 tendo a duração de 228 dias, divididos em 6 fases com cargas orgânicas que variaram entre 49 e 87 gCQO/m²/d. Durante o estudo as duas unidades apresentadas na figura 3.2 foram usadas para avaliar as remoções de CQO, CBO, compostos fenólicos totais, Azoto, Fósforo e descoloração. O atual trabalho é uma continuação do anterior estudo, este iniciou a 10 de novembro de 2023 e consistiu em 3 etapas avaliadas durante 224 dias, sendo que a duração de cada fase foi determinada pela estabilização dos valores de CQO, ou seja, até serem obtidos valores de remoção de CQO com variação inferior a 5% em ambos os sistemas.

3.4. Modo de operação

A operação foi concretizada em modo *batch* com realização da alimentação a cada 3 dias (em regime intermitente), onde primeiro eram recolhidas amostras para a medição do OD e a temperatura em cada leito a partir do tubo central, de seguida era feita a drenagem dos sistemas (com conservação das amostras das saídas dos dois leitos), então a alimentação (com conservação de uma amostra de entrada) e posteriormente a recolha de amostras do interior dos sistemas para a medição do OD. As amostras de entrada e da saída dos leitos foram monitoradas

em termos dos seguintes parâmetros: pH, condutividade, cor, CQO, CBO₅, CBO₂₀, Fenóis totais, N-total, N-amoniaco e P-total. A UBI possui uma estação meteorológica perto da localização dos leitos, o que permitiu obter dados de temperatura máxima e mínima.

As taxas de remoção da matéria orgânica foram calculadas através de balanços de massa e a percentagem de remoção calculada em relação a quantidade alimentada. As taxas de remoção máxima foram calculadas e apresentadas em g/m²/d, que é um parâmetro comum para avaliar o desempenho das zonas húmidas (Gomes et al., 2018a). O efeito da evaporação e da evapotranspiração é significativo por isso a expressão dos resultados deste modo é considerada mais adequada para avaliar as eficiências de remoção.

A análise estatística realizada através do SPSS (versão 29) pretendeu comparar as médias de duas amostras independentes (i.e., obtidas no Leito#1 e Leito#2) relativamente à concentração de oxigénio dissolvido medida antes e depois da alimentação dos leitos, valores das percentagens de remoção da CQO e dos fenóis totais em termos de balanço mássico. As amostras foram avaliadas relativamente a apresentarem distribuição normal (Teste Shapiro-Wilk), caso apresentassem distribuição normal concretizou-se o teste t-student para amostras independentes recorrendo-se ao teste de Levene para avaliar a igualdade das variâncias. No caso de alguma das amostras não observar a distribuição normal a comparação foi concretizada através do Teste Mann-Whitney U. A análise estatística foi concretizada para um nível de significância de 0,05 (ou seja, nível de confiança de 95%) e para amostras com dimensão igual ou superior a 10. Nas etapas em que os valores-p calculados. O Excel foi usado para calcular média e desvio padrão. A tabela 5.1 do anexo 1 contém os resultados estatísticos obtidos através do software SPSS.

Tabela 3.2: Condições operacionais durante cada uma das etapas.

Parâmetro (unidade)	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
n	32	15	29
Duração (d)	94	43	87
Estação	Inverno	Inverno-verão	Verão
Temperatura ambiente (°C)	15,8±2,70	16,8±2,10	16,7±3,70
Diluição da amostra de alimentação	1:2	1:1,25	-
Tempo de retenção hidráulico(d)	7,128 (Leito#1) e 7,182 (Leito#2)		
Taxa de carregamento hidráulico (L/m ² /d)	0,0234		
Taxa de carregamento orgânico (gCQO/m ² /d)	50,8±4,2	79,3±6,8	135,7±6,4

3.5. Determinações analíticas, parâmetros físico-químicos e equipamentos

Amostras de entrada e saída dos leitos foram recolhidas e algumas preservadas de modo a avaliar as unidades relativamente ao desempenho na remoção da cor, CQO, CBO, Fenóis totais, Azoto e Fósforo. Outros parâmetros como o pH, OD e condutividade também foram medidos.

3.5.1. Parâmetros físico-químicos

O OD foi controlado mediante recolha de amostras em pontos de amostragem interna (tubo central), o aparelho utilizado para sua medição foi o inoLab Oxi Nível 3 (WTW, Alemanha) que também fornecia os valores da temperatura no interior do sistema. O pH foi monitorado através do aparelho 827 pH lab Metrohm (Suíça). A medição da condutividade foi efetuada através do inoLab multiparâmetro Nível 1 (WTW, Alemanha). Para a medição da cor as amostras foram diluídas (1:10) e a absorvância medida a 580nm num espectrofotômetro Helios Omega (Thermo Scientific, Reino unido) conforme o referenciado por vários autores no caso do ECC (Gomes et al., 2013).

3.5.2. Determinações analíticas

Os reagentes utilizados neste estudo foram adquiridos à Fulka (Suíça), à Merck (Alemanha), à Sigma-Aldrich (Suíça).

3.5.2.1. Carência Química de Oxigénio

A determinação da CQO é utilizada em química ambiental para a quantificação da matéria orgânica presente na água, que pode ser oxidada quimicamente e avalia a eficiência dos processos de tratamento de águas residuais. Esta determinação foi efetuada através do procedimento descrito no Standard Methods que resumidamente consiste na utilização de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador, para a oxidação da matéria orgânica presente no efluente. Os reagentes são adicionados a um volume de amostra e colocadas em um digestor a $150^\circ C$ durante 120min, após a digestão o excesso do oxidante é titulado, neste caso foi através de um titulador automático Metrohm 665 Dosimat (Alemanha).

3.5.2.2. Carência Bioquímica de Oxigénio

A determinação da CBO foi efetuada pelo procedimento descrito em Santos, 2013. Este ensaio quantifica indiretamente a matéria orgânica suscetível de ser biodegradada, a quantificação é

feita através da medição da quantidade de oxigênio consumido na degradação bioquímica da matéria orgânica presente na amostra de água durante períodos de incubação de 5 dias (CBO₅) ou 20 dias (CBO₂₀). A maior parte dos autores efetuou simplesmente a medição do CBO₅, no entanto, neste projeto foi efetuada a determinação do CBO₂₀ apesar de requerer mais tempo, possui a vantagem de corresponder a cerca de 99% da matéria orgânica biodegradável, enquanto, o CBO₅ dá-nos informação acerca de 75% da matéria orgânica, pois o aumento do tempo de incubação permite ao inóculo a adaptação à natureza biorecalcitrante do efluente. Esta opção é comum quando se pretende analisar a biodegradabilidade de efluentes industriais.

3.5.2.3. Fenóis totais

A quantificação dos fenóis totais presentes nas amostras foi efetuada através do método de *Folin-Ciocalteu* (Benitez et al., 2003) e os resultados expressos em concentração de ácido tânico, por meio do qual estabeleceu-se uma curva de calibração que relaciona a absorvência a 765 nm e a concentração. Resumidamente este baseia-se na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico, constituintes do reagente Folin-Ciocalteu pelos compostos fenólicos presentes nas amostras, o que resulta num complexo azul que pode ser medido espectrofotometricamente, a reação ocorre em meio básico que é obtido por adição de uma solução de carbonato de sódio 20%.

3.5.2.4. Azoto e Fósforo

As determinações de N-total kjeldahl, N-amoniacal e P-total, foram concretizados através da utilização dos testes de cuvete nomeadamente LCK238 (5 e 40 mg NL⁻¹), LCK305 (1-12 mgL⁻¹ NH₄-N) e LC350 (2 e 20 mg PL⁻¹) da Hach-Lange (Alemanha).

Capítulo 4

4. Resultados experimentais: tratamento e discussão

4.1. Caracterização do efluente do cozimento da cortiça

A tabela 4.1 contém as características do ECC bruto correspondente à 6 recolhas, o qual foi utilizado ao longo do estudo que consistiu em 3 etapas (i.e., 3 condições de operação, carga orgânica influente e condições climáticas).

Tabela 4.1: Caracterização do efluente do cozimento da cortiça bruto alimentado aos leitos durante cada etapa operacional.

Parâmetro (unidades)	Amostras/Recolha*						média±desvio padrão
	1	2	3	4	5	6	
pH	5,12	5,32	5,32	5,9	5,19	5,31	5,36±0,28
Condutividade (μScm^{-1})	764	735	577	507	601	1087	712±208
Sólidos suspensos(mgL^{-1})	100	183	195	170	290	150	181±57
CQO ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	2307	2664	1625	2119	1655	1332	1950±498
CBO ₅ ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	475	576	360	594	689	260	492±160
CBO ₂₀ ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	658	770	462	711	814	412	638±165
CBO ₅ /CQO	0,206	0,216	0,222	0,280	0,416	0,195	0,255±0,084
CBO ₂₀ /CQO	0,285	0,289	0,284	0,336	0,492	0,309	0,333±0,081
N-total ⁽³⁾ (Nmg/L)	21,8	9,26	11,9	11,4	8,29	-	12,5±5,390
N-amoniacoal (mg/L)	1,41	0,836	0,565	0,783	0,503	2,55	1,11±0,776
P-total (Pmg/L)	9,33	10,1	6,12	9,33	13,5	18,9	11,2±4,44
A580 ⁽¹⁾	0,093	0,111	0,089	0,133	0,096	0,164	0,114±0,029
Fenóis totais (mgL^{-1}) ⁽²⁾	216	174	270	112	132	73	168±72,0

⁽¹⁾ Absorvência medida a 580 nm, diluição 1:10 ⁽²⁾ Fenóis totais expressos em concentração de ácido tânico, absorvência a 765 nm, diluição 1:10 ⁽³⁾ Azoto Total Kjeldahl.

*Amostra/recolha 1: 25/11/2023; 2: 13/12/2023; 3: 26/02/2024; 4: 25/04/2024; 5: 13/05/2024; 6: 02/08/2024.

Na tabela acima destacam-se a forte coloração do efluente, a baixa biodegradabilidade e a elevada carga orgânica em linha com os demais autores. Outro ponto notável é o elevado desvio padrão para os parâmetros, no entanto, esse facto é natural visto que se trabalhou com efluente real onde há mudanças nas características entre cada recolha devido a alteração da matéria-prima na unidade industrial e objetivos de produção.

De um modo geral, os parâmetros apresentados na tabela acima encontram-se dentro do intervalo de valores apresentados na tabela 2.1 para a caracterização do ECC de acordo com a literatura. Em um estudo recente, (Gomes et al., 2018) efetuou a caracterização do ECC para a mesma indústria onde as amostras foram recolhidas neste estudo, cujos resultados encontram-se na tabela 2.1. Os valores obtidos através do presente estudo diferem pouco dos anteriores para a mesma indústria, o que é natural visto que a composição do efluente depende do tipo de material de cortiça a cozer, do número de ciclos de reutilização da água de cozimento, das condições climáticas da região onde é colhida a cortiça, do solo, etc (Marques et al., 2014). Os valores do CQO variaram entre 1332-2664 mgL⁻¹ o que evidencia o problema anteriormente colocado da baixa biodegradabilidade, quando relacionados com os valores obtidos de CBO₅ 260-689 mgL⁻¹ e CBO₂₀ 412-814 mgL⁻¹, que geraram índices de biodegradabilidade de 0,20-0,42 e 0,28-0,49 respetivamente. No entanto, na sua maioria os índices de biodegradabilidade mantiveram-se sempre abaixo do valor recomendado para a implementação de tratamento biológico (0,4) (Metcalf & Eddy, 2013), estes resultados concordam com anteriores estudos como o de (Dias-Machado et al., 2006) que apresenta valores de biodegradabilidade de 0,15-0,21 para o ECC.

Os sólidos suspensos determinados contabilizam também partículas flutuantes de cortiça e sedimentos como areia e pó presentes nas pranchas de cortiça. A forte coloração é típica do ECC esta foi determinada por meio de diluição (1:10) e medida a absorvência a 580nm, os resultados obtidos no presente trabalho são próximos dos referenciados anteriormente usando a mesma metodologia (Tabela 2.1). de um dos estudos presentes na literatura, com é o caso de (Javier Benítez et al., 2008) (0,114). Outro fator relevante no caso do ECC é a quantidade de compostos fenólicos presente, devido o seu carácter tóxico e que mesmo em concentrações de cerca de 1 mg/L podem já ser problemáticos para o meio aquático e para processos de depuração baseados na atividade microbiana (Marques Britto et al., 2008) (Os valores obtidos foram de 112-216 mg/L que se encontra abaixo da gama de valores obtidos por outras referências presentes na literatura como (Benítez et al., 2006b), 761 mg/L; (Gomes et al., 2013), 399 mg/L resultados obtidos também em termos de concentração de ácido tânico. De um modo geral, todos os parâmetros encontram-se acima dos valores limite máximo de emissão admissíveis, conforme apresentado na tabela 2.1 da Diretiva da UE 91/271/CEE. O que mostra sem dúvida a grande necessidade de tratamento deste resíduo antes da descarga nos cursos hídricos.

4.2. Parâmetros de operação

O estudo foi concretizado em 3 etapas de 94, 43 e 87 dias respectivamente. Onde o critério de duração de cada etapa foi a obtenção de valores de CQO com variações inferiores a 5% em ambos leitos. O TRH (7,128 e 7,182 d) e TCH (0,0234 L/m²/d) foram mantidos constantes para os leitos #1 e #2 respectivamente. Deste modo, o principal fator variável foi a carga orgânica alimentada.

4.3. Parâmetros Físico-químicos

A tabela 4.2 apresenta os valores (média±desvio padrão) dos parâmetros físico-químicos medidos durante as 3 etapas do estudo.

Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos do ECC ao longo de cada etapa (média±desvio padrão).

Etapas	pH	T (°C) ¹		σ (μScm^{-1})	Oxigênio dissolvido (mg/L) ²			
		L1	L2		L1(antes)	L1(depois)	L2(antes)	L2(depois)
1	5,7±0,7	15,8±2,70	15,7±2,8	803±53	1,20±0,71	2,78±0,90	1,04±0,43	2,75±1,25
2	5,9±0,4	20,9±3,4	20,6±3,7	634±37	0,96±0,62	2,49±1,18	1,10±0,62	2,43±1,08
3	5,9±0,6	20,1±5,1	19,8±5,1	757±17	1,14±0,47	2,45±0,44	1,27±0,64	2,24±0,72

¹ Temperatura no interior dos leitos; ² Antes da alimentação/drenagem e depois da alimentação/drenagem.

Cada um dos parâmetros foi medido durante o período de alimentação dos leitos e recolha das amostras de saída. O pH afeta significativamente o crescimento das plantas e o metabolismo dos microrganismos, sendo o pH ótimo para o crescimento de microrganismos 6,5-7,5. Caso o valor se encontre abaixo dos 6,5 leva ao desenvolvimento de fungos que competem com as bactérias e quando este é básico inibe a atividade microbiana. Embora o pH do ECC seja ligeiramente ácido, este não é um parâmetro que gera preocupação (Ramalho, 2015).

As diferenças de temperatura existentes entre o leito #1 e #2 é explicada pela diferente exposição solar dos leitos. A temperatura afeta não só o metabolismo dos microrganismos como também o arejamento passivo com menos relevância. Estes sistemas possuem condições distintas, desde zonas mais aeróbias até zonas mais anaeróbias, para as zonas aeróbias são necessários níveis de oxigênio dissolvido de cerca de 1-2 mg/L (U.S. Department of Energy, 2021), o que foi possível manter nos leitos simplesmente por arejamento passivo durante a alimentação e também pelas plantas por meio da transferência através das raízes. O resultado obtido da medição do oxigênio dissolvido no interior dos leitos esteve próximo do intervalo referido, o que confirma a contribuição de microrganismos aeróbios para a degradação dos poluentes. Os valores de OD medidos para o leito #2 são superiores aos do leito #1 (tabela 4.2), aspeto que só se verifica nas etapas 2 e 3 para as medições depois da alimentação. Porém esta diferença não é estatisticamente relevante (i.e., valor-p < 0,05; tabela 5.1 em anexo).

Outro parâmetro físico monitorado foi o volume de saída dos leitos 1 e 2, sendo que o volume de alimentação foi mantido constante durante todas as etapas (10 L). Porém, observou-se redução do volume devido ao fenômeno de evapotranspiração, estas perdas estão relacionadas com a temperatura. A evapotranspiração, contabiliza a água perdida por evaporação e também por absorção da planta (Gomes et al., 2018) este é determinado através da diferença entre o volume de entrada e o de saída. Os valores médios observados em cada etapa foram: $0,0 \pm 2,2$; $1,8 \pm 2,5$ e $5,1 \pm 1,1$ para o leito 1 e $0,3 \pm 2,6$; $2,5 \pm 3,0$ e $6,6 \pm 1,8$ para o leito 2. A primeira etapa foi realizada no período do inverno que nesta região é caracterizado por ser um tempo chuvoso, deste modo a evapotranspiração não se fez sentir porque a perda de água era compensada muitas vezes pela água da chuva, daí em alguns casos apresentar até valores negativos pois o volume de saída era superior ao de entrada. A segunda etapa foi concretizada entre o final do inverno e o período da primavera, daí o aumento do valor da evapotranspiração em relação a fase anterior. A última fase foi concretizada no período do verão, onde o fenômeno é fortemente sentido devido ao aumento da temperatura.

Apesar da recolha do efluente bruto ser concretizada após um tanque de equalização e homogeneização o teor de SS é elevado, pois o tempo de retenção será insuficiente para promover a sedimentação, além de os pedaços de cortiça, comuns neste tipo de efluente não serem suscetíveis de sedimentar. Na Tabela 4.3 comparam-se as cargas influentes em termos de SS com as percentagens médias de remoção obtidas em cada etapa de operação. Os valores de remoção obtidos no Leito #2 são sempre significativamente superiores aos do Leito #1 sem biocarvão. A presença de uma camada intermédia de biocarvão reduz a permeabilidade do leito facilitando a retenção dos SS.

Tabela 4.3: Valores de remoção dos sólidos suspensos.

Etapa	Sólidos Suspensos		
	Carga (g/m ² /L)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)
1	0,00541	86,5±6,6	91,2±6,7
2	0,00652	87,1±4,1	92,3±5,8
3	0,01246	67,6±8,2	73,5±7,0

4.4. Remoção da matéria orgânica

Na tabela 4.4 são apresentados os valores da carga orgânica alimentadas e removidas pelos leitos em termos de CQO, CBO₅ e CBO₂₀. O tempo de retenção hidráulica (7,128 d para o leito #1 e 7,182 d para o leito #2) e o Taxa de carregamento hidráulico (0,0234 L/m²/d) foram mantidos constantes. Para o caso da remoção da carga orgânica em termos de CQO, verifica-se que o desempenho do leito 2 é superior ao do leito 1 o que indica que o biocavão exerce influência na

depuração do efluente. O biocarvão possui um grande potencial para a remoção de poluentes devido a sua grande capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, isto devido a sua estrutura porosa, deste modo, a remoção conta com a capacidade adsorvente da Leca e também do biocarvão. A adsorção é uma técnica utilizada no tratamento de efluentes devido o seu baixo custo, simplicidade de operação e a necessidade de pouco espaço de operação, porém, esta não ilimitada e muitas vezes é não reversível (Oliveira et al., 2023).

Os resultados obtidos na remoção da matéria orgânica em termos de CQO, CBO₅ e CBO₂₀ foram: para o leito #1 56,1-76,4%; 56,3-92,9% e 75,6-90,8% respectivamente e para o leito #2 57,7-88,9%; 59,2-94,0% e 69,6-93,9% respectivamente. Porém, a análise estatística (Tabela 5.1 em anexo) revela que essa diferença só é estatisticamente significativa durante a Etapa 2, com carga orgânica intermédia (valor-p = 0,003), pois o significativo incremento da carga orgânica (72% em termos médios) determina que ambos os leitos apresentem a mesma capacidade de depuração. Atendendo que através da CQO concretiza-se a quantificação total da carga poluente (i.e., essencialmente matéria orgânica biorecalcitrante e biodegradável) é natural que a avaliação do desempenho em termos de CBO₅ e CBO₂₀ apresente valores semelhantes pois trata-se carga orgânica acessível aos microrganismos presentes no biofilme. É importante referir que aquando do início do presente trabalho a operação contínua dos leitos contava já com 284 dias, valor significativo em termos do desenvolvimento do biofilme nos materiais de enchimento dos leitos e nas raízes das plantas. Assim, a existência de biofilme bem desenvolvido e consolidado em ambos leitos determina que não existam diferenças em termos do desempenho na eliminação da carga orgânica biodegradável. Assim, o biocarvão estará preferencialmente a fixar compostos biorecalcitrantes, não suscetíveis de serem eliminados por biodegradação. O desempenho de ambos os leitos relativamente à carga expressa em termos de CBO₅ e CBO₂₀ é, pois, igual.

Este desempenho dos leitos ultrapassa os obtidos por tecnologias alternativas (ver Tabela 2.2), nomeadamente em sistemas de lamas ativadas (13-37%) e por digestão anaeróbia (36-40%), sendo também frequentemente superior ao obtido através de processos físico-químicos e de oxidação (Tabela 2.3 e 2.4), sendo até semelhantes aos obtidos por sistemas semelhantes no tratamento de efluente doméstico, remoções até 95% da CBO em leitos com biocarvão e de 63% da CQO influente em leitos exclusivamente com enchimento com LECA (El Barkaoui et al., 2023).

(Gomes et al., 2018) apresenta resultados de remoções de carga orgânica para um sistema com características semelhantes ao sistema em estudo (espécie de planta e o enchimento), no entanto, com fluxo horizontal. Nesta abordagem as remoções obtidas foram de, 61-91%, 86-96% e 82-98% para CQO, CBO₅ e CBO₂₀ respectivamente, para carga orgânica que variou de 3 a 12 gCQO/m²/d em termos de CQO, os resultados obtidos no presente trabalho encontram-se dentro da gama de valores de remoção obtidos nesse anterior estudo, o que confirma o bom desempenho desta abordagem face a configuração mais utilizada (horizontal).

A comparação entre leitos com configuração vertical e horizontal, determina, tal como antecipado que a principal vantagem da opção vertical seja determinada pela necessidade de menor área disponível para implantação do sistema. Além, disso a quantidade de oxigénio disponível para concretizar a biodegradação é também frequentemente superior.

Apesar da dificuldade em encontrar na bibliografia contextos de utilização de leitos de macrófitas com efluentes agroindustriais com características semelhantes aos do ECC, um estudo publicado por (Vymazal, 2009) com efluente vinícola, caracterizado também pela concentração elevada de compostos fenólicos, reportou remoções da CQO e da CBO₅ de 87,5-97,5 % e 91,4-98,4%, respetivamente. Estes resultados foram obtidos em sistemas com configuração horizontal com uma carga de 5,1 g/m²/d.

Tabela 4.4: Resultados obtidos na remoção da carga orgânica em termos de CQO, CBO₅ e CBO₂₀ (média±desvio padrão).

		CQO			CBO ₅			CBO ₂₀		
Etapa	n	Carga (g CQO/m ² .d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)	Carga (g CBO ₅ /m ² .d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)	Carga (g CBO ₂₀ /m ² .d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)
1	32	50,8±4,2	56,1±3,3	57,7±4,1	10,9±1,0	56,3±0,3	59,2±2,9	13,9±1,9	75,6±2,6	69,6±2,4
2	15	79,3±6,8	76,4±2,0	88,9±3,8	22,6±1,7	92,9±1,3	94,0±2,6	27,0±2,0	90,8±3,0	93,9±2,2
3	29	135,7±6,4	64,3±4,4	64,8±4,3	28,7±5,9	73,6±1,2	76,5±3,4	32,3±2,0	78,0±1,1	74,8±1,4

* TRH L1# 7,128 e L2# 7,18

4.5. Remoção de compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são a classe dos poluentes específicos mais relevante presente nesta água residual. O ECC é constituído por uma série de extrativos que representam cerca de 16,2% do peso total da cortiça seca. Desses extrativos a classe química mais representativa são os compostos fenólicos e polifenólicos, o mesmo ocorre em outras classes de efluentes agroindustriais como os produzidos nos lagares de azeite e da vinificação. Esta classe de compostos condiciona os tratamentos biológicos, que são sempre uma opção mais económica, pelo facto de serem tóxicos, inibindo assim a atividade biológica em condições aeróbicas e anaeróbicas (Gomes et al., 2018).

Através da análise da tabela 4.6 é possível observar que o desempenho do leito 2 é sempre superior ao do leito 1. As remoções no leito 1 variaram entre 62,8-72,4%, enquanto, através do leito 2 obteve-se remoções de 80,3-87,5%. O superior desempenho do leito 2 é muito significativo em termos estatísticos (valores-p <0,001) (Tabela 5.1 do anexo 1), superando os valores de remoção obtidos através de processos biológicos convencionais, físico-químicos e oxidação (Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4). O desempenho permitido pela adição de biocarvão permite ultrapassar os valores de remoção anteriormente reportados com leitos na configuração horizontal, os quais variaram entre 52-89% para cargas orgânicas entre 0,13-0,8 g/m²/d. A contribuição do biocarvão poderá incluir não só a adsorção, mas também a retenção, pois a fração dos poluentes com dimensão superior a 100 kDa presente no ECC obtido na mesma localização corresponde a 53% da carga total (Gomes et al., 2018). Acresce que a retenção destes compostos potencia as oportunidades para a sua degradação.

Tabela 4.5: Resultados obtidos através dos dois leitos na remoção dos fenóis totais. (média±desvio padrão).

Etapa	Tempo	Carga (gFT/m ² /d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)
1	94	3,8±0,4	72,4±3,6	84,1±3,6
2	43	4,7±1,0	62,8±4,0	87,5±3,5
3	87	5,0±0,8	62,8±14	80,3±13

4.6. Remoção da Cor

A remoção da cor de efluentes industriais continua particularmente desafiante em termos técnicos e económicos. A alteração da cor é facilmente identificável e associada a poluição da água. O recurso a leitos de macrófitas com configuração horizontal e enchimento com LECA revelou significativas variações da descoloração obtida com ECC, frequentemente foram registadas remoções negativas (i.e., cor do efluente inferior à do influente), obtendo-se valores médios de 35% (Gomes et al., 2013). Estes valores são significativamente inferiores aos anteriormente reportados para ozonização (52-92% em função da dose de oxidante) (Gomes et al., 2013), reagente de Fenton (38-90%) (Garcia-Costa et al., 2022) ou através de processos de oxidação avançados associando ozono com radiação UV (98-99%) (Acero et al., 2004). É relevante mencionar que frequentemente estes resultados requerem o consumo de elevadas quantidades de oxidante, aspeto que determina serem muito onerosos.

As remoções de cor nos sistemas estudados variaram entre 0,6 e 31,3% para o leito #1 e 13,9 e 65,1% para o leito #2. A comparação da remoção da cor obtida pelos Leitos 1 e 2 (Tabela 4.7) revela o superior desempenho do leito 2, o qual é validado estatisticamente através de valores-p inferiores a 0,001 (Tabela 5.1 em anexo). Os valores dos desvios padrão são aqui significativos e compatíveis com a ocorrência de adsorção na LECA e no biocarvão, sendo que este processo não é irreversível, sendo suscetível de ser influenciado pela variação das características da ECC. O superior desempenho do Leito 2 será devido à superior capacidade de adsorção do biocarvão relativamente à LECA, mas também será determinado pela superior capacidade de retenção de SS e de compostos com massa molecular elevada, pois 72% da cor é devida a compostos com dimensão superior a 100 kDa (Gomes et al., 2013). O desempenho do Leito 1 é semelhante ao anteriormente obtido com a configuração horizontal (Gomes et al., 2018).

Tabela 4.6: Resultados obtidos na remoção da cor (média±desvio padrão).

Etapa	Entrada	Leito 1 Remoção (%)	Leito 2 Remoção (%)
1	0,088±0,02	31,3±6,20	65,1±9,40
2	0,104±0,02	22,6±4,50	60,1±9,60
3	0,131±0,03	0,60±8,20	13,9±14,9

4.7. Remoção do azoto total kjeldahl e Fósforo total

A possibilidade de coexistirem nas zonas húmidas construídas localizações com disponibilidade de oxigénio diversas, permite a coexistência do metabolismo aeróbio e anaeróbio necessária para a ocorrência de nitrificação (i.e., a oxidação do N-amoniaco em nitrato e nitrito requer condições aeróbias) e da desnitrificação (i.e., conversão de nitratos em azoto molecular requer condições anóxicas e disponibilidade de compostos orgânicos, pois não envolvem bactérias autotróficas). Enquanto a retenção do fósforo é essencialmente obtida por adsorção. Porém, o principal mecanismo do azoto e fósforo é obtido através do crescimento da biomassa vegetal. A quantificação da contribuição de cada processo na remoção do azoto e fósforo nos leitos de macrófitas é difícil de concretizar (Dotro et al., 2017).

A razão C:N:P ideal para a atividade e multiplicação da biomassa aeróbia é de 100:5:1 e de 250:5:1 para biomassa anaeróbia. Atendendo que a composição média do ECC apresenta uma razão C:N:P de 174:1,5:1 a operação dos leitos decorreu com carência de N e P, aspecto agravada pelo *uptake* das plantas. Neste contexto de carência de N e P é natural que as remoções de N-Total kjeldahl e P-Total sejam elevadas e apresentem um nível de variação associado à atividade das plantas. A tabela 4.8 contém os resultados obtidos para a remoção de Azoto e fósforo.

Tabela 4.7: Remoções de Azoto e fósforo obtidas pelo leito #1 e #2 (média±desvio parão).

Etapa	N-Total kjeldahl			N-amoniacal			P-total		
	Carga (gN/m ² /d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)	Carga (gN/m ² /d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)	Carga (gP/m ² /d)	Leito #1 Remoção (%)	Leito #2 Remoção (%)
1	0,31±0,10	64,2±1,4	66,8±5,3	0,025±0,01	74,3±5,5	90,9±2,1	0,32±0,10	64,4±5,0	71,7±6,4
2	0,36±0,05	77,1±3,3	83,7±6,1	0,029±0,01	80,7±3,0	89,9±1,6	0,28±0,05	64,8±5,8	78,9±5,5
3	0,42±0,10	67,3±1,5	72,9±3,5	0,032±0,01	35,0±2,2	63,8±4,5	0,41±0,08	32,1±0,0	34,8±0,0

5. Conclusão

A indústria corticeira enfrenta um grande desafio ambiental na seleção e implementação de tecnologias simultaneamente com viabilidade técnica e económica que permitam obter a depuração ou, idealmente a reutilização do ECC. O ECC caracteriza-se por uma elevada carga orgânica com carácter biorecalcitrante, elevada coloração e concentração de compostos fenólicos. Os resultados da caracterização das amostras utilizadas revelaram valores médios de CQO, CBO₅, CBO₂₀ e de fenóis totais de 1950 mg/L, 492 mg/L, 638 mg/L e de 168 mg/L, respetivamente; aos quais correspondem valores de biodegradabilidade inferiores aos ideais para opções de tratamento biológico, respetivamente, 0,26 e 0,33 para as razões CBO₅/CQO e CBO₂₀/CQO. Acresce que todas as amostras apresentaram intensa coloração castanho-escura.

Após 224 dias de operação continua que permitiu comparar o desempenho de dois leitos de macrófitas à escala piloto com escoamento subsuperficial e configuração vertical envolvendo cargas orgânicas até 135,7 g CQO/m²/d é possível concluir que a introdução de biocarvão (correspondente a 1/3 do enchimento numa camada intermédia) resultou em vantagens no desempenho relativamente ao sistema com enchimento com Leca. As vantagens com significado estatístico (i.e., valor-p < 0,01) foram obtidas na remoção da cor e dos fenóis totais. Enquanto a remoção média da cor e dos fenóis totais pelo leito 1 foram inferiores a 31% e 63% os resultados obtidos pelo leito 2 foram superiores tendo-se obtido valores até 65% e 88%, respetivamente. Todavia, apesar dos resultados obtidos pelo leito com biocarvão serem significativamente superiores aos anteriormente obtidos com um leito com configuração horizontal e enchimento só com Leca, não são ainda suficientes para assegurar que o efluente após tratamento cumpra os requisitos legais para descarga. Porém, a opção pela configuração vertical permite a implementação com menores necessidades de espaço e salvaguarda maior disponibilidade de oxigénio para suportar a biodegradação.

O desempenho do leito 2 com cargas orgânicas até 80 gCQO/m²/d permitiu eliminar 90% da carga poluente expressa em termos de CQO, 94% da CBO₅, 80% dos fenóis e uma descoloração média de 60%, confirmando esta tecnologia de tratamento como uma alternativa viável aos processos convencionais de tratamento biológico, físico-químico e por oxidação química.

6. Perspetivas futuras

A investigação no âmbito do projeto PRIMA/0010/2021 incluiu a realização de ensaios com arejamento artificial, ainda que limitado para que o consumo energético seja reduzido e a sustentabilidade dos leitos não seja desvirtuada. Estes ensaios destinam-se a estabelecer o caudal de ar, ou seja, a quantidade de oxigénio que permita aumentar a extensão da atividade microbiana aeróbia, mas também como concretizar os ciclos de arejamento de forma a aumentar a remoção de azoto.

Todavia, a indústria corticeira deverá num futuro próximo optar por implementar processos que permitam a recuperação de compostos fenólicos presentes no efluente, os quais têm valor económico devido às suas propriedades antioxidantes e até terapêuticas antes de concretizar processos de depuração que resultam na sua eliminação. Neste contexto a seletividade das tecnologias de membrana poderá ser utilizada no fracionamento do ECC.

Referências Bibliográficas

- Acero, J. L., Benitez, F. J., de Heredia, J. B., & Leal, A. I. (2004a). Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(10), 1065–1072. <https://doi.org/10.1002/jctb.1067>
- Acero, J. L., Benitez, F. J., de Heredia, J. B., & Leal, A. I. (2004b). Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(10), 1065–1072. <https://doi.org/10.1002/jctb.1067>
- APCOR, 2012. Cortiça - Cork 2012, Portuguese Cork Association, Santa Maria de Lamas, Portugal
- APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Washington, DC, USA
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Analysis of the life cycle of Cork, Aluminium and Plastic Wine Closures PwC/Ecobilan-Final report Evaluation of the environmental impacts of Cork Stoppers versus Aluminium and Plastic Closures Analysis of the life cycle of Cork, Aluminium and Plastic Wine Closures Report prepared for CORTICEIRA AMORIM, SGPS, SA.* (2008).
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00350-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00350-6)
- Benítez, F. J., Acero, J. L., & Leal, A. I. (2006a). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.010>
- Benítez, F. J., Acero, J. L., & Leal, A. I. (2006b). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 50(3), 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.010>
- Benítez, F. J., Leal, A. I., Real, F. J., Acero, J. L., & Roldán, G. (2008). Elimination of organic matter present in wastewaters from the cork industry by membrane filtration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(3), 309–316. <https://doi.org/10.1002/jctb.1811>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.027>
- Clark, F. A. (n.d.). “Se você encontrar um caminho sem obstáculos, ele provavelmente não leva a lugar nenhum.”

- Davies, L. C., Pedro, I. S., Novais, J. M., & Martins-Dias, S. (2006). Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland. *Water Research*, *40*(10), 2055–2063. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.010>
- De Caso Barroca D', E., José, A., & Martins Botequilha, R. (n.d.). *AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS ZONAS HÚMIDAS CONSTRUÍDAS*.
- de Heredia, J. B., Domínguez, J. R., & López, R. (2004). Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: Kinetics and stoichiometry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *79*(4), 407–412. <https://doi.org/10.1002/jctb.1002>
- De Torres-Socias, E., Fernández-Calderero, I., Oller, I., Trinidad-Lozano, M. J., Yuste, F. J., & Malato, S. (2013). Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O₃, O₃/H₂O₂). Toxicity and biodegradability assessment. *Chemical Engineering Journal*, *234*, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.072>
- Diana Cardoso Marques dos Santos (2013).” Redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade dos efluentes do cozimento da cortiça através da integração de tecnologias de membrana e ozonização” Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR Ciências.
- Dias-Machado, M., Madeira, L. M., Nogales, B., Nunes, O. C., & Manaia, C. M. (2006). Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere*, *64*(3), 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.067>
- Domínguez, J. R., De Heredia, J. B., González, T., & Sanchez-Lavado, F. (2005). Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence of the operating conditions on the removal of organic matter and settleability parameters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *44*(17), 6539–6548. <https://doi.org/10.1021/ie0487641>
- Domínguez, J. R., González, T., García, H. M., Sánchez-Lavado, F., & Beltrán de Heredia, J. (2007). Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, *148*(1–2), 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.003>
- Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., & Von Sperling, M. (n.d.). *TREATMENT WETLANDS*. <http://iwaponline.com/ebooks/book-pdf/894754/wi09781780408774.pdf>
- El Barkaoui, S., Mandi, L., Aziz, F., Del Bubba, M., & Ouazzani, N. (2023). A critical review on using biochar as constructed wetland substrate: Characteristics, feedstock, design and pollutants removal mechanisms. In *Ecological Engineering* (Vol. 190). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2023.106927>
- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M. J., Ciríaco, L., Simões, R., Gomes, A. C., & Lopes, A. (2015). Electrochemical treatment of cork boiling wastewater with a boron-doped diamond anode. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *36*(1), 26–35. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.934743>
- Garcia-Costa, A. L., Carbajo, J., Quintanilla, A., Yuste-Córdoba, F. J., & Casas, J. A. (2022). Treatment of cork boiling wastewater by thermal wet oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, *280*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119806>

- Ge, X., Wu, Z., Cravotto, G., Manzoli, M., Cintas, P., & Wu, Z. (2018). Cork wastewater purification in a cooperative flocculation/adsorption process with microwave-regenerated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *360*, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.022>
- Gomes, A. C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., & Stefanakis, A. I. (2018a). Investigation of lab-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating industrial cork boiling wastewater. *Chemosphere*, *207*, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.123>
- Gomes, A. C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., & Stefanakis, A. I. (2018b). Investigation of lab-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating industrial cork boiling wastewater. *Chemosphere*, *207*, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.123>
- Gomes, A. C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., & Stefanakis, A. I. (2018c). Investigation of lab-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating industrial cork boiling wastewater. *Chemosphere*, *207*, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.123>
- Gomes, A. C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., & Stefanakis, A. I. (2020). Treatment of cork boiling wastewater using a horizontal subsurface flow constructed wetland combined with ozonation. *Chemosphere*, *260*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127598>
- Gomes, A. C., Silva, L., Simões, R., Canto, N., & Albuquerque, A. (2013a). Toxicity reduction and biodegradability enhancement of cork processing wastewaters by ozonation. *Water Science and Technology*, *68*(10), 2214–2219. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.478>
- Gomes, A. C., Silva, L., Simões, R., Canto, N., & Albuquerque, A. (2013b). Toxicity reduction and biodegradability enhancement of cork processing wastewaters by ozonation. *Water Science and Technology*, *68*(10), 2214–2219. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.478>
- Gomes, L., Borges, C., Serralheiro, M. L. M., Minhalma, M., & Pacheco, R. (2018). Cork processing wastewaters components fractionated by ultrafiltration membranes – studies of antioxidant and antitumoral activity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *93*(3), 861–870. <https://doi.org/10.1002/jctb.5441>
- Hassan, I., Chowdhury, S. R., Prihartato, P. K., & Razzak, S. A. (2021). *processes Wastewater Treatment Using Constructed Wetland: Current Trends and Future Potential*. <https://doi.org/10.3390/pr>
- Javier Benítez, F., Acero, J. L., & Leal, A. I. (2008). Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination*, *229*(1–3), 156–169. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.016>
- Lan, B. Y., Nigmatullin, R., & Li Puma, G. (2008). Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor. *Water Research*, *42*(10–11), 2473–2482. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.030>
- Mantzavinos, D., & Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 79, Issue 5, pp. 431–454). <https://doi.org/10.1002/jctb.1020>

- Marques Britto, J., Do, M., & Rangel, C. (2008). PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS. In *Quim. Nova* (Vol. 31, Issue 1).
- Marques, I. P., Gil, L., & La Cara, F. (2014). Energetic and biochemical valorization of cork boiling wastewater by anaerobic digestion. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-67>
- 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. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420018>
- Mozaffari, M. H., Shafiepour, E., Mirbagheri, S. A., Rakhshandehroo, G., Wallace, S., & Stefanakis, A. I. (2021). Hydraulic characterization and removal of metals and nutrients in an aerated horizontal subsurface flow “racetrack” wetland treating primary-treated oil industry effluent. *Water Research*, 200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117220>
- Metcalf & Eddy Inc., Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Tsuchihashi, R., & Stensel, H. D. (2013). *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (5th ed.). McGraw-Hill Professional
- Oliveira, A. R. de, Barbosa, T. A., & Mendonça, L. C. (2023). Adsorção de poluentes em águas residuárias utilizando biocarvão: revisão sistemática. *Research, Society and Development*, 12(4), e23712441228. <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i4.41228>
- Peres, J. A., Beltrán De Heredia, J., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.09.012>
- 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 H₂O₂ source. *Solar Energy*, 85(3), 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.003>
- Ponce-Robles, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Trinidad-Lozano, M. J., Yuste, F. J., & Malato, S. (2017). Cork boiling wastewater treatment and reuse through combination of advanced oxidation technologies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6317–6328. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7274-0>
- Ponce-Robles, L., Oller, I., Polo-López, M. I., Rivas-Ibáñez, G., & Malato, S. (2019). Microbiological evaluation of combined advanced chemical-biological oxidation technologies for the treatment of cork boiling wastewater. *Science of the Total Environment*, 687, 567–576. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.335>
- Ponce-Robles, L., Polo-López, M. I., Oller, I., Garrido-Cardenas, J. A., & Malato, S. (2018). Practical approach to the evaluation of industrial wastewater treatment by the application of advanced microbiological techniques. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.044>
- Saeed, T., Afrin, R., Muyeed, A. Al, & Sun, G. (2012a). Treatment of tannery wastewater in a pilot-scale hybrid constructed wetland system in Bangladesh. *Chemosphere*, 88(9), 1065–1073. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.055>

- Saeed, T., Afrin, R., Muyeed, A. Al, & Sun, G. (2012b). Treatment of tannery wastewater in a pilot-scale hybrid constructed wetland system in Bangladesh. *Chemosphere*, *88*(9), 1065–1073. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.055>
- Santos, D. C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., & Gomes, A. C. (2013). Biodegradability enhancement and detoxification of cork processing wastewater molecular size fractions by ozone. *Bioresource Technology*, *147*, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.154>
- Silva, J. S., & Catry, F. (2006). Forest fires in cork oak (*Quercus suber* L.) stands in Portugal. In *International Journal of Environmental Studies* (Vol. 63, Issue 3, pp. 235–257). <https://doi.org/10.1080/00207230600720829>
- U.S. Department of Energy.(2021). *Optimize Dissolved Oxygen-Based Control Strategy for Aeration Process Principle*. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/04/f15/amo_motors_
- Varea, S., García-Vallejo, M. C., Cadahía, E., & Fernández De Simón, B. (2001). Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *European Food Research and Technology*, *213*(1), 56–61. <https://doi.org/10.1007/s002170100327>
- Vicente, C., Silva, J. R., Santos, A. D., Quinta-Ferreira, R. M., & Castro, L. M. (2022). Combined Electrocoagulation and Physicochemical Treatment of Cork Boiling Wastewater. *Sustainability (Switzerland)*, *14*(7). <https://doi.org/10.3390/su14073727>
- Vymazal, J. (2009a). The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. In *Ecological Engineering* (Vol. 35, Issue 1, pp. 1–17). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.016>
- Vymazal, J. (2009b). The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. In *Ecological Engineering* (Vol. 35, Issue 1, pp. 1–17). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.016>
- Vymazal, J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment. In *Water (Switzerland)* (Vol. 2, Issue 3, pp. 530–549). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w2030530>
- Wu, Z., Yuste-Córdoba, F. J., Cintas, P., Wu, Z., Boffa, L., Mantegna, S., & Cravotto, G. (2018). Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, *40*, 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.016>
- Yang, B., Lan, C. Y., Yang, C. S., Liao, W. B., Chang, H., & Shu, W. S. (2006). Long-term efficiency and stability of wetlands for treating wastewater of a lead/zinc mine and the concurrent ecosystem development. *Environmental Pollution*, *143*(3), 499–512. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.045>

Anexo

Tabela I: Valor-p relativos à comparação dos leitos relativamente aos parâmetros de operação e desempenho obtidos através do software SPSS.

Etapa	OD antes	OD depois	Cor	CQO	Fenóis
1	0.072	0,079	<0,001	0.041	<0,001
2	0,051	0,025	<0,001	0.003	<0,001
3	0,060	0,032	<0,001	0.049	<0,001

