



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

# Utilização de leitos de macrófitas na depuração dos efluentes do cozimento da cortiça

**Soraia Isabel Ferreira Oliveira**

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

Orientador: Prof. Doutor Arlindo Gomes

Covilhã, junho de 2015

*“As consequências da ausência de ação serão devastadoras tanto para o Meio Ambiente como para a economia.”*

*Al Gore*

# Agradecimentos

No decorrer deste ano contei com o apoio e contributo de algumas pessoas nas quais aqui fica um pequeno agradecimento.

Em primeiro lugar, agradecer ao Professor Doutor Arlindo Gomes do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, pela sua orientação científica e disponibilidade no desenvolvimento deste trabalho. Agradecer também ao colega de laboratório, Roberto, pela ajuda e disponibilidade, bem como ao Professor Doutor Rogério Simões pelas palavras de entusiasmo e disponibilidade.

Aos amigos de sempre, Joana e Ana, e aos novos amigos conhecidos na UBI, Maura, Vanessa e Sofia, que apesar de o tempo ter sido pouco mas sempre presentes, agradeço a ajuda e paciência para ultrapassar todas as etapas desta caminhada, as boas e as más, e por me ajudarem a encontrar sempre uma luz ao fundo do túnel e apaziguar a passagem pela Covilhã. Por último mas sempre os primeiros em tudo, aos meus pais pois sem eles nada disto seria possível, por toda ajuda, apoio e abdições que passaram para chegar onde estou.

A todos os que se cruzaram por mim nesta jornada e ficaram, o meu bem-haja!

## Resumo

A indústria produtora de rolhas de cortiça enfrenta o desafio ambiental de reduzir o consumo de água e da carga poluente emitida na etapa de cozimento, a qual é determinante para obter um produto isento de contaminantes, os quais poderão ser transferidos para o vinho e resultar na sua degradação. Assim, a aceitação das rolhas de cortiça depende da ausência de riscos e da preservação da produção e transformação da cortiça como atividades com elevada sustentabilidade ambiental; aspectos que não são partilhados pelos vedantes sintéticos.

O efluente do cozimento da cortiça caracteriza-se por uma forte coloração castanho-escuro determinada pela concentração elevada de compostos orgânicos extraídos através da água quente, nomeadamente compostos fenólicos (305-900 mg/L); os quais conferem valores de carga orgânica elevados (1600 - 5500 mg/L) mas valores de CBO após 5 e 20 dias de incubação limitados a 0,500-900 mg/L e 1000-1225 mg/L, respetivamente. Assim, num contexto de carga orgânica elevada com reduzida propensão para serem bio-metabolizados devido ao carácter tóxico e biorecalcitrante dos poluentes a opção por sistemas de tratamento biológico convencionais não assegura o cumprimento dos requisitos para descarga ou recuperação da água para reutilização.

O processo de tratamento através de leitos de macrófitas é uma opção de depuração biológica com elevada sustentabilidade económica e ambiental, cuja aplicação ao efluente do cozimento da cortiça está a ser investigada na UBI, para leitos na configuração com escoamento sub-superficial e fluxo horizontal. O trabalho realizado correspondeu ao aumento da carga orgânica influente aos dois sistemas, um plantado com *Phragmites australis* (LM) e outro com iguais características mas sem plantas (LC). Após 233 dias de controlo da operação (entre 15-09-2014 e 06-05-2105) no LM a carga orgânica média alimentada foi para a CQO, FT e CBO<sub>5</sub> de 8,93 g CQO/m<sup>2</sup>.d, 0,66 g FT/m<sup>2</sup>.d e 2,63 g CBO<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>.d e as remoções obtidas foram 68,56%, 63,57% e 86,34% respetivamente; tendo-se verificado que a contribuição das plantas para a depuração é sempre positiva apesar das plantas estarem sujeitas a ciclos de desenvolvimento condicionados pelas estações do ano.

As principais limitações detetadas na operação do LM foram determinadas pela elevada evapotranspiração, a qual resulta numa perda de água de 56,37%, ou seja o desempenho dos leitos teve que ser quantificado através de balanços mássicos, mas no caso da cor apesar da correção das medições de absorvência os valores obtidos foram negativos.

A opção por leito de macrófitas para obter a depuração do efluente do cozimento da cortiça revela-se com potencial para contribuir para a preservação da sustentabilidade ambiental e económica da indústria desde que exista disponibilidade de área para implantação dos leitos. Sendo certo que no futuro serão realizados esforços para recuperação e valorização de compostos fenólicos específicos presentes no efluente, obtendo-se a redução da carga poluente a eliminar, aspeto que poderá contribuir para o aumento do desempenho dos LM, nesta ou noutra configuração.

## Palavras-chave

Efluente do cozimento de cortiça, leito de macrófitas, cortiça, biodegradabilidade.

## Abstract

The production of cork stoppers industry faces environmental challenge of reducing the consumption of water and the emitted pollutant load in the cooking step, which is key to obtain a product free of contaminants, which can give the wine and transferred to result in degradation. Thus, the acceptance of cork stoppers as a reference depends on the absence of risk and preservation of production and processing of cork as activities with high environmental sustainability.

The cork boiling wastewater is characterized by a strong dark-brown staining determined by high concentration of organic compounds extracted by hot water, particularly phenolic compounds (305 to 900 mg/L); which confer high organic load values (1600 - 5500 mg/L) but BOD values after 5 and 20 days limited to 0,500 to 900 mg/L and 1000 to 1225 mg/L, respectively. Thus, a high organic load of context with reduced propensity to be biometabolized because of the toxic character of pollutants and biorecalcitrante opting for conventional biological treatment systems does not assure if requirements are met for discharge or recovery of water for reuse.

The process of treatment through constructed wetlands (CW) is a biological treatment option with high economic and environmental sustainability, the application of which is being investigated in UBI for beds in the bed configuration runoff macrophytes sub-surface with horizontal flow. The work done was the increase of the influential organic load to the two systems, one planted with *Phragmites australis* and another with the same characteristics but without plants.

After 233 days of control of the operation (between 15-09-2014 and 06-05-2105) in CW average fed organic load was for COD, TP and BOD<sub>5</sub> of 8.93 g COD/m<sup>2</sup>.d, 0.66 g TP/m<sup>2</sup>.d and 2.63 g BOD<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>.d the removals were obtained 68.56%, 63.57% and 86.34% respectively; having been found that the contribution of plants for debugging is always positive despite the plants are subject to cycles of development conditioned by the seasons.

The main limitations detected in CW operation is determined by high evapotranspiration, which results in effluent volume reduction of about 56.37%, or the performance of the beds was quantified by mass balance, but in the case of color despite the correction of absorbance measurements values were negative.

The CW option for debugging cork boiling wastewater is revealed with the potential to contribute to the preservation of environmental and economic sustainability of the industry as long as there the area of available for deployment of beds. Being certain that in the future will be made efforts to restoration and upgrading of specific phenolics compounds present in the effluent.

## Keywords

Cork boiling wastewater, constructed wetlands, cork, biodegradability.

# Índice

1	Introdução .....	12
2	Revisão bibliográfica.....	15
2.1	Produção e transformação .....	16
2.2	Efluente do cozimento da cortiça: caracterização .....	18
2.3	Processos biológicos.....	20
2.4	Processos físico-químicos .....	21
2.4.1	Processos de oxidação .....	21
2.4.2	Processos de coagulação-floculação .....	22
2.4.3	Tecnologias de membranas .....	23
2.4.4	Integração de processos físico-químicos e biológicos .....	24
2.5	Leito de macrófitas .....	25
2.5.1	Componentes e configuração.....	26
2.5.2	Âmbito de aplicação .....	28
2.5.3	Processos de transformação .....	29
3	Materiais e métodos .....	31
3.1	Recolha e conservação da amostra.....	32
3.2	Procedimento experimental .....	32
3.2.1	Determinação analítica.....	32
3.3	Descrição dos leitos .....	32
3.4	Condições de operação .....	34
4	Resultados e discussão .....	36
4.1	Condições de operação .....	37
4.1.1	Caracterização do efluente.....	37
4.1.2	Análise da variação do pH e potencial redox nos leitos .....	38
4.1.3	Evapotranspiração.....	38
4.2	Desempenho dos leitos .....	39
4.2.1	Remoção de CQO .....	39
4.2.2	Remoção de fenóis totais .....	40
4.2.3	Carência bioquímica de oxigénio .....	41
4.2.4	Biodegradabilidade.....	43

4.2.5	Remoção da cor.....	44
5	Conclusão.....	45
5.1	Perspetivas futuras.....	47
6	Bibliografia.....	48

## Lista de Figuras

Figura 1 - Processo produtivo do setor da cortiça [1] .....	17
Figura 2 - Classificação dos leitos de macrófitas em relação à vida das macrófitas aquáticas e em relação ao escoamento.....	27
Figura 3 - Leito de macrófitas aquáticas emergentes de fluxo sub-superficial horizontal [23]	28
Figura 4 - Vista dos leitos e pontos de amostragem .....	33
Figura 5 - Plantas nas diferentes fases do seu ciclo (A - Primavera/Verão) B - (Outono/Inverno) .....	39
Figura 6 - Comparação das várias etapas relativas a CQO nos diferentes leitos .....	40
Figura 7 - Comparação da evolução dos FT nos leitos de operação .....	41
Figura 8 - Evolução da CBO <sub>5</sub> em ambos os leitos .....	42
Figura 9 - Evolução da CBO <sub>20</sub> em ambos os leitos .....	43

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Caraterização do efluente do cozimento da cortiça e legislação para descarga em meios recetores naturais .....	19
Tabela 2 - Resultados de depuração obtidos através de oxidação química e AOPs [14, 15] ...	22
Tabela 3 - Resultados da depuração obtidos por tecnologia de membranas [11, 12]. ....	24
Tabela 4 - Percentagens de remoção obtidas através de operações de depuração que combinam oxidação química, biológica e tecnologia de membranas [13, 4]. ....	25
Tabela 5 - Espécies vegetais mais comuns nas zonas húmidas artificiais para tratamento de águas residuais [22] .....	28
Tabela 6 - Resultados obtidos da depuração com leito de macrófitas em diferentes efluentes [23, 26, 21, 27, 25].....	29
Tabela 7 - Mecanismos de remoção / transformação de poluentes em LM sub-superficial de fluxo horizontal [22] .....	30
Tabela 8 - Características dos leitos plantado (LP) e controlo (LC). ....	33
Tabela 9 - Grandezas utilizadas para o controlo de operação e avaliação de desempenho dos leitos. ....	34
Tabela 10 - Condições de operação dos leitos com efluente industrial desde o arranque (apresentam-se valores médios entre n= 4 e 32) .....	35
Tabela 11 -Resultados da caraterização do efluente do cozimento da cortiça.....	37

# Lista de Acrónimos

Abs - Absorvência

AOP- Processos de oxidação avançados

CBO - Carência Bioquímica Oxigênio

CBW - Água de cozedura da cortiça

CQO - Carência Química Orgânica

d - Dia

ET - Evapotranspiração

ETARs - Estação de tratamento de águas residuais

FT - Fenóis totais

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Peróxido de hidrogénio

HLR - Carga hidráulica influente

HRT - Tempo de retenção hidráulico

LA - Lamas ativadas

LC - Leito de controlo

LM - Leitões de macrófitas

MF - Microfiltração

MRR - Remoção mássica

MWCO - Coeficiente de exclusão molecular

n - Número de amostras

NF - Nanofiltração

O<sub>3</sub> - Ozono

OLR - Carga orgânica influente

Rem - Remoção

TM - Tecnologia de membranas

UF - Ultrafiltração

UV - Ultravioleta

$\sigma$  - Desvio-padrão

# 1 Introdução

Portugal lidera a produção e transformação da cortiça, com 55% e 85% dos valores mundiais originando exportações que ultrapassam os 1000 milhões€/ano [1]. O produto mais valioso produzido com a cortiça são as rolhas, cujas vendas representam 75% do rendimento do sector, o restante valor é proveniente das vendas de materiais para isolamento da construção civil.

A produção da cortiça é um exemplo de sustentabilidade em termos mundiais e uma atividade tradicional em Portugal, onde a área de montado de sobreiros corresponde a 730 mil hectares, cerca de 33% da área mundial [2]. Trata-se de uma atividade estritamente regulada que promove a preservação do sobreiro durante o respetivo ciclo de vida garantindo que a extração se concretize de forma a promover a longevidade da árvore. O montado é igualmente um exemplo de biodiversidade nos países mediterrâneos, nomeadamente na Península Ibérica, a principal região produtora.

A aceitação da cortiça pelos consumidores enquanto exemplo de “green product” é particularmente crítica no caso das rolhas de cortiça, devido à concorrência com materiais sintéticos, a cortiça é um produto mais caro e limitado mas é o vedante tradicional utilizado nos melhores vinhos. Porém, atualmente a etapa industrial não apresenta um desempenho ambiental compatível com esta ambição já que os consumos de água e a carga poluente emitida são elevados. Assim, é urgente aumentar a sustentabilidade económica e ambiental desta etapa.

No processo de transformação, que é realizado após a recolha da casca do sobreiro (*Quercus suber L*), a cortiça passa por várias etapas, nomeadamente a limpeza, desinfecção e humedecimento, estas etapas requerem grandes volumes de água, 400 L/ tonelada de cortiça [3]. Na etapa de cozimento, as pranchas são submersas em água quente a temperatura próxima da ebulição durante uma hora, a reutilização da água, que apresenta uma cor escura é limitada devido ao aumento de alguns extratos da cortiça nomeadamente compostos fenólicos, incluindo 2,4,6-tricloroanisol (TCA), cuja presença nas rolhas desde concentrações na ordem das µg/g tem sido recorrentemente associado à degradação do vinho [4]. Consequentemente, é exigida uma eliminação próxima de completa para assegurar que o vinho durante o período de conservação não estará sujeito a contaminação e degradação. Assim, os ciclos de reutilização da água são limitados pela necessidade de assegurar a extração deste composto da matéria prima.

As águas de cozedura da cortiça (CBW) são caracterizadas por elevados níveis de compostos orgânicos, incluindo compostos fenólicos, com reduzida biodegradabilidade e elevada toxicidade. Como tal os resultados de depuração obtidos através dos tratamentos biológicos convencionais são insuficientes para garantir os requisitos legais para descarga em meios recetores naturais e, muito menos para permitir a reutilização da água [5]. A estas características, acresce o elevado volume de água consumido pelo setor aumentando o ónus ambiental para a indústria da cortiça e constituindo uma ameaça para a sua aceitação e valorização. Assim, têm sido experimentadas tecnologias de depuração alternativas, as quais

serão necessárias mesmo que o potencial de recuperação e valorização de alguns dos compostos extraídos, nomeadamente a valorização dos permeados dos efluentes da cortiça resultantes das tecnologias de membranas, produzindo um concentrado que pode ser usado na indústria dos curtumes como agente de curtimento, devido ao elevado teor de compostos fenólicos presentes nesse efluente e é semelhante aos extratos vegetais usado nessa etapa [6, 3]. Como os extratos vegetais são substituídos pelo concentrado do efluente da cortiça, promove a sustentabilidade deste sector bem como um impacto ambiental positivo do sector da cortiça, contribuindo para o aumento da competitividade de ambas as indústrias [6]. Outra valorização que tem sido estudada é o conhecimento mais aprofundado da composição fenólica das águas de cozedura da cortiça de modo avaliar a sua possível valorização como fonte de antioxidantes [7].

O presente trabalho é constituído por 5 capítulos:

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

## **2 Revisão bibliográfica**

## 2.1 Produção e transformação

O ciclo de vida da cortiça, como matéria-prima inicia-se com a extração da casca do sobreiro (descortiçamento) e realiza-se entre meio de Maio até ao fim de Agosto [2]. São necessários 25 anos para que um tronco de sobreiro comece a produzir cortiça e ser rentável, o seu perímetro ser de cerca de 70 centímetros e medir 1,5 metros do chão, a exploração desse sobreiro durará em média 150 anos, observando posteriormente o decaimento da qualidade da cortiça [2].

Após nove anos do primeiro descortiçamento é que é permitido uma nova recolha, mas ainda é impróprio para o fabrico de rolhas, só no terceiro e seguintes descortiçamentos é que se obtém cortiça com as propriedades desejadas para a produção de rolhas de qualidade [2]. Assim o sobreiro, de nove em nove anos, fornecerá cortiça de boa qualidade durante 150 anos, produzindo em média 15 a 16 descortiçamentos durante a sua vida [2]. O montado tem um impacto positivo na fixação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), permitindo assim mitigar emissões de gases com efeito de estufa, prejudiciais para as alterações climáticas [8]. Estima-se que o montado português, em 2006, tenha representado um sumidouro de 4,8 milhões de toneladas de  $\text{CO}_2$ , correspondentes a 736 700 hectares de montado existente no nosso país, visto que as emissões totais de Portugal em média são de 85 milhões de toneladas estima-se que o montado de sobreiro seja responsável pela fixação de 5% das emissões totais de  $\text{CO}_2$  [8].

A produção e transformação da cortiça, inclui várias etapas como é apresentado na figura 1.

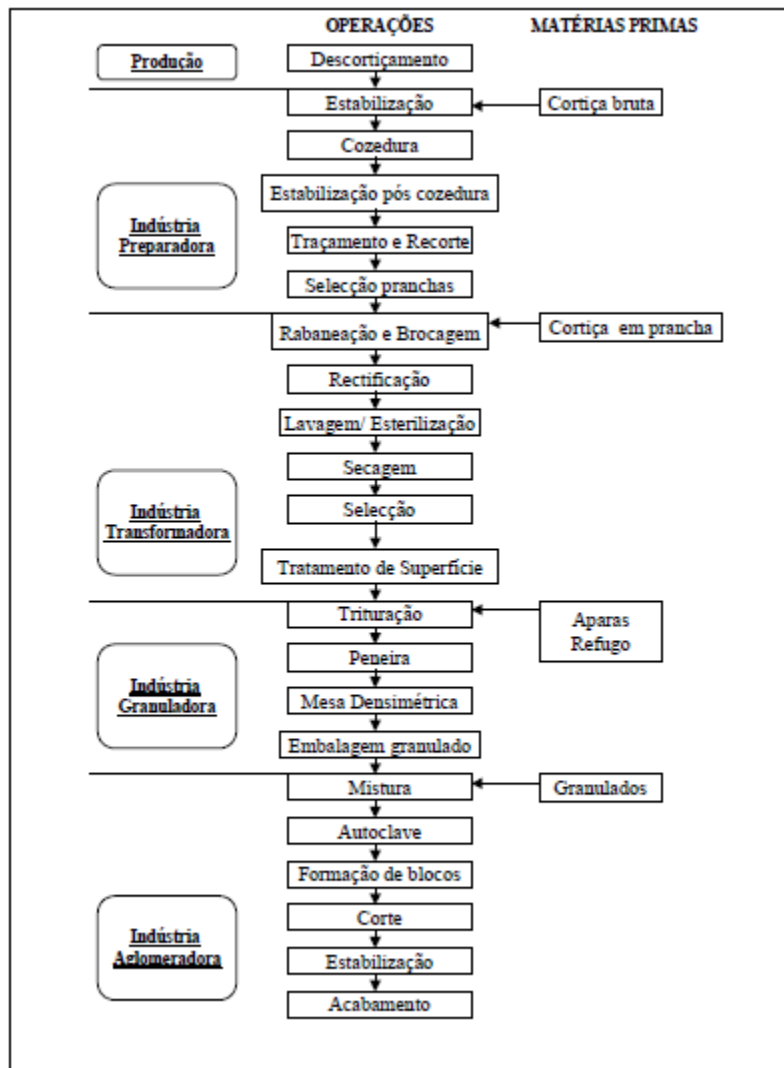


Figura 1 - Processo produtivo do setor da cortiça [1]

No processo de transformação, que é realizado após a recolha da casca do sobreiro (*Quercus suber L*), a cortiça passa por várias etapas, nomeadamente a limpeza, desinfecção e humedecimento, estas etapas requerem grandes volumes de água, 400 L/ tonelada de cortiça [3], havendo assim uma elevada produção de águas residuais, sendo estas mais difíceis de tratar. Na etapa de cozimento, as pranchas são submersas em água quente a temperatura próxima da ebulição durante uma hora, a reutilização da água, que apresenta uma cor escura é limitada devido ao aumento de alguns extratos da cortiça nomeadamente ácidos fenólicos (gálico, vanílico, elágico, protocatecuico), 2,4,6-tricloroanisole (TCA) [4, 9].

Os ciclos de utilização de água devem ser limitados, nomeadamente na produção de rolhas, pois estes são excelentes vedantes para garrafas de vinho especialmente para os que são armazenados em longos períodos de tempo assegurando uma maturação adequada do vinho [10]. Aquando da finalização da produção das rolhas, estas são embaladas em sacos de plástico com anidrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>), um gás inibidor do desenvolvimento microbológico [2].

## 2.2 Efluente do cozimento da cortiça: caracterização

As águas provenientes da cozedura da cortiça contêm extratos que conferem uma cor escura ao efluente e apresentam uma composição variada e complexa, estas são caracterizadas por elevados níveis de compostos fenólicos (0,9 g/L) e de compostos orgânicos (até 5,5 g/L expressos em termos de carência química de oxigénio (CQO), pH ligeiramente ácido (pH entre 4,5 e 6,2), carência bioquímica de oxigénio reduzida (CBO), correspondendo a uma reduzida biodegradabilidade, a qual é frequentemente expressa através da razão entre CBO e CQO, cujos os valores estão limitados a 0,19 - 0,47 (tabela 1).

Assim, a depuração deste efluente ou a recuperação da água para valorização são difíceis se obter. Atualmente, a opção predominante no sector passa pela concretização de um pré-tratamento na unidade industrial, em geral envolvendo processos de coagulação-floculação, e subsequente conclusão do processo em Estações de Tratamento de Águas Residuais municipais (ETARs). Todavia, as publicações de autores espanhóis continuam a referir que nalguns casos o tratamento é apenas concretizado em leitos de evaporação [11, 5].

O sector carece de opções que permitam reduzir o consumo de água e da carga poluente emitida as quais não podem colocar em causa a viabilidade económica.

Tabela 1 - Caracterização do efluente do cozimento da cortiça e legislação para descarga em meios receptores naturais

Parâmetro (unidades)	Referências								Diretiva UE 91/271/CEE	
	[12]	[13]	[14]	[15]	[3]	[6]	[5]			
								20 ton CBW	22 ton CBW	
pH ( - )	4,7	5,4	4,8-5	4,5	5	4,6-6,2		5,14	4,7	6,0-9,0
CQO(g/L)	4,29	1,9	3,5-3,9	1,6	4,5-5,5	2,260-0,0115		2,285	2,604	0,15
CBO <sub>5</sub> (mg/L)	1750	1150	695-800	750		500-3500		875	900	40
CBO <sub>20</sub> (mg/L)								1000	1225	
CBO <sub>5</sub> /CQO			0,19					0,38	0,35	
CBO <sub>20</sub> /CQO								0,44	0,47	
Fenóis Totais (g/L)	0,761	0,39*	0,5-0,620**	0,305**	0,6-0,9			0,36*	0,41*	0,0005
abs a 254nm	0,435	0,86	0,96-1,17-(1:50)	0,8(1:25)						
SST (g/L)	0,28		1,390-1,7	0,00012		0,065-0,900				0,06

\*valor obtido em g ácido taninico/L; \*\* valor obtido em g ácido cafeico/L

## 2.3 Processos biológicos

A biodegradação corresponde ao modo natural da utilização dos poluentes por microrganismos aeróbios e anaeróbios para concretizarem biossíntese e obterem energia a partir dos poluentes presentes nas águas residuais. Na sua expressão mais simples a avaliação é concretizada, para condições aeróbias, através da determinação da carência bioquímica de oxigénio após 5 dias de incubação ( $CBO_5$ ) e menos frequentemente após 20 dias ( $CBO_{20}$ ) quando a matéria orgânica é menos acessível ao metabolismo dos microrganismos. Assim, é frequente a expressão da biodegradabilidade recorrendo à razão entre a matéria orgânica presente, biodegradável ou não, quantificada através da CQO, e a  $CBO_5$  ou  $CBO_{20}$ . No caso do efluente produzido na etapa de cozimento os valores variam entre 0,38 para  $CBO_5/CQO$  e 0,47 para  $CBO_{20}/CQO$ . Estes valores são frequentemente inferiores ao limite de 0,70 para a razão  $CBO_5/CQO$  que permite a sua classificação como biodegradável [16]. Outros autores utilizam a razão de CQO facilmente metabolizável relativamente ao CQO solúvel total para avaliar a biodegradabilidade do efluente, recorrendo a ensaios respirométricos em equipamentos específicos para quantificar a fração facilmente removida [16].

A reduzida biodegradabilidade e a concentração elevada de compostos fenólicos (0,9 g /L) determinam ainda que a avaliação ecotoxicológica do efluente resulte na sua classificação como tóxico ou inibidor da biomassa, aspeto que limita os processos microbianos. A associação entre a presença de compostos fenólicos e a ecotoxicidade verifica-se noutros efluentes agro-industriais, tal como em lagares de azeite e adegas vinícolas.

Os tratamentos biológicos continuam a ser a referência tecnológica para a remoção da carga orgânica em águas residuais, independentemente da sua origem, nomeadamente os sistemas de lamas ativadas nas suas diversas configurações são a opção predominante. Este processo é bastante eficaz na degradação de matéria orgânica biodegradável, mas relativamente a CBW a remoção de CQO varia entre 13-37%, fenóis totais 20-32% e cor 9-13% [13].

Os processos de digestão anaeróbia permitem a redução da biomassa (lama) produzida e uma viabilidade económica acrescida pois não requerem arejamento e resulta na produção de biogás. A aplicação desta opção à CBW resultou em remoções de CQO entre 36 - 40%, enquanto que através de fungos a remoção de CQO foi de 50 - 60% [17, 18].

Recentemente iniciou-se a investigação de estratégias que associam a valorização e a depuração do efluente de modo a aumentar a sustentabilidade económica e ambiental da indústria, como é o caso da aplicação do tratamento anaeróbio com a produção de metano, neste tratamento é produzido cerca de 3 a 6 Kg/m<sup>3</sup> de CQO, para valores de 3 Kg/m<sup>3</sup> há uma produção de 0,142 m<sup>3</sup> de metano/Kg CQO adicionado e para 6 kg/m<sup>3</sup> é produzido 0,126 m<sup>3</sup>/Kg CQO adicionado [17]. O volume total estimado de CBW produzido anualmente em Portugal é de 30374 m<sup>3</sup>, no qual o potencial energético dessa água equivale a uma produção de energia de 165000 kWh e a matéria orgânica excedente é um nutriente útil para a floresta de sobreiro [17].

Visto que os tratamentos biológicos convencionais (tratamentos aeróbios e anaeróbios) não são eficazes no tratamento deste efluente foram testados métodos físico-químicos.

## **2.4 Processos físico-químicos**

Devido aos constrangimentos dos tratamentos biológicos, os tratamentos químicos, nomeadamente através de oxidação química (recorrendo ao uso de ozono, reagente Fenton, peróxido de hidrogénio e a processos avançados de oxidação que combinam oxidantes e radiação UV) são uma das possibilidades para obter tratamento da água de cozedura da cortiça, para a remoção da sua carga orgânica e cor e aumento da biodegradabilidade.

### **2.4.1 Processos de oxidação**

Como exemplos dos principais oxidantes temos o ozono que promove a clivagem de compostos aromáticos permitindo a formação de compostos com menos massa molecular, os quais são frequentemente mais acessíveis aos microrganismos [13], o peróxido de hidrogénio e radiação ultravioleta, baseado nas reatividades e formação de radicais hidroxilos. Outros processos estão a ser aplicados como é o caso da combinação de Fenton, uma nova alternativa que se encontra em desenvolvimento [15].

De acordo com a complexidade do efluente a oxidação química pode evoluir para a combinação de vários processos de oxidação, designando-se como processos de oxidação avançada (AOP “Advanced Oxidation Processes”), através da associação de  $O_3/H_2O_2/UV$  obtém-se as maiores remoções de matéria orgânica até 97,9%, e de fenóis e da cor próximas de 100% (tabela 2), todavia a viabilidade económica é bastante limitada, devido ao elevado consumo de espécies oxidantes como o ozono [13]. A utilização do agente Fenton sozinho não aumenta as remoções obtidas, as quais não são superiores a 14% mas a combinação de Fenton e UV resulta num incremento significativo até 75% para remoção de matéria orgânica e 53% para remoção de fenóis totais [15].

A revisão bibliográfica revela que os processos avançados de oxidação são os mais eficientes, isso deve-se à presença de  $H_2O_2$  que acelera a decomposição do ozono que gera mais radicais hidroxilos, cujo poder oxidante resulta em reações de oxidação que permitem frequentemente obter produtos da oxidação com massa molecular inferior e com biodegradabilidade acrescida.

Tabela 2 - Resultados de depuração obtidos através de oxidação química e AOPs [14, 15]

	Rem CQO*	Rem FT*	Rem abs * x
<b>O<sub>3</sub></b>	42,1-75,7	80,4-99,2	91,1-96,3
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	76,3-79,8	95,2-97,7	91,4-95,3
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	97,8-97,9	98,9-100	98,2-99,2
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	98,2	99,4	99,5
<b>UV</b>	8,8	10	13,4
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	17,5-29,7	17,3-46,2	17.26,5
<b>Fenton</b>	39,2-58,4	5,3-10	5,3-10
<b>Fenton/UV</b>	55,3-74,8	52,5-56,4	52,5-56,4
<b>Fenton/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/oxidação</b>	17-79		

x valores de absorvência a 254 nm (relativos à presença de compostos aromáticos).

\*valor dado em percentagem.

Outra possibilidade recentemente testada recorre aos processos eletroquímicos. Estes consistem na oxidação anódica da matéria orgânica presente na CBW, requerendo à adição de um eletrólito suporte para aumentar a condutividade necessária para a oxidação anódica em intensidades mais altas da corrente. A remoção dos poluentes, com o aumento da densidade da corrente aumentaram, foram atingidas remoções de 74% para CQO, 80% para fenóis totais e 50% para cor, em relação a biodegradabilidade para o índice de CBO/CQO aumentou de 0,13, considerando o CBO<sub>5</sub> 0,59 e para o CBO<sub>20</sub> até 0,72 [19].

Este processo tem como principais limitações a adição de eletrólitos e o elevado consumo de energia [19].

Como apreciação global podemos afirmar que os processos de oxidação química apresentam como principais limitações a ausência de seletividade das reações e ocorrem com consumos dos agentes oxidantes que correspondem a rendimentos que dependem das condições de reação, ou seja com perda de uma fração significativa. Por exemplo, no caso do ozono os rendimentos obtidos na oxidação do CBW são frequentemente inferiores a 70%, ou seja 30% do ozono aplicado perde-se sem que seja envolvido na oxidação [13].

#### 2.4.2 Processos de coagulação-floculação

Outra possibilidade de tratamento recorre a processos de coagulação-floculação, com adição de coagulantes como o sulfato de ferro (Fe<sub>2</sub>(SO)<sub>3</sub>) agregando os poluentes formando assim precipitados de hidróxido de ferro que facilitam a separação dos materiais que se encontram em suspensão. As remoções de matéria orgânica através desta técnica variam de 15 - 20% [14]. Porém, o principal inconveniente deste processo é a formação de lamas químicas ou de um concentrado que necessitam de tratamento posteriormente, onerando o custo de operação.

### 2.4.3 Tecnologias de membranas

Os resultados obtidos através das tecnologia de membranas dependem do coeficiente de exclusão molecular (MWCO) da membrana utilizada, permite a remoção de compostos orgânicos de diferentes tamanhos moleculares, desde matéria suspensa por microfiltração (MF), macromoléculas por ultrafiltração (UF) até pequenos solutos por nanofiltração (NF), permitindo obter uma seleção dos compostos orgânicos em função da sua dimensão molecular, é um processo de baixo impacto ambiental e custo e depende do consumo de produtos químicos [20].

Os resultados obtidos incluem o recurso a membranas de MF (dimensão de poro 0,05-10  $\mu\text{m}$ ), logo de dimensões maiores por isso as remoções não são tao elevadas comparando com as de UF, mas dentro das MF as que possuem poros mais reduzidos apresentam melhores resultados. As membranas de UF possuem um coeficiente de exclusão molecular que varia de 5000 a 20000 Da e as membranas de NF o MWCO varia de 150 - 300 Da, sendo uma membrana mais seletiva as % de remoção são mais elevadas tanto para matéria orgânica, compostos fenólicos e cor ao contrário da membrana de microfiltração. O MWCO também influencia a purificação, mais pequeno o MWCO maior a rejeição.

Comparando as membranas de UF e NF, de modo geral houve uma elevada remoção de cor (> 90%), seguido da absorvência a 254 nm e compostos fenólicos (> 70%) e por CQO (> 60%) para as membranas de NF. Nas membranas UF as membranas que possuem um MCWO menor (PT) são mais seletivas, logo as % de rejeição são mais elevadas comparado com as PW. Relativamente as membranas NF o MWCO ainda é mais inferior, assim as remoções para todos os parâmetros são superiores a 90%, mas mesmo assim as membranas DK apresentam melhores resultados.

Assim as membranas que apresentam melhores resultados são as de NF que apresentam uma maior seletividade, podendo concluir-se que os valores de CQO e fenóis totais podem ser relacionados com a dimensão e o MWCO da membrana.

O uso desta técnica permite obter um efluente que pode ser encaminhado para as linhas de água públicas de acordo com as exigências ambientais, bem como o uso desse efluente para lavagens ou regas de espaços públicos da empresa [20].

Um dos inconvenientes é o entupimento dos poros (colmatação), o que faz reduzir o fluxo do permeado fazendo gastar mais energia na pressão, pois este entupimento pode ser irreversível. Este inconveniente agrava-se com acumulação de solutos rejeitados pela membrana formando uma camada designada por bolo filtrante, este fenómeno é designado por polarização de concentração no qual este pode ser reversível. Por outro lado, a colmatação pode ser irreversível, processo designado por fouling e é causada pela acumulação de macromoléculas dentro dos poros das membranas, que são depois bloqueados pelo soluto tal como a adsorção de soluto, outro inconveniente é o tratamento das lamas resultantes do processo de filtração [12].

Tabela 3 - Resultados da depuração obtidos por tecnologia de membranas [11, 12].

	MWCO*	Rem CQO*	rem Abs*x	Rem FT*	Rem cor*	Rem tannic*
<b>MF</b>		17-39	26-54		47-83	21-48
		19-41	28-54		60-85	26-48
<b>UF</b>	20 kDa	59,4-63,2	79,5-81,2	71,2-78,2	93,1-97,1	
	5 kDa	65,1-74,6	85,2-89,3	78,2-83,8	96,1-99,1	
<b>NF</b>	150-300Da	CK=92,8-	CK=95,7-	CK=95,1-	CK=94,9-	
		93,5	96,6	95,8	100	
		DK=95,5	DK=97,6	DK=97,8	DK=98,7	

x valores de absorvência a 254 nm (relativos à presença de compostos aromáticos).

\*valor dado em percentagem

#### 2.4.4 Integração de processos físico-químicos e biológicos

A integração de processos físico-químicos com a depuração biológica pode ser concretizada através de duas sequências, como pré-tratamento ou pós-tratamento. Os procedimentos experimentais são semelhantes aos processos individuais, como pré-tratamento as remoções para fenóis e absorvência são respetivamente 94% e 95% e para remoção de CQO é 65%, no processos de pós-tratamento as remoções para fenóis totais, absorvência e CQO são respetivamente 92%, 91% e 77%, tabela 3 [13].

A pré-ozonização tem uma influência positiva devido à remoção de alguns compostos fenólicos e aromáticos que são capazes de inibir a oxidação biológica, formando compostos de peso molecular mais baixo que depois são mais facilmente biodegradáveis no processo seguinte das lamas ativadas. Com a remoção da matéria orgânica não é tão significativa a remoção pois é possível que o ozono seja insuficiente para remover os compostos mais resistentes, assim esta sequência não é muito eficaz para o aumento da biodegradabilidade [13].

No processo inverso, LA - O<sub>3</sub> a remoção da matéria orgânica é mais elevada devido ao pré-tratamento aeróbio onde é removida a maior parte da matéria orgânica biodegradável, de seguida o menor teor de matéria orgânica é removido no passo de ozonização assim como a remoção do remanescente de compostos fenólicos e aromáticos [13].

Os resultados globais nas duas sequências (ozonização seguido de lamas ativadas e processo inverso) melhoraram as eficiências de remoção, mas para a degradação da matéria orgânica é aconselhado um pré-tratamento aeróbio em lamas ativadas seguido da ozonização, devido à remoção da maior parte de matéria orgânica biodegradável realizada no tratamento por lamas ativadas, assim o menor teor de matéria orgânica remanescente é mais facilmente degradada no passo de ozonização [13].

Tabela 4 - Percentagens de remoção obtidas através de operações de depuração que combinam oxidação química, biológica e tecnologia de membranas [13, 4].

		Rem CQO*	Rem FT*	Rem abs*x	rem cor*	rem tannins*	Rend O <sub>3</sub> cons*
<b>O<sub>3</sub>-LA</b>		65	94	95			40-61
<b>LA-O<sub>3</sub></b>		77	92	91			
<b>O<sub>3</sub>-UF</b>		51,2		90,1	98,1	85,8	
		48-		88,6-	98,7-	82-86,2	
		57,5		89,3	99,4		
		42,1		85,1	98,7	82	
<b>TM-O<sub>3</sub></b>	MF	82,4		97,7	98,2	93,5	
		83		97,8	95,8	97,1	
	UF	87,4-		97-	96,2-	97,8-98,4	
		89,8		98,6	99,2		
		40,4		49,7	80,9	43,2	
		99,6		100	97,7	100	
		98,2		98,3	99,2	100	

x valores de absorvência a 254 nm (relativos à presença de compostos aromáticos)

\*valor dado em percentagem.

No contexto atual existe margem para serem investigadas outras opções de tratamento biológico, sequencial Sequencial batch reactor e LM tal como acontece com vários efluentes agro-industriais como é o caso dos lagares de azeite e adegas, pois este efluentes também são compostos por elevada carga orgânica e compostos fenólicos, o que leva alguns inconvenientes no tratamento dos seus efluentes [12].

Os leitos de macrófitas são atualmente considerados uma promissora tecnologia para o tratamento das águas residuais, devido ao seu baixo custo, fácil operação e manutenção e o impacto visual é mais favorável [21].

## 2.5 Leito de macrófitas

Em 1953 foram apresentadas na Alemanha, as primeiras pesquisas científicas sobre a utilização dos leitos de macrófitas no tratamento de águas residuais, estes foram concretizadas à escala piloto, mas só nos anos 90 estes sistemas foram implementados noutros países europeus como Portugal [22].

As águas residuais domésticas afluentes aos leitos de macrófitas, depois de decantadas no tratamento primário são sujeitas a um escoamento em meio poroso heterogéneo e estratificado, ocorrendo durante a percolação diversos processos de natureza física, química e biológica que contribuem para um bom rendimento depurativo de efluente, especialmente

na remoção da  $CBO_5$  com valores entre 70 a 95% e para CQO valores de 24 a 70%, estas eficiências permitem na generalidade das situações obter qualidade do efluente tratado compatível com as normas de descarga internacionais [23]. Os leitos de macrófitas com escoamento sub-superficial são mais vantajosos em relação aos de fluxo superficial devido à percolação ser por um meio estratificado onde o mecanismo de filtração biológica apresenta maiores taxas de remoção dos poluentes, necessitando assim de uma menor área de ocupação, por outro lado como o nível da água esta abaixo da superfície do solo, além de ser uma vantagem estética, favorece a estabilidade das reações bioquímicas nas camadas inferiores, mesmo em climas frios devido ao solo atuar como isolante térmico [23].

Como já foi referido os leitos de macrófitas além de serem aplicados no tratamento de águas residuais domésticas, tem sido estudados de modo a serem aplicados no tratamento de águas residuais industriais com elevadas cargas orgânicas [24]. O tratamento neste tipo de sistema envolve muitos processos incluindo a degradação microbiana, absorção pelas plantas, sedimentação, filtração e precipitação, a importância de cada um destes processos depende dos tipos de poluentes a tratar [24]. Embora a maioria das regiões dos leitos estão sob condições anaeróbias, existe uma película de proteção oxidativa formada diretamente na superfície da raiz da planta devido à libertação de oxigénio por estas, portanto a biodegradação dos poluentes é facilitada por ambos os microrganismos presentes aeróbios e anaeróbios [24].

### **2.5.1 Componentes e configuração**

Os leitos de macrófitas, designados também por zonas húmidas artificiais, têm sido utilizados predominantemente para a depuração de águas residuais domésticas [25]. Porém, os resultados obtidos têm determinado que o espectro de aplicação tenha aumentado para incluir efluentes com cargas orgânicas mais elevadas, incluindo compostos com carácter biorecalcitrante, tais como os produzidos pelos aterros sanitários (lixiviados), águas de escoamentos agrícolas como as de indústrias vinícolas e de lagares de azeite e agropecuária, escorrências de minas, etc [25, 22]. Trata-se de uma tecnologia com uma elevada sustentabilidade ambiental, pois é de baixo custo, operação e manutenção simples e acresce um impacto na paisagem favorável e económica, já que não requer consumo de energia [21]. Todavia, a área de implementação é elevada e esta solução só apresenta viabilidade quando existe grande disponibilidade de terreno, em particular para os sistemas com configuração horizontal.

Os sistemas de tratamento de águas residuais utilizando leitos de macrófitas, de um modo geral são compostos por órgãos para tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário [23]. No tratamento preliminar os sólidos suspensos de maior dimensão são removidos por uma grelha, no tratamento primário realiza-se a decantação e flotação, com eficiência de 30 a 50% na remoção de sólidos em suspensão, este reduz a concentração de alguns poluentes e contaminantes evitando assim a colmatação sub-superficial do leito aumentando o seu período de funcionamento, o tratamento secundário é assegurado por um

ou mais leitos de macrófitas constituídos pelo material de enchimento natural ou artificial, que além do seu funcionamento como filtro servem também de suporte às plantas (macrófitas) e aos microrganismos aeróbios e anaeróbios (desenvolvimento e crescimento em biofilme), alguns envolvidos nos processos de biodegradação da matéria orgânica [23].

O enchimento deve ser constituído por várias camadas com granulometria e altura diferentes, para minimizar o risco de colmatção, o leito é impermeabilizado no fundo e nos taludes com uma tela de polietileno de modo a impedir a contaminação das águas subterrâneas e para permitir que as macrófitas sejam alimentadas com matéria orgânica continuamente [23]. Assim estes são constituídos maioritariamente por areão e gravilha com uma camada superior de terra arável, este meio de enchimento é designado por "tradicional" [22]. Outros sistemas o meio de enchimento é constituído por argila expandida, que devido as propriedades do material, nomeadamente porosidade que conduz a menores volumes de meio de enchimento, se torna uma solução alternativa [22].

Existem vários tipos de leitos de macrófitas para o tratamento de águas residuais, uma classificação comum é baseada na forma de vida das macrófitas dominantes (flutuantes, emergentes ou submersas), outra classificação é em relação ao tipo de regime de escoamento em relação à localização da superfície do escoamento (sistemas de fluxo superficial e sistemas de fluxo sub-superficial), como se pode observar na figura 2 [22].

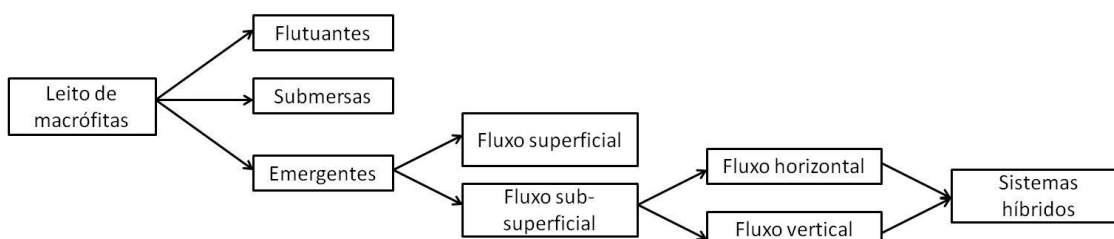


Figura 2 - Classificação dos leitos de macrófitas em relação à vida das macrófitas aquáticas e em relação ao escoamento

Nas zonas húmidas ocorre naturalmente uma grande variedade de plantas, constituindo a componente estrutural dominante na maioria dos sistemas, assim é necessário ter um conhecimento básico do crescimento e características dessas plantas para que o projeto seja bem sucedido [22]. As macrófitas (termo usado para plantas cujos tecidos são facilmente visíveis) são plantas herbáceas, emergentes, firmes e persistentes [22]. A seleção das espécies de plantas deve basear-se em vários critérios como estética, impactos na operação, sanidade da planta a longo prazo e viabilidade na zona de implementação do projeto, outros fatores a considerar são tolerância a cargas de nutrientes elevadas, tolerância a inundações constantes, características de crescimento, espécies locais, benefícios para vida selvagem [22]. Na tabela 5 é mostrado as espécies vegetais mais comuns no leito de macrófitas.

Tabela 5 - Espécies vegetais mais comuns nas zonas húmidas artificiais para tratamento de águas residuais [22]

Nome científico	Nome comum (Português)	Nome comum (Inglês)
<i>Phragmite spp.</i>	Caniços	Common reed
<i>Typha spp.</i>	Espadanas	Cattails
<i>Scirpus spp.</i>	Juncos	Bulrush

No sistema em estudo, sistema sub-superficial de fluxo horizontal (figura 3), as macrófitas que se encontram são plantas herbáceas que crescem com as raízes no substrato e com os talos e folhas emergindo acima da superfície do substrato [22]. A água, neste sistema, distribui-se à entrada do leito atravessando-o ao longo da zona das raízes e rizomas durante um tempo mais ou menos prolongado ajustável em função dos níveis de entrada e saída do leito [23]. Estas plantas estão adaptadas a viver em águas com elevada carga orgânica e pela fotossíntese enviam oxigénio às raízes favorecendo a degradação da matéria orgânica [23].

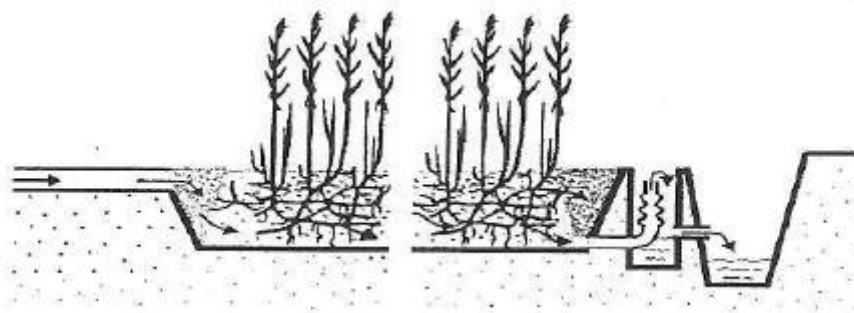


Figura 3 - Leito de macrófitas aquáticas emergentes de fluxo sub-superficial horizontal [23]

### 2.5.2 Âmbito de aplicação

Um dos efluentes industriais a ser tratado com este sistema é os efluentes dos lagares de azeite, este efluente dispõe de características diferentes, dependendo de vários parâmetros tais como variedade de oliveiras, maturação do azeite, condições climáticas, solo e método de extração [26]. É uma solução aquosa de cor escura e odor fétido, com uma carga orgânica alta (15 - 390 g/L), pH ácido (4,6 - 5,8) e um conteúdo significativo de fenóis (1,5 - 14 g/L), devido aos conteúdos destes efluentes, os problemas ambientais e os seus riscos associados levou muitos países a limitar a sua descarga e desenvolver novas tecnologias para reduzir a toxicidade dos poluentes [21, 26].

O primeiro sistema sub-superficial de fluxo horizontal que tratou os efluentes dos lagares de azeite pré-tratados com adição de cal, hidróxido de cálcio e cal hidráulica e diluídos (1:10), removeu 74% de CQO e 83% de fenóis, tabela 6 [21].

Os efluentes produzidos pelas adegas vinícolas, gerado pelos vários processos na produção de vinho principalmente da água usada para as lavagens do equipamento e garrafas, gera um grave problema ambiental para países produtores devido às altas concentrações de matéria

orgânica (CQO 500 - 45000 mg/L), no qual 90% é representado por etanol e açúcar (frutose e glicose) e o pH varia entre 3,5 - 7 [27, 25].

O leito de macrófitas é eficiente na remoção da matéria orgânica e outros poluentes, assimilam grandes fluxos e cargas orgânicas variáveis, neutralizando baixos pH [27]. Foi aplicado numa destilaria privada um sistema de leito de macrófitas de fluxo horizontal, para se proceder ao tratamento secundário destas águas residuais no qual as concentrações de CBO<sub>5</sub> e CQO eram de 2540 mg/L e 13866 mg/L respetivamente, na tabela 6 é mostrado as remoções destes [25].

Tabela 6 - Resultados obtidos da depuração com leito de macrófitas em diferentes efluentes [23, 26, 21, 27, 25]

Efluentes	%remoção		
	CQO	CBO <sub>5</sub>	FT
Domésticos	24-70	70-95	
Lagares de azeite	74		83
Adegas vinícolas	64	84	

### 2.5.3 Processos de transformação

No tratamento de águas residuais por LM, a remoção dos poluentes (sólidos suspensos, matéria orgânica, organismos patogénicos), é através de uma complexa interação de fenómenos de natureza física, química e biológicas que ocorrem no seio do sistema, os vários mecanismos de remoção podem ocorrer em simultâneo ou sequencialmente à medida que a água residual percorre o leito [22]. Estes mecanismos dependem de parâmetros externos ao sistema como as condições climatéricas, quantidade e qualidade da água residual a tratar, bem como de características físicas do sistema como temperatura, pH, densidade das plantas [22]. Na tabela 6 é apresentado alguns mecanismos de remoção nos LM sub-superficial de fluxo horizontal.

Tabela 7 - Mecanismos de remoção / transformação de poluentes em LM sub-superficial de fluxo horizontal [22]

<b>Poluente</b>	<b>Mecanismo de remoção / Transformação</b>
<b>Sólidos suspensos</b>	Sedimentação gravítica Filtração Adsorção / absorção
<b>Matéria orgânica</b>	Remoção conjunta os sólidos suspensos Adsorção / absorção Conversão bioquímica Volatilização
<b>Amoníaco</b>	Volatilização Nitrificação
<b>Nitratos</b>	Desnitrificação Absorção microbiana
<b>Fósforo</b>	Sedimentação Adsorção Precipitação Absorção microbiana

### **3 Materiais e métodos**

### **3.1 Recolha e conservação da amostra**

O efluente do cozimento da cortiça utilizado neste estudo para alimentar ambos os leitos foi recolhido numa unidade industrial localizada no distrito de Portalegre na saída de um tanque de homogeneização e equalização e preservado congelado até ser utilizado. A caracterização do efluente foi concretizada com amostras recolhidas em três ocasiões distintas.

### **3.2 Procedimento experimental**

#### **3.2.1 Determinação analítica**

As análises de CQO e determinações de CBO foram realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998) método 5220 C, para CBO foram realizadas em sistema OxiTop OC (WTW, Alemanha) de acordo com o método respirométrico (método 5210 D). O tempo de incubação foi de 5 e 20 dias, permitindo obter a CBO<sub>5</sub> e CBO<sub>20</sub>, respetivamente.

As medições de pH foram realizadas num medidor modelo GLP 22 com um elétrodo ACC ambos da Crison à temperatura ambiente, o pH do efluente de alimentação variou entre 6,5-7,5. O elétrodo foi calibrado com tampões de pH (pH 4,02 e pH 7,00).

As quantificações de fenóis totais foram efetuadas de acordo com Makkar et al. (1993), utilizando como padrão soluções de ácido cafeico.

As medições do potencial redox (Oxidation Reduction Potencial, ORP) foram efetuadas num Metrohm 794 Basic Titrino com um sensor PT 6,0451.

O espectrofotómetro Thermo Scientific de modelo Helios Omega e uma célula de quartzo foram utilizadas na medição das absorvências a 254 nm para avaliação dos compostos aromáticos (usando uma diluição fixa 1:50) e a 580 nm para quantificação da cor das amostras (usando uma diluição fixa de 1:10).

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

Além das determinações analíticas realizadas com as amostras de efluente industrial bruto, o controlo e avaliação do desempenho dos leitos foi concretizada através de análises realizadas à entrada dos leitos (afluente), em 2 pontos de amostragem no LM (P1 e P2), em que P1 se situava a meio do leito e P2 muito perto da saída do efluente, no LC apenas se encontrava o ponto de amostragem P1 (a meio), e por fim eram recolhidas amostras nas saídas dos dois leitos, figura 4.

### **3.3 Descrição dos leitos**

A operação de ambos os sistemas iniciou-se em Novembro de 2011, quando após o enchimento dos tanques com LECA (com uma granulometria 4-8 mm e porosidade 45%) sujeita a uma exaustiva lavagem com água; foi adicionada uma mistura de biomassa aeróbia e anaeróbia proveniente de um sistema de lamas ativadas em operação com efluente doméstico. A

biomassa anaeróbia obteve-se no sedimentador e a aeróbia no tanque de arejamento. A fixação e desenvolvimento dos biofilmes iniciou-se através da alimentação com uma solução tendo como fonte de carbono o ácido acético/acetato (CQO  $\pm 300\text{mg/L}$ ) e macronutrientes para obter uma razão de 100:5:1 para CBO:N:P. Esta etapa decorreu durante cerca de 2 meses após os quais a remoção de CQO obtida estabilizou em 70%. Em Fevereiro de 2012 o LM recebeu as plantas e após 2-3 meses iniciou-se a alimentação com diluições do efluente bruto para obter um incremento progressivo da carga orgânica.

A geometria dos leitos utilizados é a mesma mas apresentam algumas diferenças das dimensões e conseqüentemente do volume útil, as quais são apresentadas na figura 4 e resumidas na tabela 8. Na figura 4 apresenta-se a localização dos pontos de amostragem.

Tabela 8 - Características dos leitos plantado (LP) e controlo (LC).

	LM	LC
Comprimento (cm)	34,8	29,7
Altura (cm)	15	10
Área (cm <sup>2</sup> )	602	362
Altura LECA	14,3	13
Nível de água (cm)	9,8	9,8
Volume útil inicial (L)	1,961	1,116
Pontos de amostragem	Entrada; P1; P2 e saída	Entrada, P1 e saída

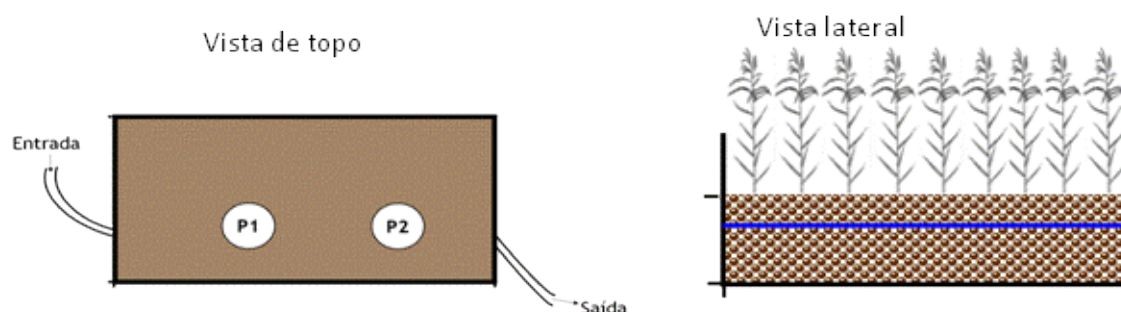


Figura 4 - Vista dos leitos e pontos de amostragem

Os leitos à escala piloto utilizados no presente estudo têm configuração retangular com escoamento sub-superficial com fluxo horizontal, um dos leitos foi plantado com *Phragmites australis* (LM) conservando-se o segundo como controlo sem plantas (LC). Os leitos encontram-se instalados num laboratório do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior próximo de uma janela (com grande exposição solar).

A alimentação dos leitos é concretizada em regime intermitente (15 min por cada hora) sendo o caudal debitado controlado através do ajuste da rotação da bomba peristáltica. A alimentação e efluente dos leitos era proveniente e recolhido em recipientes diferentes, para se poder obter o volume na entrada e saída, o qual foi medido e expresso em L/d. Os vasos com a alimentação foram conservados refrigerados para evitar degradação e a temperatura

dos leitos controlada através de cintas de aquecimento controladas através de um termostato para que a temperatura no interior dos leitos não fosse inferior a 20°C.

O estabelecimento da carga orgânica pretendida (expressa em g CQO/m<sup>2</sup>.d) foi obtido através da determinação da CQO do efluente de alimentação e ajuste da rotação da bomba para obter o caudal pretendido. Para assegurar a fiabilidade desta operação a bomba peristáltica foi sujeita a uma série de medições, as quais resultaram no estabelecimento de uma relação entre a rotação e o caudal debitado (caudal alimentar por dia = 0,0268 (posição da bomba)-0,0491, com um r<sup>2</sup> = 0,993. A diferença de volume entre os leitos foi compensada através da utilização de 2 tubos de alimentação do LM e de um no caso do LC, mais pequeno.

### 3.4 Condições de operação

O controlo da operação e do desempenho dos leitos foi concretizado recorrendo às grandezas definidas na Tabela 9.

Tabela 9 - Grandezas utilizadas para o controlo de operação e avaliação de desempenho dos leitos.

Grandeza (unidades)	Designação	Cálculo
HRT (d <sup>-1</sup> )	Tempo de retenção hidráulico (Hydraulic retention time)	Vútil <sub>1</sub> /V alimentação
HLR (L/d.m <sup>2</sup> )	Carga hidráulica influente (Hydraulic loading rate)	((Ventrada-Vsaída)/dias operação)/área <sub>2</sub>
OLR (g/m <sup>2</sup> .d)	Carga orgânica influente (organic loading rate)	([C]*Valimentação)/área <sub>2</sub>
MRR (g/m <sup>2</sup> .d)	Remoção mássica (removal massic rate)	OLRentrada-OLRsaída
Remoção(%)	Percentagem de remoção mássica	((OLRentrada- OLRsaída)/OLRentrada)*100

Vútil<sub>1</sub> - volume de espaços vazios indicado na tabela 8; área<sub>2</sub> - área de leito indicada na tabela 8; [C] - concentração de entrada e saída para CQO, FT ou CBO

O presente estudo (etapa 7 designada por atual) iniciou-se em 15-09-2014 e foi concluído em 06-05-2015, ou seja a operação dos sistemas foi acompanhada durante 233 dias nos quais o desempenho do LC e LM foi pelo menos controlado uma vez por semana. Pretendeu-se avaliar o comportamento dos leitos para o incremento da carga orgânica até 8,46 g CQO/m<sup>2</sup>.d para LC e 8,93 g CQO/m<sup>2</sup>.d para LM. Porém, este processo de adaptação/avaliação de desempenho decorria desde 02-05-2011 e iniciou-se com um valor de OLR de 2,55 g CQO/m<sup>2</sup>.d para ambos os leitos, e foi concluído em 12-09-2014 com uma etapa de operação com 8,23 g CQO/m<sup>2</sup>.d e 8,87 g CQO/m<sup>2</sup>.d para LC e LM respetivamente.

O pH do efluente bruto da etapa de cozedura da cortiça apresentou um valor médio de 6,9 ±0,29, tendo sido ajustado para valores de pH entre 6,5 - 7,5.

Na tabela 10 resume-se a evolução de vários parâmetros nas diferentes etapas, o tempo de retenção nos leitos aumentou, no LC variou de 5,14 a 7 d<sup>-1</sup> e no LM de 5,01 a 5,90 d<sup>-1</sup>, a temperatura média no interior dos leitos foi de 21,37 °C.

Tabela 10 - Condições de operação dos leitos com efluente industrial desde o arranque (apresentam-se valores médios entre n= 4 e 32)

etapa	dias operação	HLR (L/d.m <sup>2</sup> )		OLR (gCQO/m <sup>2</sup> .d)		OLR (gFT/m <sup>2</sup> .d)		OLR (gCBO <sub>5</sub> /m <sup>2</sup> .d)		OLR (gCBO <sub>20</sub> /m <sup>2</sup> .d)	
		LC	LM	LC	LM	LC	LM	LC	LM	LC	LM
1	78	2,78	5,77	2,55	2,55	0,15	0,15	0,90	0,91	1,09	1,10
2	110	2,70	6,00	3,34	3,44	0,21	0,22	0,63	0,64	1,21	1,25
3	216	2,49	5,65	4,70	4,81	1,79	1,83	1,27	1,68	0,94	0,96
4	256	0,53	0,74	5,18	5,23	0,27	0,28	1,32	1,33	1,88	1,90
5	181	0,88	2,86	5,96	6,02	0,30	0,30	1,44	1,46	1,85	1,87
6	169	0,82	2,65	8,23	8,87	0,53	0,57	1,58	1,70	2,56	2,76
7 (atual)	233	0,97	2,56	8,46	8,93	0,55	0,66	2,23	2,63	2,55	2,97

n - número de amostras

## **4 Resultados e discussão**

## 4.1 Condições de operação

### 4.1.1 Caracterização do efluente

Apesar das amostras de efluente da operação de cozimento da cortiça utilizadas neste estudo terem sido recolhidas na saída de um tanque de homogeneização e equalização, este sistema não evitou que as amostras recolhidas em datas diferentes revelem alguma variação das suas características físico-químicas. Este aspeto resulta da variação das características da matéria prima, ou seja das características da cortiça processada, nomeadamente local de recolha e idade do sobreiro. Porém, os valores obtidos (tabela 10) encontram-se no intervalo dos apresentados por outros autores anteriormente resumidos na tabela 1, nomeadamente para os valores de CQO, CBO e biodegradabilidade.

Tabela 11 - Resultados da caracterização do efluente do cozimento da cortiça

Efluente de cozedura da cortiça		
Parâmetros (Unidades)	média	$\sigma$
pH	4.82	0.14
Abs254 nm (diluição 1:50)	0.424	0.030
Abs580 nm (diluição 1:10)	0.076	0.011
CQO (mg/L)	1847	173
CBO <sub>5</sub> (mg/L)	363	69
CBO <sub>20</sub> (mg/L)	551	78
CBO <sub>5</sub> /CQO	0.20	0.02
CBO <sub>20</sub> /CQO	0.30	0.02
CBO <sub>5</sub> /CBO <sub>20</sub>	0.66	0.04
FT (mg/L)	122.70	30.16

$\sigma$  - desvio-padrão

O pH das amostras revelou-se moderadamente ácido e suscetível de ser facilmente ajustado ao intervalo 6,5-7,5 apropriado para os processos de depuração biológicos. A concentração de matéria orgânica no efluente é muito elevada, ultrapassando claramente o limite de 150 mg/L necessário para cumprir a legislação sobre limites para descarga em meios recetores naturais (Diretiva União Europeia 91/271/CEE). Assim, em termos médios a remoção da CQO deveria ser superior a 92% para que a legislação fosse cumprida, aspeto que se afigura particularmente desafiante para sistemas de tratamento biológico, já que a biodegradabilidade do efluente, expressa em termos das razões CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO está limitada a 0,20 e 0,30, respetivamente. Ou seja, a razão CBO<sub>5</sub>/CBO<sub>20</sub> indica-nos só 45% da matéria orgânica é facilmente metabolizada por microrganismos. Acresce, que o predomínio

dos compostos fenólicos (alguns com massa molecular superior a 10 kDa) resulta em toxicidade e em inibição potencial e na dificuldade para ultrapassar na acessibilidade [28].

A cor intensa é outro dos constrangimentos à depuração deste influente, pois trata-se de uma solução aquosa muito complexa que concentra todos os compostos e contaminantes extraídos através do cozimento. É importante referir que a descoloração dos efluentes agro-industriais é particularmente difícil de concretizar, tal como revelam os resultados publicados por outros autores com efluentes da vinificação e extração de azeite [26, 25].

Podemos pois concluir que o CBW é uma água residual particularmente difícil de tratar, pois os resultados obtidos em sistemas de lamas ativadas limitam-se a 13-37% de remoção da CQO e através da digestão anaeróbia os valores publicados ficaram entre 36-40% [13, 17].

#### **4.1.2 Análise da variação do pH e potencial redox nos leitos**

Os valores de pH do influente para ambos os leitos foram ajustados a  $6,93 \pm 0,29$ , ou seja ao intervalo pretendido. Na saída leito de controle (LC) e da plantada (LM) obtiveram-se valores entre  $7,39 \pm 0,36$  e  $7,60 \pm 0,71$ , respetivamente para  $n=36$ . O valor superior de pH na saída da LM é compatível com o desenvolvimento de atividade aeróbia, a qual é consequência da presença de plantas, as quais além de servirem para o desenvolvimento/fixação do biofilme também permitem a transferência de oxigénio para o meio aquoso [31]. Este aspeto foi confirmado pelas medições de potencial redox realizadas nos leitos, as quais foram sempre superiores em ambos os pontos intermédios do LM quando comparados com o LC (ponto de amostragem P1 - Figura 4). Os valores de potencial redox influenciam as condições em que se encontram os leitos, os quais podem ser aeróbias (valores acima de 100 mV), anóxicas (valores entre 100 e -100 mV) e anaeróbias (valores abaixo de -100 mV) sendo que a etapa final da digestão anaeróbia (metanogénese) requer valores entre -250 e -350 mV [30]. Os resultados obtidos revelam uma grande variação que está relacionada com a dificuldade na concretização da recolha para medição; pois foi sempre difícil de evitar uma pequena perturbação no fluxo do interior dos leitos, a variação de valores desse fluxo deve-se a variações sazonais que determinam o ciclo vegetativo das plantas, o qual determina menor atividade durante o outono/inverno, as plantas manifestaram algum decaimento (folhas secas) mas foram capazes de conservar algumas verdes; ou seja com manutenção da fotossíntese [29]. As medições potencial redox realizadas em ambos os leitos mostra uma grande variabilidade de oxirredução no interior dos leitos, no LC valores médios no ponto P1 (figura 4) foi de -81,08 mV, em relação ao LM em que os valores médios dos efluentes retirados em P1 e P2 são respetivamente -95,53 mV e -73,79 mV. Comparando os pontos de amostragem P1 dos dois leitos os valores são próximos, mas no LM o P1 e P2 são diferentes.

#### **4.1.3 Evapotranspiração**

Apesar do sistema de aquecimento destinado a manter a temperatura dos leitos superior a 20°C a variação da temperatura ambiente no laboratório foi entre 10 e 29°C enquanto nos leitos foi limitada a 17-23°C. Devido à escala reduzida dos leitos o efeito da evaporação, para

o LC, e da evapotranspiração, no LM, foram significativos, no LC evaporação foi de 0,97 L/m<sup>2</sup>.d e no LM a evapotranspiração teve uma média de 2,56 L/m<sup>2</sup>.d, valores que estão em linha com os obtidos para esta configuração de leito em clima mediterrânico [32].

O registo da ET desde o início do estudo revela um incremento, o qual tem a ver com o crescente desenvolvimento das plantas ciclo após ciclo desde o início do estudo, nomeadamente do sistema de raízes, o qual determina a redução do volume do LM. Porém, os vários ciclos vegetativos das plantas revelam que os poluentes não exercem qualquer toxicidade nas plantas que apresentam o aspecto padrão da espécie (Figura 5). Todavia, a ET limita o potencial para recuperação da água e forçou que o controlo do desempenho fosse concretizada em termos de balanços mássicos e não através da convencional diferença entre a concentração na entrada e saída.

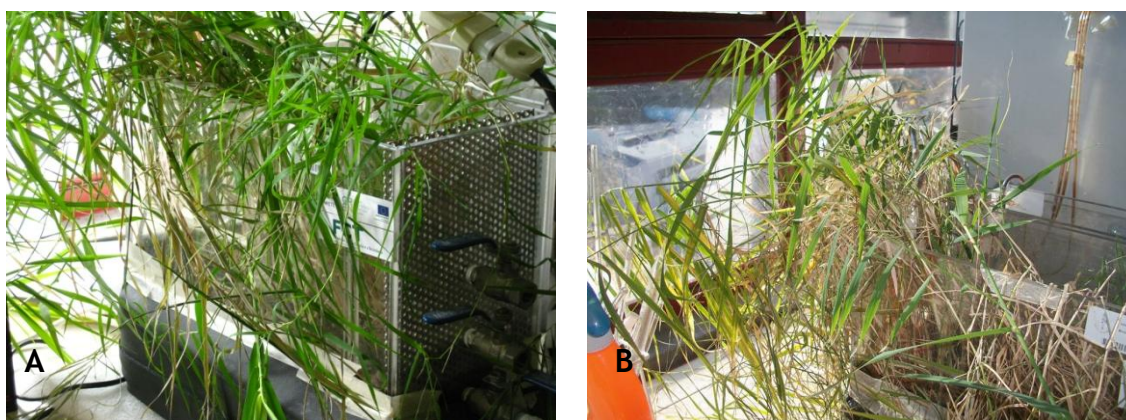


Figura 5 - Plantas nas diferentes fases do seu ciclo (A - Primavera/Verão) B - (Outono/Inverno)

## 4.2 Desempenho dos leitos

### 4.2.1 Remoção de CQO

Na figura 6 apresentam-se e comparam-se as cargas orgânicas (em termos de CQO) alimentadas e removidas pelos leitos. Apesar das diferenças entre a LC (59,64% na etapa 7 desenvolvida no presente estudo) e LM (68,56%) verifica-se que o desempenho da LM é sempre superior ao da LC, ou seja as plantas contribuem para o aumento da depuração. Os valores de remoção média do LM são superiores quando comparados com tratamentos anaeróbios, no qual os valores variam entre 36-40%, e com os valores publicados para lamas ativadas no qual variam entre 13-37% e mesmo superiores aos efluentes de indústrias vinícolas quando tratadas com LM em que a remoção é de 64%, tabela 6 [13, 17, 20].

O LC foi alimentado com uma gama de CQO em média de 8,46 g CQO/dia e o LM foi alimentado em média com 8,93 g CQO/dia.m<sup>2</sup>, em indústria vinícolas quando o LM, de configuração semelhante, é alimentado com uma carga orgânica de 3,6-55 g CQO/m<sup>2</sup>.d as remoções são de 23-79%, mesmo com aumento da carga orgânica o intervalo de remoção encontra-se de acordo com o descrito na literatura [27].

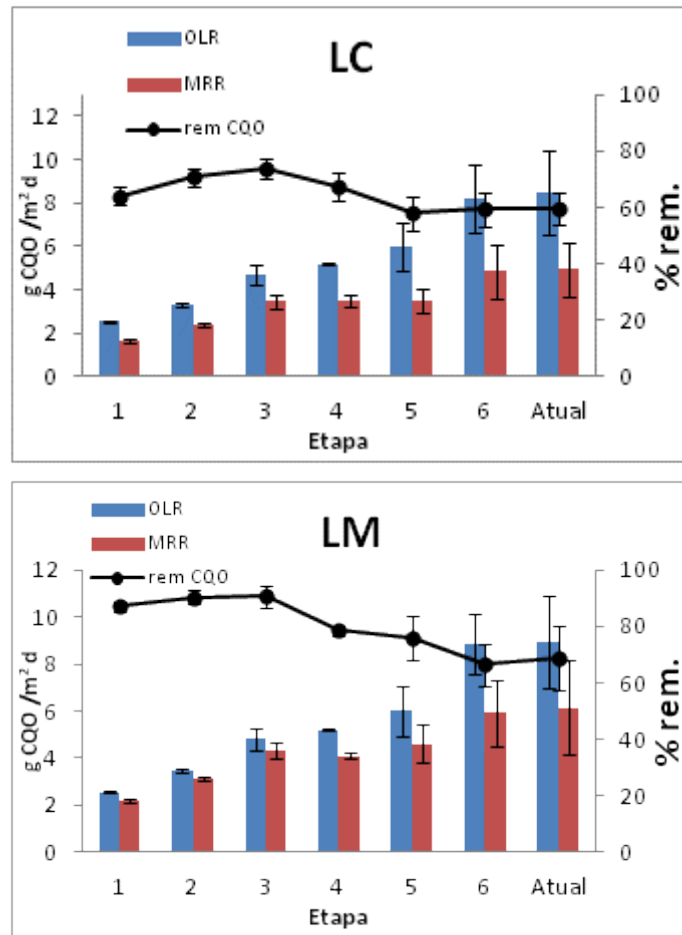


Figura 6 - Comparação das várias etapas relativas a CQO nos diferentes leitos

Quanto à matéria orgânica a média do efluente foi de 1,70 g/L, valor bastante elevado comparado com o valor da diretiva europeia (0,15 g/L) mas de acordo com os valores estabelecidos através da revisão bibliográfica, ambos mostrados na tabela 1.

#### 4.2.2 Remoção de fenóis totais

Os compostos fenólicos constituem a principal classe de poluentes orgânicos presente no efluente e tal como acontece com outras água residuais classificadas como agro-industriais, por exemplo resultantes da vinificação e extração de azeite, são apontados como o principal constrangimento à biodegradabilidade, toxicidade e efeito inibidor sobre a biomassa [26]. Assim, a remoção dos compostos fenólicos obtida pelo LM, 63,57%, significa que existe capacidade para ultrapassar estes constrangimentos, até porque a remoção da CBO<sub>5</sub> foi 86,34%.

Analisando a figura 7, a remoção de FT no LM é tendencialmente superior à do LC, a média é de 63,57%, enquanto no LC é de 51,74%. As MRR relativamente aos FT foi aumentado nas várias etapas, para o LC variou entre 0,09 até 0,27 g FT/m<sup>2</sup>.d e para o LM variou entre 0,13 até 0,36 g FT/m<sup>2</sup>.d, no LM a remoção por m<sup>2</sup> é superior ao LC. Em comparação com os tratamentos biológicos convencionais, lamas ativadas (20-32%), a remoção de FT por LM é

superior [13]. Mas nas remoções de indústrias de lagares de azeite os valores são superiores, 83% [21].

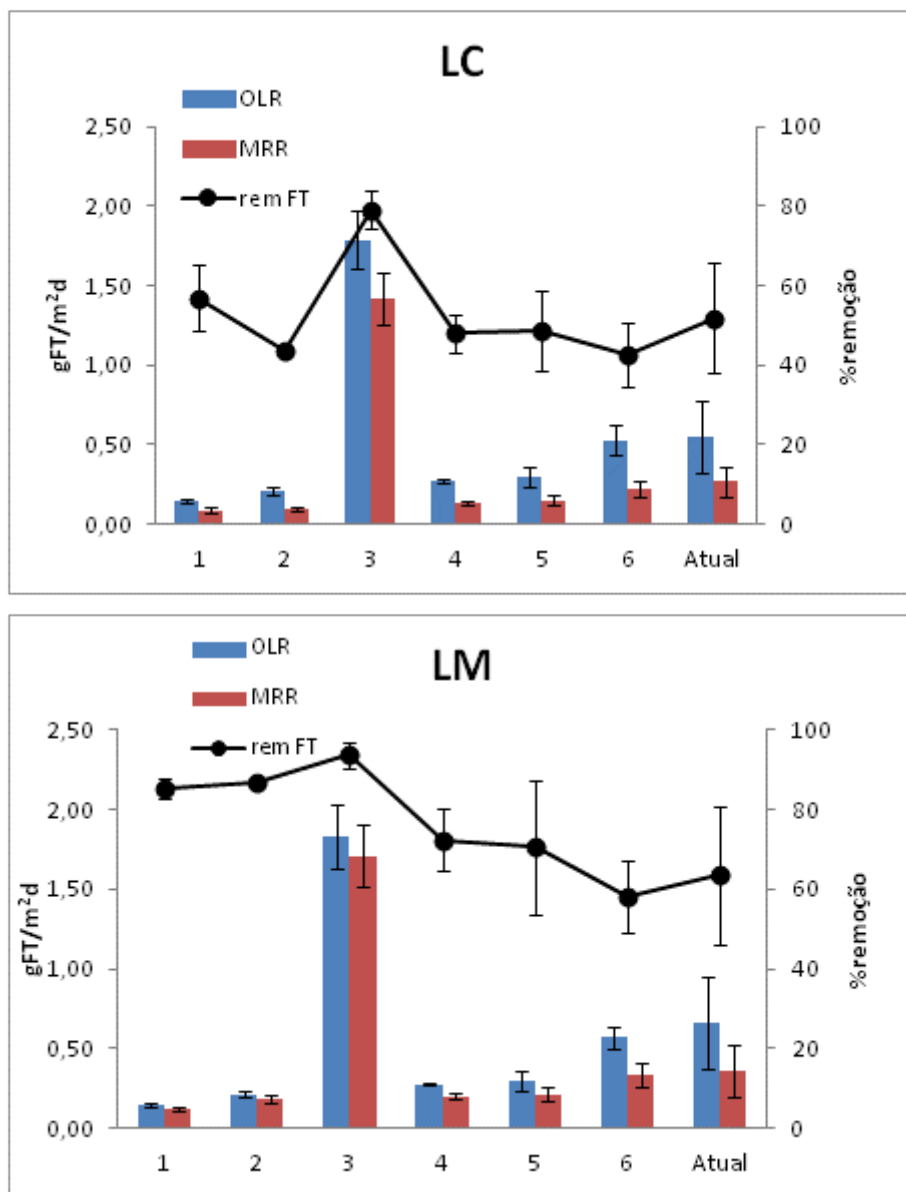


Figura 7 - Comparação da evolução dos FT nos leitos de operação

### 4.2.3 Carência bioquímica de oxigênio

A  $CBO_5$  pode considerar-se como a fração da matéria orgânica biodegradável, mais facilmente acessível aos microrganismos. Porém, o aumento do tempo de incubação de 5 até 20 dias, o qual muitos autores designam como  $CBO_{20}$ , permite um aumento significativo do oxigênio consumido, assim os valores da razão  $CBO_5/CBO_{20}$  para LC 0,35 e para LM 0,45 significam que só uma fração da matéria orgânica é facilmente metabolizada, a restante antecipa-se que seja constituída por polímeros e compostos com massa molecular elevada e menos acessível. No LM a entrada de  $CBO_5$  e  $CBO_{20}$  teve uma média de 2,63 g  $CBO_5/m^2d$  e 2,97 g  $CBO_{20}/m^2d$  respetivamente e no LC 2,23 g  $CBO_5/m^2d$  e 2,55 g  $CBO_{20}/m^2d$ . Em relação as etapas anteriores

o  $CBO_5$  variou entre 0,90 e 2,23  $g\ CBO_5/m^2d$  e 0,91 e 2,63  $g\ CBO_5/m^2d$  para LC e LM respetivamente, para  $CBO_{20}$  variou de 1,09 até 2,55  $g\ CBO_{20}/m^2d$  e 1,10 até 2,97  $g\ CBO_{20}/m^2d$  para LC e LM, respetivamente.

Relativamente as remoções mássicas de CQO e  $CBO_5$  e  $CBO_{20}$ , estas para o CQO, são mais elevadas, para o LM a MRR para CQO é 8,93  $g\ CQO/m^2d$  e para  $CBO_5$  e  $CBO_{20}$  são respetivamente de 2,27  $g\ CBO_5/m^2d$  e 1,91  $g\ CBO_{20}/m^2d$ . As remoções para CQO são mais eficientes nestes leitos.

A remoção da  $CBO_{20}$  é superior no LM, 73,42% e no LC foi 43,15%, a remoção da  $CBO_5$  também é superior no LM, 86,34% e no LC foi de 78,94, figura 8 e figura 9.

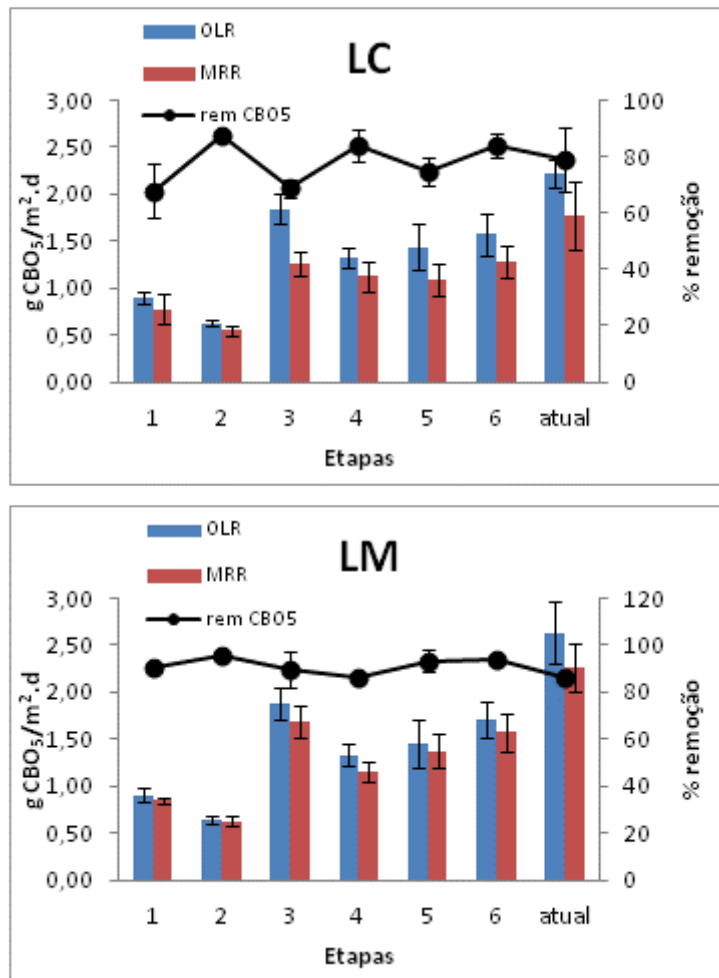


Figura 8 - Evolução da  $CBO_5$  em ambos os leitos

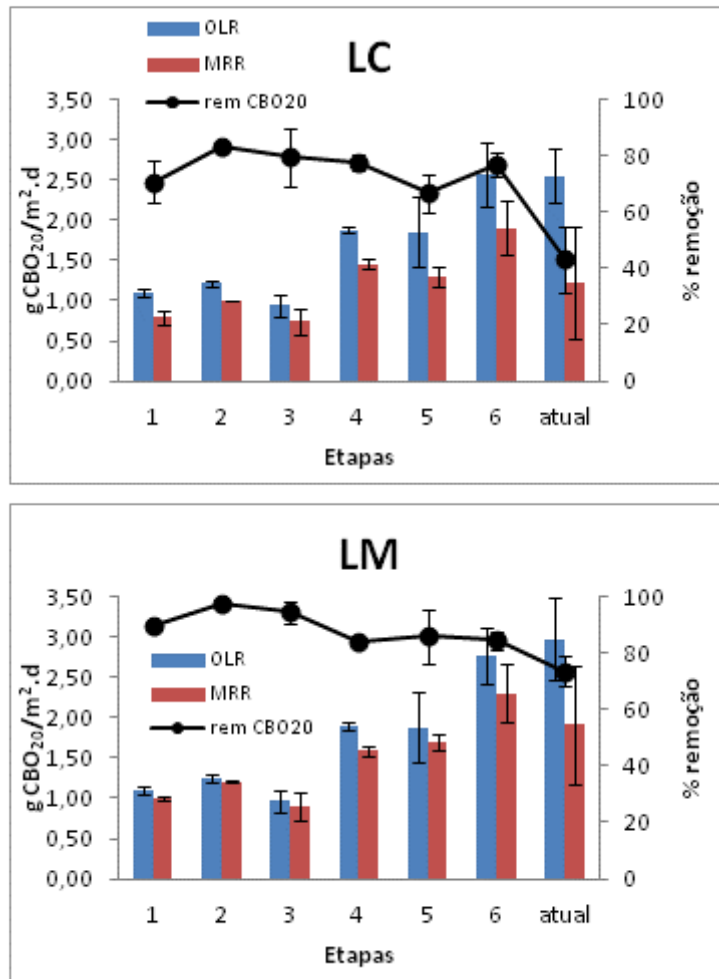


Figura 9 - Evolução da CBO<sub>20</sub> em ambos os leitos

#### 4.2.4 Biodegradabilidade

Outros parâmetros usados para avaliar a biodegradabilidade são as razões CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO.

Os valores das razões de biodegradabilidade do efluente da LM são inferiores aos obtidos através do LC. Ou seja, a diversidade de condições, nomeadamente as antecipadas relativamente à disponibilidade de quantidades limitadas e variáveis de oxigénio no LM, contribuem positivamente para a atividade metabólica da biomassa imobilizada permitindo o incremento da redução da matéria orgânica.

No LM as razões de CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>20</sub>/CQO obtiveram um valor médio de 0,05 e 0,11, para o LC os valores destas razões foram de 0,11 e 0,33. Estes valores são compatíveis com os obtidos para MRR, pois estas para o LM tiveram valores superiores na remoção de CBO<sub>5</sub> e CBO<sub>20</sub>, comparativamente ao LC.

Os valores da razão de CBO<sub>5</sub>/CQO efluentes são significativamente inferiores ao limite de 0,70 que permite a sua classificação como biodegradável, em ambos os leitos ou seja o incremento da depuração só poderá ser concretizado através de processos que não sejam baseados na oxidação biológica [16].

#### 4.2.5 Remoção da cor

Relativamente à cor, esta foi estudada através da medição da absorvência a 580 nm com uma diluição fixa de 1:10, tal como utilizado no efluentes do cozimento da cortiça de indústrias espanholas, onde as amostras apresentaram colorações para esta absorvência de 0,114 [20]. Os resultados obtidos para a descoloração do efluente, apesar do incremento da carga orgânica, estiveram em linha com os anteriores, registando-se valores médios entre -53,98% e -134,18% para o LC e LM. Mesmo após a correcção da perda de água os valores obtidos continuaram limitados a -17,7% e -44,1%, respetivamente. Esta correção foi concretizada pelo volume de água que se perdeu por evapotranspiração, no qual as medições diretas de absorvência era divididas pelo quociente do volume de entrada e volume de saída.

A presença de compostos aromáticos, avaliada através de medições de absorvência a 254 nm, com uma diluição fixa de 1:50, revelou que no LM em módulo a remoção é superior, foi de 67,04%, no LC em módulo foi de 38,85% nas medições diretas. Ou seja, os compostos aromáticos não foram removidos prevalecendo com resistentes à oxidação biológica.

A remoção da cor e a perda água podem ser assumidos como os principais constrangimentos à aplicação dos LM no setor.

## **5 Conclusão**

A produção de cortiça é um exemplo de sustentabilidade ambiental e de preservação da biodiversidade. Os resultados obtidos no presente para a depuração do efluente do cozimento da cortiça através de LM permitem contribuir para a sustentabilidade ambiental e económica da actividade industrial através da redução da carga poluente emitida. A comparação entre o sistema com e sem plantas revela que a contribuição das plantas para o processo de depuração é relevante, permitindo o incremento das remoções de 59,64% para o LC e 68,56% no LM, no qual se mostra que no LM a remoção de carga orgânica é mais elevada, valores que estão em linha com os anteriormente obtidos para cargas orgânicas inferiores (entre 2,55 e 8,46 g CQO/m<sup>2</sup>.d). Os resultados obtidos ultrapassaram os anteriormente publicados para a tradicional configuração de lamas ativadas e para a digestão anaeróbia com 20-32% e 36-40%, respetivamente. É interessante referir que foram obtidos sem que a composição da alimentação tenha sido ajusta para suprir a carência de N e P relativamente aos microrganismos e plantas, cujo desenvolvimento foi normal.

Após 8 meses de operação do LM com o CBW pode-se afirmar com segurança que os compostos orgânicos não exercem qualquer tipo de toxicidade sobre as plantas, cujo crescimento e desenvolvimento aumentou após cada ciclo.

Relativamente à remoção dos compostos fenólicos, a principal classe de poluentes identificada neste efluente, os valores de remoção variaram entre 51,74% e 63,57% para o LC e LM, respetivamente. Observando uma vez mais a vantagem do LM que apresentam também uma remoção da CBO<sub>5</sub> e CBO<sub>20</sub> também superiores e que não revelam, no caso da LM a influência do ciclo vegetativo das plantas. Os valores de biodegradabilidade do efluente variaram entre 0,11 e 0,05 para a razão CBO<sub>5</sub>/CQO e 0,33 e 0,11 para a razão de CBO<sub>20</sub>/CQO no LC e LM, respetivamente; revelando que a eliminação da matéria orgânica foi obtida com sucesso.

Todavia, a evapotranspiração restringe fortemente a opção pela recuperação da água para valorização e os valores de eliminação da carga poluente obtidos são ainda insuficientes para garantir o cumprimento da legislação. O desempenho da LM foi sobretudo limitado pela obtenção de valores de descoloração negativos devido à perda de água por evaporação e ET no caso da LC e LM, respectivamente. Em termos práticos deve-se também referir que os atuais níveis de depuração requerem que as unidades industriais disponham de grandes áreas para implementação de LM com configuração horizontal, aquela cuja operação é menos onerosa.

Assim, os LM revelam-se uma opção que pode contribuir para reduzir a carga poluente, mesmo para cenários futuros em que o potencial para recuperação e valorização de compostos específicos, tais como ácido gálico, protocatecuico, vanílico e elágico os quais apresentam fortes atividades antioxidantes.

## 5.1 Perspetivas futuras

Os estudos relativos ao aumento da carga orgânica devem-se prosseguir para se estabelecer as condições de operação ideais e os limites do sistema, pois o limite para o MRR da matéria orgânica é importante para determinar a área de implantação do sistema na configuração horizontal.

A eliminação da cor e o controlo da ET podem ser indicados como os próximos desafios a ultrapassar para salvaguardar a integração do tratamento biológico através de LM no setor da cortiça.

A elevada remoção da CBO antecipada irá determinar a necessidade de investigar a integração de outras tecnologias para obter a eliminação da CQO remanescente e sobretudo da cor.

## **6 Bibliografia**

1. Machado, M. M.D., 2005. Degradação biológica de polifenóis: Isolamento e Caracterização de Bactérias Mesofílicas e Termofílicas de Água de Cozedura de Cortiça. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Portugal.
2. APCOR, 2015. Cortiça - Portuguese Cork Association, Santa Maria de Lamas, Portugal.
3. Machado, M.D., Madeira, L.M., Nogales, B., Nunes, O.C., Manaia, C.M., 2006. Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere* 64, 455-461.
4. Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., Real, F.J., 2008. Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 152, 373-380.
5. Bernardo, M., Santos, A., Cantinho, P., Minhalma, M., 2011. Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study, *Water Research* 45, 904-912.
6. Teixeira, A.R.S., Santos, J.L.C., Crespo, J.G., 2009. Sustainable membrane-based process for valorisation of cork boiling wastewaters. *Separation and Purification Technology* 66, 35-44.
7. Silva, T.P., 2011. Avaliação dos antioxidantes presentes nas águas de processo da indústria corticeira. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa.
8. Corticeira Amorim rumo ao Desenvolvimento Sustentável, Relatório de Sustentabilidade 2006, Mozelos, Portugal.
9. Vilar, V.J.P., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., Boaventura, R.A.R., 2009. Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research* 43, 4050 - 4062.
10. Insa, S., Salvadó, V., Anticó, E., 2006. Assays on the simultaneous determination and elimination of chloroanisoles and chlorophenols from contaminated cork samples. *Journal of Chromatography A*, 1122, 215 - 221.
11. Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., 2006. Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology* 50, 354-364.
12. Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., González, 2009. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1438-1445.
13. 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, 4081-4090.
14. Heredia, J.B., Domínguez, J., López, R., 2004. Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.

15. Acero, J.L., Benitez, F.J., Heredia, J.B., Leal, A.I., 2004. Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
16. Lucas, M.S., Peres, J.A., Amor, C., Rodríguez, L.P., Maldonado, M.I., Malato, S., 2012. Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials* 225-226, 173-181.
17. Marques, I.P., Gil, L., Cara, F., 2014. Energetic and biochemical valorization of cork boiling wastewater by anaerobic digestion. *Biotechnology for Biofuels*.
18. Mendonça, E., Pereira, P., Martins, A., Anselmo, A.M., 2004. Fungal biodegradation and detoxification of cork boiling wastewaters. *Engineering in Life Sciences* 4 (2), 144-148.
19. Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Simões, R., Gomes, A., Lopes, A., 2014. Electrochemical treatment of cork boiling wastewater with a boron-doped diamond anode. *Environmental Technology*.
20. Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., 2008. Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination* 229, 156-169.
21. Herouvim, E., Akrotos, C.S., Tekerlekopoulou, A., Vayenas, D.V., 2011. Treatment of olive mill wastewater in pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* 37, 931-939.
22. Amado, L.M.C.A.A.P.P., 2007. *Sistemas de Tratamento de Águas Residuais por Zonas Húmidas Artificiais em Portugal Continental*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal.
23. Seco, T.C., Duarte, A.A.L.S., Peres, J.A., Bentes, I., 2008. *Avaliação do Desempenho de Sistemas de Leitões de Macrófitas no Tratamento de Águas Residuais Domésticas*. Universidade do Minho, Portugal.
24. Tee, H.C., Seng, C.E., Noor, A.M., Lim, P.E., 2009. Performance comparison of constructed wetlands with gravel- and rice husk-based media for phenol and nitrogen removal. *Science of the Total Environment* 407, 3563-3571.
25. Vymazal, J., 2009. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. Review. *Ecological Engineering* 35, 1-17.
26. Yalcuk, A., 2011. *Removal of Phenol from Olive Mill Wastewater in Constructed Wetlands Using Different Bedding Media*. Environmental Engineering Department, Gökoy, Turquia.
27. Serrano, L., Varga, D., Ruiz, I., Soto, M., 2011. Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering* 37, 744-753.
28. 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.
29. 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, 2055-2063.
30. Chen, Z., Wu, S., Braeckevelt, M., Paschke, H., Kästner, M., Köser, H., Kusch, P., 2012. Effect of vegetation in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating

sulphate rich groundwater contaminated with a low and high chlorinated hydrocarbon. *Chemosphere* 89, 724-731.

31. Álvarez, J.A., Bécares, E., 2008. The Effect of Plant Harvesting on the Performance of a Free Water Surface Constructed Wetland. *Environmental Engineering Science*. Volume 25, number 8.

32. Papaevangelou, V.A., Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A., 2012. Evaluation of evapotranspiration in small on-site HSF constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47, 766-785.