

## **Gestão/Tratamento de águas residuais numa indústria de produção de rolhas de cortiça**

**Rúben André Almeida Couceiro**

Dissertação para a obtenção do grau mestre em:  
**Engenharia do Ambiente**

Orientador: Doutora Rita do Amaral Fragoso

**Júri:**

Presidente: Professora Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes D'Almeida Duarte,  
Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogal: Doutor Jorge Manuel Barros D'Almeida Gominho, Técnico Superior do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

## **Agradecimentos**

À Doutora Rita Fragoso, minha orientadora, por estar sempre disponível para me aconselhar e debater sobre os assuntos relacionados com a dissertação.

À Professora Doutora Elizabeth de Almeida Duarte, pelas sugestões, esclarecimentos e ajuda prestada durante o decorrer desta dissertação.

Ao Engenheiro Domingos Figueiredo por me auxiliar sempre que necessário nas análises laboratoriais e me ensinar a ética de trabalhar em laboratório.

À CTCOR, nomeadamente ao Engenheiro Pedro Vilaça pelas informações fornecidas durante a elaboração desta dissertação e por ter estado sempre disponível para ajudar no que estivesse ao seu alcance.

À APCOR, por me fornecer imagens e estatísticas de interesse relevante para o tema da minha dissertação.

À minha família por me acompanhar dia-a-dia durante o meu percurso académico e aconselhar-me sempre da melhor maneira.

Aos meus amigos por me ajudarem a espairecer nos momentos de maior tensão.

E por último, e não menos importante, aos trabalhadores da empresa que foram sempre simpáticos comigo e me responderam sempre a perguntas e dúvidas durante a elaboração da dissertação.

## **Resumo**

A atividade corticeira está intrinsecamente ligada ao nosso país, sendo Portugal o líder mundial do sector. A rolha de cortiça natural é o principal produto associado a esta atividade e ao longo do processo produtivo geram-se águas residuais de difícil tratabilidade, nomeadamente nas etapas de cozedura da cortiça e de lavagem das rolhas. Os compostos recalcitrantes presentes neste tipo de efluente, em particular os compostos fenólicos, afetam a sua biodegradabilidade, pelo que os sistemas de tratamento biológico convencionais são ineficazes.

O objetivo deste estudo foi caracterizar quantitativa e qualitativamente os fluxos de água/águas residuais de uma unidade industrial de produção de rolhas de cortiça natural e sugerir possíveis cenários de tratamento que permitam cumprir os requisitos de qualidade para a descarga em coletor municipal.

Foram levados a cabo ensaios de coagulação/floculação, tendo os melhores resultados sido obtidos utilizando sulfato de alumínio em conjugação com um biopolímero (Flox<sup>®</sup> - QTH da Grove Chemicals), alcançando-se eficiências de remoção de CQO e Fenóis na ordem dos 74% e 91%, respetivamente. Ensaios de fotodegradação das águas de lavagem apresentaram resultados bastante satisfatórios alcançando-se eficiências de remoção de CQO na ordem dos 75%.

O tratamento de coagulação/floculação com utilização de sulfato de alumínio e biopolímero mostrou ser uma solução promissora, contudo, deverão desenvolver-se mais ensaios que permitam otimizar as dosagens e condições operacionais.

**Palavras chave: cortiça, rolhas de cortiça, água residual de cozedura, água residual de lavagem, coagulação/floculação**

## **Abstract**

Cork production is intrinsically connected to Portugal, the world leader in the market. Natural cork stoppers are the main product associated to this activity and their production process generates low biodegradability wastewaters, namely during cork boiling and stoppers washing. The recalcitrant compounds present in these type of wastewaters, such as phenolic compounds, are the main responsible for its high toxicity and consequent low biodegradability, therefore conventional biological treatment plants aren't the suitable for this kind of effluent.

The goal of this study was to identify and characterize quantitatively and qualitatively the flows of wastewater in a natural cork stoppers production unit and suggest possible treatment scenarios in order to comply with the legal regulations regarding industrial wastewater discharge into municipal collection system.

Exploratory coagulation/flocculation assays were carried out and the best results observed were obtained using a mixture of a conventional coagulant (aluminium sulphate) with a biopolymer (Flox<sup>®</sup>- QTH by Grove Chemicals) achieving a removal efficiency in COD and total phenols of 74% and 91%, respectively. Photodegradation assays carried out in the washing waters achieved interesting results reaching 75% of COD removal

The coagulation/flocculation treatment using the mixture of aluminium sulphate and biopolymer proved to be a promising solution, however more assays should be carried out to adjust and optimize the dosages and operational conditions.

**Key words: cork, cork stoppers, cork boiling wastewater, cork stoppers wash wastewater, coagulation/flocculation.**

## **Extended Abstract**

Portugal is the leading producer, manufacturer and world exporter of cork. The cork industry is important not only to the economy but also to the society generating a lot of employment. The natural cork stopper is the most known product obtained from cork and its production generates highly polluting wastewaters namely from the cork boiling and from the cork stoppers washing. The presence of several toxic compounds, as phenols, makes these effluents hard to treat due to their low biodegradability therefore conventional biological treatments are ineffective.

The main objective of this study was to characterize, quantitatively and qualitatively, the water/wastewaters flows in a natural cork stoppers industry and to propose possible treatment scenarios for the effluents in order to comply with the limits for discharge into municipal wastewater collection system.

Several coagulation/flocculation assays were carried out on the composite wastewater using aluminium sulphate, a conventional coagulant, a biopolymer (Flox<sup>®</sup>- QTH by Grove Chemicals) and a mix of these two. The best results were obtained for the mixed assay achieving a COD and Total Phenols removal of 74 and 91%, respectively. The assay with the best results was subjected to an additional step of clarification with activated carbon, which enabled the effluent to fulfil the limit values for discharge into municipal wastewaters collection system. Regarding the washing waters photodegradation assays were carried out and after exposure to sunlight for a month several macroscopically differences could be noticed namely regarding their colour and turbidity. Chemically, there was a 75% removal in COD. These assays demonstrated that, despite the characteristics of these washing wastewaters, there is a chemical degradation that can be maximized by exposure to sunlight. The mixed assay of coagulation/flocculation showed up to be a valid possibility for the treatment of this effluents however, more assays should be done to optimize reagents dosage and operational conditions. On another hand, the fact that the proposed treatment generates a sludge containing aluminium should be taken into account. Therefore, treatment optimization should try to minimize its quantity and as the most usual destiny for sludge with high aluminium content is landfill disposal a dewatering step should be included.

## Índice Geral

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Extended Abstract.....	iii
Índice Geral.....	iv
Índice de Tabelas.....	vi
Índice de Figuras.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Oportunidade do Tema.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Organização da Dissertação.....	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Portugal e a cortiça.....	3
2.2 Indústria da cortiça e das rolhas.....	7
2.3 Composição e características da cortiça.....	9
2.3.1 Suberina.....	10
2.3.2 Lenhina.....	10
2.3.3 Polissacáridos.....	10
2.3.4 Extrativos.....	11
2.4 A produção de rolhas.....	11
2.4.1 O fluxo da matéria prima e o processo de produção de rolhas de cortiça natural.....	11
2.4.2. Efluentes resultantes de uma indústria corticeira de produção de rolhas.....	22
2.4.3 Tratamentos propostos atualmente para as águas residuais geradas.....	23
2.5 Coagulação/Floculação.....	25
3. Metodologia.....	27
3.1. Diagnóstico.....	28
3.1.1 Caracterização da Unidade Industrial.....	28
3.1.2 Caracterização do Processo.....	28
3.1.3 Quantificação de Fluxos e Simulação de Amostra Composta.....	28
3.1.4 Caracterização Físico-Química.....	29
3.2 Fase de Ação.....	29

3.2.1 Medidas Internas .....	29
3.2.2 Ensaios de Tratabilidade .....	30
4. Resultados .....	33
4.1 Caracterização da Unidade Industrial .....	33
4.2 Caracterização do Processo .....	34
4.3 Quantificação de Fluxos de Águas Residuais .....	35
4.3.1 Operação de Cozedura .....	35
4.3.2 Operações de Lavagem .....	36
4.4 Caracterização Físico-Química .....	39
4.5 Água residual composta .....	43
4.6 Fase de Ação .....	45
4.6.1 Medidas Internas .....	45
4.6.2 Ensaios de Tratabilidade .....	45
4.6.3 Ensaio de Arejamento .....	49
4.6.4 Ensaio de Fotodegradação .....	49
5. Conclusões .....	51
Referências Bibliográficas .....	53
Anexos .....	56

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Área de montado de sobre.....	3
<b>Tabela 2</b> - Distribuição das áreas florestais por espécie.....	4
<b>Tabela 3</b> - Composição química média da cortiça virgem e da cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora.....	9
<b>Tabela 4</b> - Ponderação dos volumes de água residual gerada no total produzido.....	39
<b>Tabela 5</b> - Caracterização físico-química dos diversos fluxos de água residual produzida na unidade industrial.....	39
<b>Tabela 6</b> - Caracterização físico-química dos diversos fluxos de água residual produzida na unidade industrial na quarta amostragem e amostra composta.....	43
<b>Tabela 7</b> - Tabela correspondente às doses utilizadas de cada reagente para cada ensaio.....	45
<b>Tabela 8</b> - Tabela correspondente à caracterização físico-química dos sobrenadantes.....	46
<b>Tabela 9</b> - Comparação dos parâmetros entre a amostra composta não tratada e amostra composta tratada.....	48
<b>Tabela 10</b> - Caracterização físico-química da amostra composta antes ( $T_0$ ) e após o ensaio de arejamento ( $T_7$ ).....	49
<b>Tabela 11</b> - Caracterização físico-química da amostra de Pré-Lavagem e Lavagem 2 no início ( $T_0$ ) e após o ensaio de fotodegradação ( $T_1$ ).....	50

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Mapa de distribuição do montado de sobreiro.....	4
<b>Figura 2</b> - Área de montado em Portugal por região.....	5
<b>Figura 3</b> - Principais produtos exportados no ano 2013.....	6
<b>Figura 4</b> - Principais produtos exportados (milhões de €) em 2013.....	6
<b>Figura 5</b> - Estrutura da indústria mundial de transformação de cortiça.....	7
<b>Figura 6</b> - Corte tangencial do tecido celular da cortiça.....	9
<b>Figura 7</b> - Corte radial do tecido celular da cortiça.....	9
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática da estrutura celular da cortiça proposta por Von Hohnel em 1878.....	10
<b>Figura 9</b> - Cortiça virgem.....	11
<b>Figura 10</b> - Fluxo de matéria-prima.....	12
<b>Figura 11</b> - Esquema de produção de rolhas de cortiça naturais desde o descortiçamento no mato até ao produto final.....	13
<b>Figura 12</b> - Pranchas de cortiça.....	14
<b>Figura 13</b> - Qualidade da cortiça.....	15
<b>Figura 14</b> - Calibres da cortiça escolhida.....	15
<b>Figura 15</b> - Palete de cortiça à saída da etapa de 2ª cozedura.....	16
<b>Figura 16</b> - Tiras de rabaneação.....	16
<b>Figura 17</b> - Aparas de broca.....	17
<b>Figura 18</b> - Categorias de rolhas pré-escolhidas.....	17
<b>Figura 19</b> - Retificação e ponsamento.....	18
<b>Figura 20</b> - Rolha por retificar vs rolha retificada.....	18
<b>Figura 21</b> - Equipamento utilizado na 2ª escolha eletrónica.....	19
<b>Figura 22</b> - Classes de rolhas com base na sua avaliação visual.....	20
<b>Figura 23</b> - Tambor de lavagem de rolhas.....	20
<b>Figura 24</b> - Tapete de escolha manual.....	21
<b>Figura 25</b> - Dupla Camada Elétrica.....	25
<b>Figura 26</b> - Formação de pontes entre partículas.....	26
<b>Figura 27</b> - Esquema da metodologia adotada.....	27
<b>Figura 28</b> - Delineamento dos ensaios de tratabilidade da água residual gerada na unidade industrial.....	30
<b>Figura 29</b> - Delineamento dos ensaios de coagulação/floculação.....	31
<b>Figura 30</b> - Balanço anual global à atividade da unidade industrial.....	33
<b>Figura 31</b> - Esquema de produção de rolhas de cortiça naturais na unidade industrial em estudo.....	34

<b>Figura 32</b> - Fluxograma de produção de água residual a partir da operação de cozedura..	35
<b>Figura 33</b> - Fluxograma da produção de água residual na operação de Pré-Lavagem.....	36
<b>Figura 34</b> - Fluxograma da produção de água residual da operação de Lavagem 1.....	37
<b>Figura 35</b> - Fluxograma da produção de água residual da operação de Lavagem 2.....	38
<b>Figura 36</b> - Esquema dos fluxos responsáveis pela produção de águas residuais.....	38
<b>Figura 37</b> - Água residual do processo de cozedura.....	40
<b>Figura 38</b> - Amostras das águas residuais geradas no processo de lavagem.....	42
<b>Figura 39</b> - Diferentes qualidades de rolhas.....	42
<b>Figura 40</b> - Aspeto visual da amostra composta.....	44
<b>Figura 41</b> - Aspeto do sobrenadante obtido nos quatro ensaios seleccionados.....	46
<b>Figura 42</b> - Resultados visuais do tratamento.....	47
<b>Figura 43</b> - Ensaio de fotodegradação.....	49

## **Lista de Abreviaturas**

**CQO** – Carência Química de Oxigénio

**APCOR** – Associação Portuguesa da Cortiça

**IFN** – Inventário Florestal Nacional

**EUA** – Estados Unidos da América

**INE** – Instituto Nacional de Estatística

**CBO<sub>5</sub>** – Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias

**CTCOR** – Centro Tecnológico da Cortiça

**CE** – Condutividade Elétrica

**ST** – Sólidos Totais

**SST** – Sólidos Suspensos Totais

**FT** – Fenóis Totais

**PME** – Pequena e Média Empresa

**CIPR** – Código Internacional de Práticas Rolheiras

**VLA** – Valor Limite de Admissão

**CIRVER** – Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos Perigosos

## **1. Introdução**

### **1.1. Enquadramento e Oportunidade do Tema**

A cortiça é o principal produto da exploração do sobreiro. A maior área florestal de sobreiros (*Quercus suber L*) está localizada na Europa, sendo estimados valores de aproximadamente 2,5 milhões de hectares, dos quais Portugal detém percentualmente a maior área, mais de 700 mil hectares, sendo assim o detentor da maior quota de produção de cortiça a nível mundial [1].

Para Portugal, a fileira da cortiça tem uma importância estratégica, não só em termos económicos, como sociais, empregando um grande número de trabalhadores, desde a sua exploração no montado até às unidades de transformação industrial [2]. A nível económico assume uma posição de relevo na economia portuguesa, quer a nível de produção na floresta, bem como a nível da transformação industrial, contribuindo assim significativamente para as exportações nacionais com maior valor [3]. A nível ambiental é de destacar o papel ecológico determinante no combate à desertificação, na manutenção da biodiversidade, assim como elemento fundamental no sequestro de carbono.

Na transformação da cortiça, nas unidades industriais, numa primeira etapa a cortiça é sujeita a uma cozedura, resultando deste processo um efluente líquido de características já estudadas e conhecidas. O segundo efluente líquido gerado provém da lavagem de rolhas, recorrendo a diferentes reagentes químicos, consoante o tipo de lavagem efetuado, variando essas mesmas lavagens de indústria para indústria. Apesar de haver diferenças na caracterização dos dois efluentes, ambos apresentam uma semelhança, a baixa biodegradabilidade, o que torna assim, o tratamento biológico convencional ineficiente no tratamento dos efluentes gerados por este setor. Surge então, como missão fulcral, diminuir o impacto ambiental causado pelo setor, adotando as tecnologias de tratamento mais adequadas e que se provem eficazes no tratamento das águas residuais provenientes da indústria da cortiça.

A empresa em estudo é uma empresa especializada na produção de rolhas de cortiça com mais de 30 anos de experiência. Com as crescentes preocupações a nível ambiental decide agora adotar uma nova medida de gestão dos efluentes gerados, que seja eficaz e que seja também, ao mesmo tempo, atrativa do ponto de vista económico. Surge assim a oportunidade de estudar o processo produtivo da empresa e identificar e caracterizar os efluentes gerados de modo a delinear uma estratégia que possa ser implementada e que contribua para a ecoeficiência da unidade industrial.

## **1.2. Objetivos**

Os objetivos gerais do presente estudo são fazer um diagnóstico ao uso da água e produção de águas residuais numa indústria de fabrico de rolhas de cortiça e apresentar possíveis soluções de tratamento que possam ser eficazes e que sejam compatíveis com a dimensão da empresa. Nesse sentido, definiram-se como objetivos específicos a caracterização quantitativa e qualitativa dos diferentes fluxos de água/águas residuais gerados.

## **1.3. Organização da Dissertação**

Este documento encontra-se dividido em 5 capítulos.

Após o capítulo de introdução, onde foi feito o enquadramento, estabelecidos os objetivos e apresentada a organização da dissertação, o segundo capítulo aborda a indústria da cortiça a nível nacional, incluindo uma breve descrição das principais características da cortiça e o motivo pelo qual é um produto incomparável no mercado. Será também abordada, a produção de rolhas, assim como o impacte ambiental resultante desta indústria ao nível dos resíduos e águas residuais geradas. Por fim apresentam-se os tratamentos que têm sido propostos para os efluentes gerados pela indústria.

No terceiro capítulo será apresentada a metodologia de abordagem ao caso de estudo, onde será explicado como foi feita a amostragem e caracterização dos efluentes, assim como os ensaios de tratabilidade realizados.

Seguidamente, no capítulo quatro são apresentados os resultados obtidos relativamente à quantificação e caracterização dos fluxos de águas residuais e ensaios de tratabilidade, que suportam a proposta de melhorias e definição da estratégia mais adequada para a gestão das águas residuais geradas.

Finalizando a dissertação surge o capítulo cinco com as conclusões do trabalho.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Portugal e a cortiça

A proteção por lei ao sobreiro é quase tão antiga no nosso país como a fundação da Nação, sendo esta a espécie que mais legislação protecionista teve até à atualidade sendo Portugal o pioneiro e principal legislador de âmbito suberícola [4]. O corte de sobreiros é proibido em Alcáçovas após a emissão de uma carta de D. Dinis, com data de 1292. Numa outra destas cartas, com data de 1320, é possível encontrar referência à extração de cortiça. Ainda no reinado de D. Dinis, nos finais do século XIII, aparece pela primeira vez nas cartas de criação de coutadas as primeiras orientações para a proteção do sobreiro, punindo más práticas, como, queimadas, varejamento de frutos e corte de árvores [4].

Contudo, apesar de cedo ter sido reconhecida a importância do sobreiro e identificado o seu valor para a economia, apenas no início do século XX se iniciou a industrialização e a transformação da cortiça [1]. A indústria transformadora da cortiça começou por se instalar em Portugal, nas zonas de Silves, Évora e Azaruja, para posteriormente afluir significativamente ao distrito de Setúbal. Mais tarde, deu-se uma nova importante fixação da indústria, sobretudo a rolheira, no distrito de Aveiro [1].

Nos dias de hoje, como é sabido, Portugal encontra-se na vanguarda da indústria corticeira, sendo o principal produtor de cortiça e produtos de cortiça . Portugal conta com cerca de 34% da área total de montado de sobreiro em tudo o mundo, como se pode verificar na Tabela 1 [5].

Tabela 1 - Área de montado de sobreiro (Fonte: APCOR, 2014)

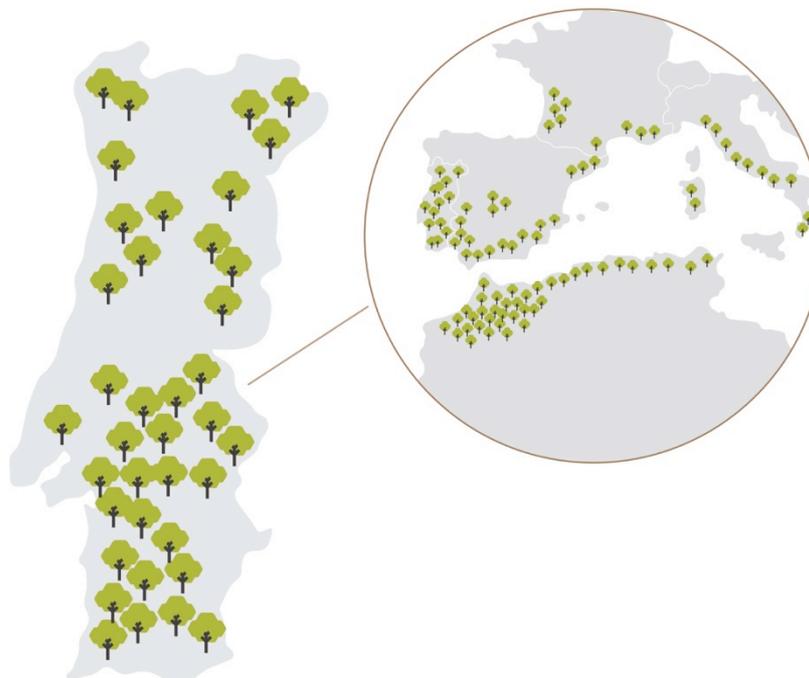
País	Área (Hectares-ha)	Percentagem
Portugal	736 775	34
Espanha	574 248	27
Marrocos	383 120	18
Argélia	230 000	11
Tunísia	85 771	4
França	65 228	3
Itália	64 800	3
<b>Total</b>	<b>2 139 942</b>	<b>100</b>

Como se pode observar, cerca de 737 mil hectares de montado de sobreiro estão instalados em Portugal, o que faz do sobreiro a segunda espécie vegetal florestal dominante em Portugal, tendo um aumento de 0,8 % de 2005 para 2010, como apresentado na Tabela 2, abaixo representada [5].

**Tabela 2 - Distribuição das áreas florestais por espécie (ha) (Fonte: IFN, 2013)**

Espécie	1995/8	2005/6	2010	2010 (%)	Varição 1995-2010 (%)
Eucalipto	717 246	785 762	811 943	26%	13%
<b>Sobreiro</b>	<b>746 828</b>	<b>731 099</b>	<b>736 775</b>	<b>23%</b>	<b>-1%</b>
Pinheiro bravo	917 883	795 489	714 445	23%	-27%
Azinheira	366 687	334 980	331 179	11%	-10%
Carvalhos	91 897	66 016	67 116	2%	-27%
Pinheiro-manso	120 129	172 791	175 742	6%	46%
Castanheiro	32 633	38 334	41 410	1%	27%
Alfarrobeira	12 278	12 203	11 803	6%	-4%
Acácia	2 701	4 726	5 351		98%
Folhosas diversas	155 187	169 390	177 767		15%
Resinosas Diversas	61 340	73 442	73 217	2%	19%
<b>Total</b>	<b>3 284 809</b>	<b>3 184 232</b>	<b>3 146 748</b>	<b>100</b>	

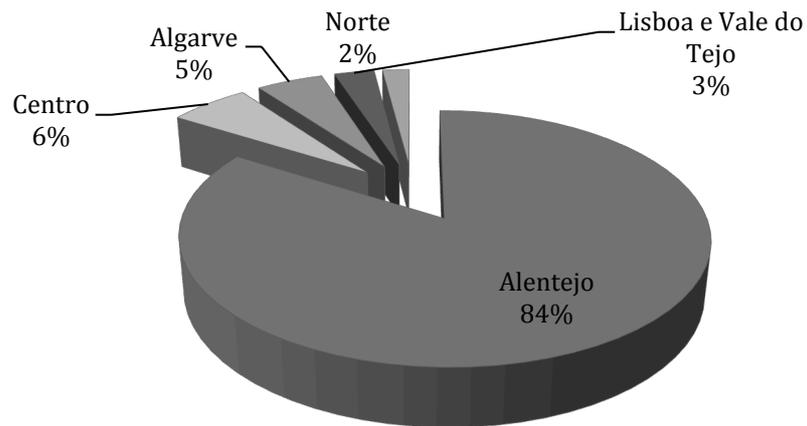
Como se sabe, a distribuição de montado pelo mundo incide sobretudo ao nível do mediterrâneo, sendo Portugal o país com a maior área de montado. Na Figura 1 é possível observar o mapa de distribuição do montado de sobreiro.



**Figura 1 - Mapa de distribuição do montado de sobreiro (Fonte: APCOR)**

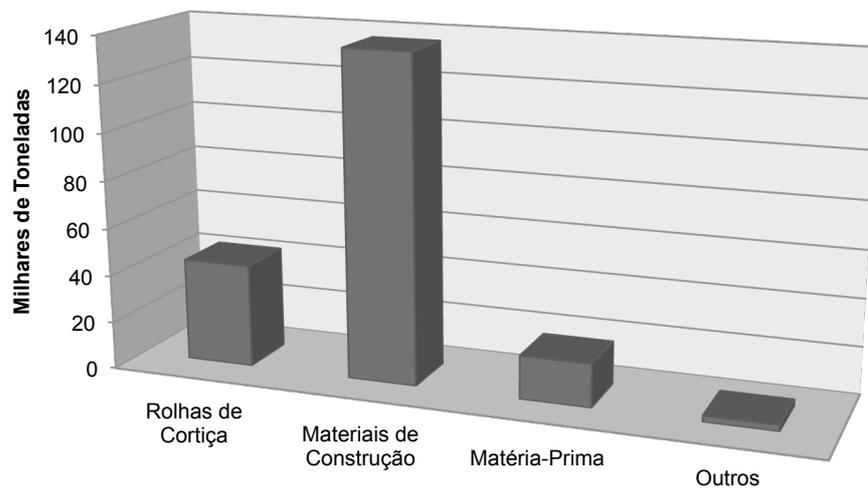
Ao observar a distribuição do montado em Portugal, é perceptível que uma grande parte do país possui este tipo de espécie, havendo uma exceção mais evidente ao nível da região

Centro-Norte. Contudo, a quantidade de hectares de montado correspondente a cada região é muito diferente, havendo uma grande incidência na região sul do país, nomeadamente no Alentejo. Na Figura 2, é possível observar a área de montado em Portugal por região, expressa em percentagem.

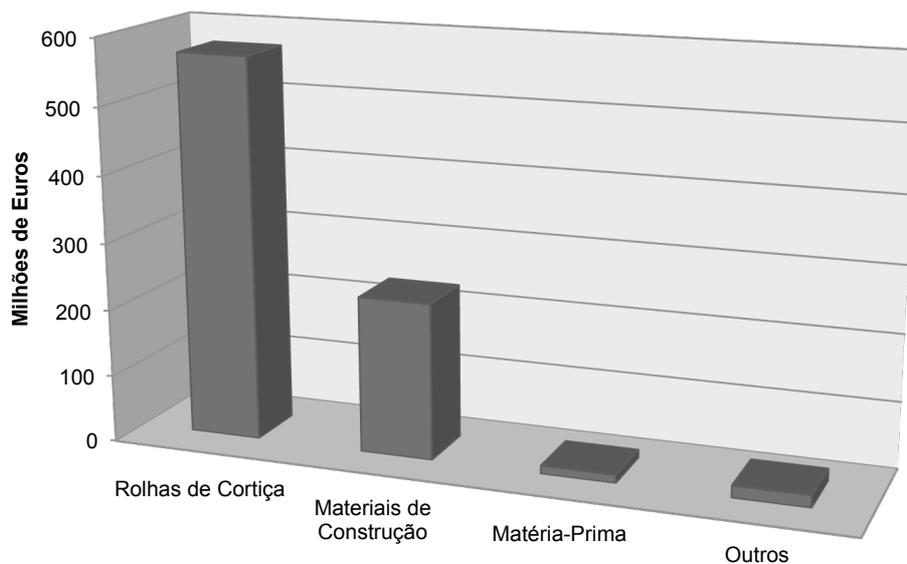


**Figura 2 - Área de montado em Portugal por região (Fonte: APCOR, 2014)**

Ao contrário daquilo que se pode pensar, o maior volume de exportações de produtos de cortiça não ocorre na categoria das rolhas de cortiça, mas sim nos materiais de construção como se pode observar na Figura 3. Contudo, em termos de importância económica, são as rolhas de cortiça que ocupam o lugar de destaque nas exportações portuguesas (Figura 4).



**Figura 3 - Principais produtos exportados no ano 2013 (Fonte: APCOR, 2014)**



**Figura 4 - Principais produtos exportados (milhões de €) em 2013 (Fonte: APCOR, 2014)**

Portugal tem assim, uma posição de destaque na fileira do sector de cortiça, sendo este um sector com importância económica relevante. As condições únicas, quer climatéricas, quer a nível de solos, tornam Portugal o país com os maiores índices de produtividade e com maior área de montado de sobre assumindo assim um papel de liderança na exploração do sector da cortiça.

## 2.2 Indústria da cortiça e das rolhas

A atividade corticeira iniciou-se no século XVIII, com o surgimento do vinho engarrafado. Contudo, a relação da Humanidade com a cortiça existe desde os primórdios da História. Apesar disso, só nos finais do século passado é que houve um grande desenvolvimento do sector industrial e, conseqüentemente, de novas aplicações deste material [4].

No início do século XX existiam apenas algumas empresas multinacionais que comandavam o comércio mundial da cortiça. No nosso país, a matéria-prima era comprada e posteriormente era transformada, na sua grande maioria, no exterior. Dados apontam para que, nos anos 30, 89% do volume das exportações de cortiça era constituído por matéria-prima, o que significava que Portugal tinha uma presença praticamente nula na transformação da matéria-prima. Nos anos 50, os EUA transformavam aproximadamente metade da produção mundial de cortiça [1].

Foi apenas na década de 60 que começaram a aparecer as primeiras empresas portuguesas que começaram a apostar em modernas unidades industriais. Atualmente, a indústria corticeira portuguesa transforma mais de 65% da cortiça a nível mundial, possuindo uma capacidade instalada para processar quase na totalidade toda a cortiça produzida a nível nacional, tendo que importar cortiça também [4].

O número de indústrias corticeiras espanholas tem vindo a diminuir desde o início da década de 90, assim como a indústria corticeira francesa, que se dedica quase exclusivamente a atividades de acabamentos e comércio de rolhas acabadas [1].

Contudo, como resultado da deslocação da indústria dos países utilizadores para os países produtores, os países não suberícolas transformam atualmente menos de 15% da produção global de cortiça, como se pode observar na Figura 5 [2].

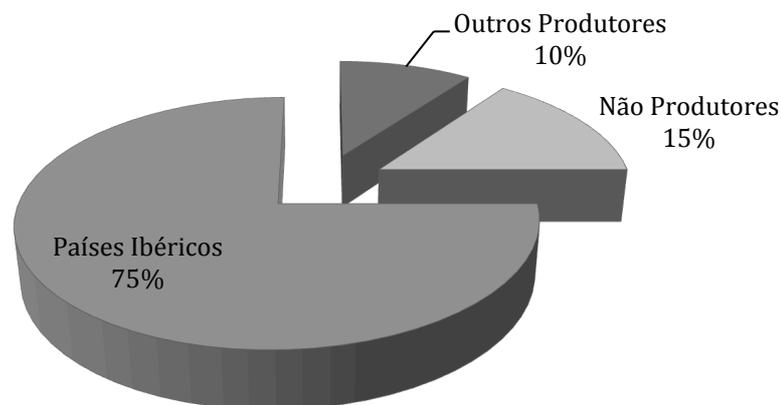


Figura 5 - Estrutura da indústria mundial de transformação de cortiça (Fonte: APCOR)

O processamento industrial da cortiça é feito numa perspetiva de maximizar o aproveitamento e valorização da matéria-prima, incluindo assim, diferentes linhas de produção e produtos. O objetivo primário da transformação é produzir objetos de cortiça natural, entre os quais se destacam as rolhas de cortiça natural e os discos de cortiça natural. A matéria-prima que não é adequada para o fabrico de produtos naturais (como a rolha e o disco) e os subprodutos da sua produção são triturados e aglomerados, dando origem a produtos de cortiça aglomerada de diferentes tipos, principalmente rolhas e materiais de revestimento e isolamento [3].

É possível então distinguir dois tipos de rolhas, as rolhas de cortiça natural e as rolhas de cortiça aglomerada. Contudo, há ainda um terceiro tipo, rolhas técnicas, em que os discos são feitos através de cortiça natural e o corpo da rolha é aglomerado.

Apesar do principal produto da indústria corticeira ser a rolha de cortiça natural, é de salientar que nos últimos anos a procura por rolhas aglomeradas tem aumentado, tendo em 2013 atingido aproximadamente 27% [INE e APCOR] das vendas de cortiça por tipo de produtos [5].

### 2.3 Composição e características da cortiça

A cortiça foi o primeiro tecido vegetal examinado ao microscópio [3]. Em 1665, Robert Hook descreveu-o e desenhou-o, verificando a presença de pequenas cavidades, dispostas regularmente, em fiadas concêntricas e radiais. Estas células, entre as quais não existem espaços, apresentam, em corte radial e transversal, um contorno sensivelmente retangular (Figura 6) e em corte tangencial um contorno frequentemente hexagonal (Figura 7) [6].

A cortiça é o parênquima suberoso originado pelo meristema súbero-felodérmico do sobreiro (*Quercus Suber L.*), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos [4].

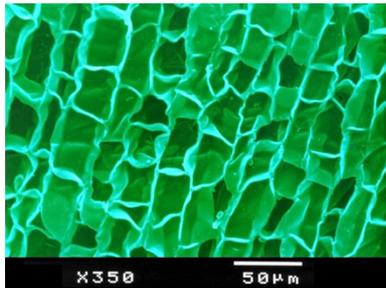


Figura 6 - Corte tangencial do tecido celular da cortiça (Fonte: APCOR)



Figura 7 - Corte radial do tecido celular da cortiça (Fonte: APCOR)

As propriedades únicas da cortiça, tais como, a sua baixa densidade, baixa permeabilidade aos líquidos, boas capacidades isolantes, quer ao nível de som, quer ao nível de calor, compressibilidade, resiliência, elasticidade, estabilidade química e resistência ao crescimento microbiano, boas capacidades isolantes, têm promovido o seu uso em diversos setores, contudo, o mais visível e lucrativo dos produtos, continua a ser as rolhas de cortiça para o engarrafamento de vinho [7] [8].

A cortiça natural é composta por suberina, a principal componente da cortiça, representando esta cerca 33% a 50% da constituição da cortiça variando este valor de região para região, lenhina, polissacáridos (hemicelulose e celulose) e extractivos [7] [8]. Na Tabela 3 é possível observar a composição química média da cortiça virgem e da cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora.

Tabela 3 - Composição química média da cortiça virgem e da cortiça amadia de 10 árvores da região de Mora (Fonte: [3])

Componente	% em Peso Seco	
	Cortiça Virgem	Cortiça amadia
Cinzas	0,9 (0,2)	1,2 (0,2)
Extractivos	16,9 (2,5)	14,2 (1,1)
Suberina	35,2 (3,1)	39,4 (1,7)
Lenhina	22,4 (1,1)	24,0 (0,8)
Polissacáridos	21,3 (2,4)	19,9 (2,6)

(Entre parêntesis o desvio-padrão)

### 2.3.1 Suberina

O composto principal da parede celular da cortiça é a suberina, um biopolímero de carácter lipídico, responsável pela muito baixa permeabilidade da cortiça e que se encontra associado à lenhina, um biopolímero de carácter aromático. Na Figura 8, é possível observar a ultra-estrutura da parede celular da cortiça segundo von Hohnel [3].

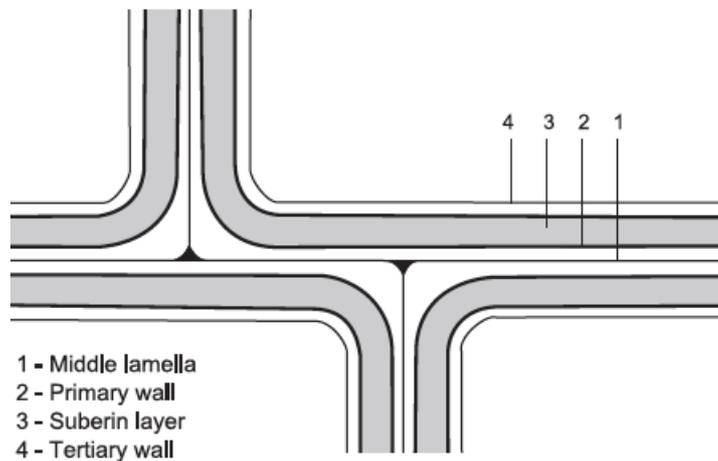


Figura 8 - Representação esquemática da estrutura celular da cortiça proposta por Von Hohnel em 1878. (Fonte: [9])

Dadas as suas funções estruturais, não é possível removê-la sem destruir de forma irreversível a estrutura celular e a organização das paredes [3].

### 2.3.2 Lenhina

A lenhina é o segundo componente estrutural mais importante das paredes celulares da cortiça. É um polímero de carácter aromático e representa cerca de 20 a 25% da cortiça. A lenhina possui funções de suporte para os outros componentes da parede celular. Atendendo às suas funções de suporte, se a lenhina for retirada, as paredes colapsam totalmente [3].

### 2.3.3 Polissacáridos

A celulose e a hemicelulose são os polissacáridos estruturais que constituem as paredes celulares da cortiça. Estes polímeros são constituídos por unidades monoméricas como os monossacáridos, pentoses e hexoses. Na cortiça, o total de polissacáridos representa aproximadamente 20%, incluindo principalmente glucose e xilose. Em comparação com o teor de polissacáridos da madeira, aproximadamente 70 a 80% dos componentes estruturais, o teor de polissacáridos da cortiça é significativamente mais baixo [3].

#### 2.3.4 Extrativos

Os extrativos são os componentes orgânicos não-estruturais da parede celular. Os extrativos da cortiça incluem diversas famílias de compostos como os n-alcanos, n-alcanóis, ceras, triterpenos, ácidos gordos, glicéridos, esteróis, fenóis e polifenóis [3].

Os compostos fenólicos extraídos com etanol e água representam cerca de 6 a 9% da cortiça. Incluem compostos fenólicos simples, como ácidos benzoicos e ácidos cinâmicos, e principalmente poliméricos, como os taninos que representam mais de 90% do total dos compostos fenólicos [3].

### 2.4 A produção de rolhas

#### 2.4.1 O fluxo da matéria prima e o processo de produção de rolhas de cortiça natural

A cortiça é um material cujas aplicações são conhecidas desde a antiguidade, utilizada pelos gregos e pelos fenícios como artefato flutuante e como vedante [1].

A maior zona de concentração suberícola encontra-se instalada na zona mediterrânica ocidental Europeia e do Norte de África, onde o clima dominante é o mediterrânico de influência atlântica. Houve várias tentativas de implantação do sobreiro, (*Quercus suber L.*) noutras áreas, no entanto, todas elas fracassaram [1].

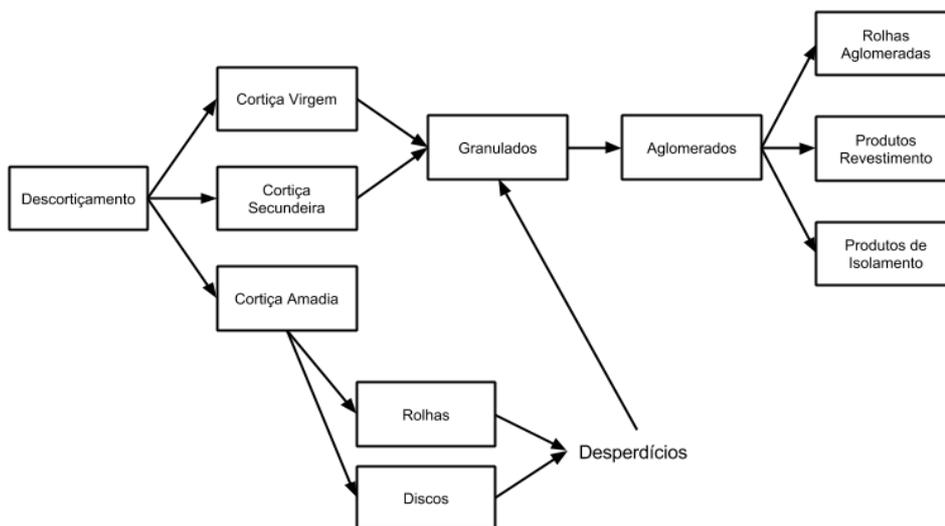
Antes de perceber e ilustrar o processo de produção de rolhas de cortiça natural é necessário primeiro compreender o fluxo da matéria prima utilizada, a cortiça. O ciclo de vida da cortiça começa aquando a sua extração do sobreiro, o descortiçamento, que é feito entre Maio e Agosto. Contudo, para que um sobreiro comece a produzir cortiça, são necessários 25 anos. Cada tronco tem que atingir um perímetro de 70 cm quando medido a 1,5m do chão. A partir desta altura, a exploração do sobreiro dura em média cerca de 150 anos. No primeiro descortiçamento, obtém-se uma cortiça, com denominação de cortiça virgem. Esta cortiça apresenta uma estrutura muito irregular e dureza elevada (Figura 9), o que a torna impossível de trabalhar para a produção de rolhas de cortiça [10], tendo outras utilizações como em pavimentos e em isolamentos, após moagem.



Figura 9 - Cortiça virgem

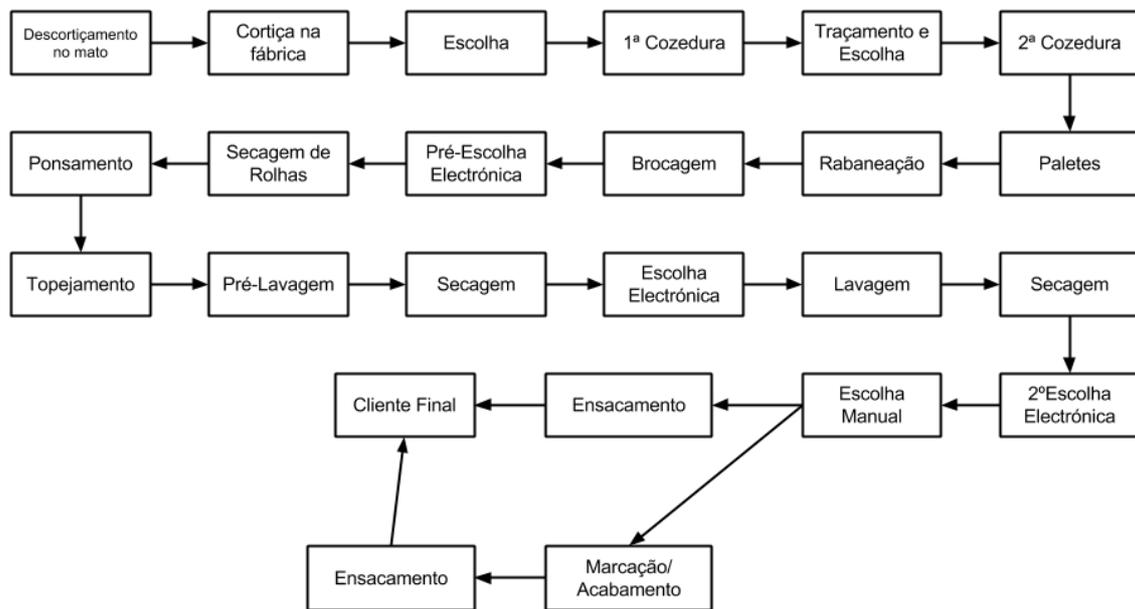
Após nove anos, no segundo descortiçamento, obtém-se uma cortiça denominada de cortiça secundeira. Apesar de apresentar uma estrutura mais regular e uma menor dureza, continua a ser uma cortiça imprópria para o fabrico de rolhas de cortiça.

Só a partir do terceiro descortiçamento é que se começa a obter cortiça que pode ser utilizada para o fabrico de rolhas (cortiça amadia), reunindo já as características necessárias para a obtenção de um produto de qualidade. É chamada a cortiça de reprodução, ou mais comumente, cortiça amadia que é utilizada na produção de rolhas e de discos de cortiça. Discos estes, que são utilizados para o fabrico de rolhas de champagne e para rolhas técnicas. O esquema da Figura 10 sistematiza o fluxo da matéria-prima.



**Figura 10 - Fluxo de matéria-prima**

No esquema presente na Figura 11 é ilustrado o processo de produção de rolhas de cortiça naturais.



**Figura 11 - Esquema de produção de rolhas de cortiça naturais desde o descortiçamento no mato até ao produto final**

### **Descortiçamento no mato e escolha na fábrica**

Após o descortiçamento a cortiça é empilhada, geralmente dentro da propriedade, onde poderá depois ser observada por possíveis compradores. Após a compra da cortiça no montado, a mesma é transportada para as instalações da empresa onde é descarregada e seguidamente escolhida. Esta escolha tem como principal objetivo separar três tipos de cortiça e tem incidência na sua qualidade e no seu calibre: cortiça cheia, cujo destino é a produção de rolhas, cortiça delgada, destinada essencialmente à produção de discos e refugo, cortiça que não pode ser utilizada para produção de rolhas nem de discos. Essa mesma é depois vendida e posteriormente moída para dar origem a granulado que poderá ter diversas aplicações. Após a escolha, a cortiça é empilhada de acordo com o calibre. Até ser efetuada a 1ª cozedura, é necessário haver um período de estabilização de 6 meses, período esse que inicia após o descortiçamento, e que permite a maturação da matéria-prima.

### **Primeira Cozedura**

Após o período de estabilização, a cortiça está pronta para ser sujeita à primeira cozedura. Esta cozedura tem como objetivos limpar a cortiça, extrair substâncias hidro-solúveis, aumentar a espessura e a elasticidade e amaciar as pranchas. A 1ª cozedura tem uma duração de aproximadamente uma hora e é feita em água a 100 °C [11].

O que acontece durante a primeira cozedura é uma expansão do gás contido dentro das células da cortiça, o que faz com que, após este processo a cortiça consiga aumentar até 20% em volume.

É de salientar que, após a cozedura da cortiça até à operação seguinte, é necessário haver uma estabilização adequada de modo a que a humidade reduza significativamente. Este período em geral tem uma duração entre duas a três semanas, dependendo essencialmente das condições climatéricas.

### **Traçamento/Escolha**

Após a estabilização, a cortiça está pronta para a operação de traçamento/escolha. Nesta operação as pranchas de cortiça são “traçadas” de modo a regularizar a superfície da cortiça, tornando as extremidades das pranchas de cortiça mais uniformes (Figura 12), facilitando assim a próxima operação.



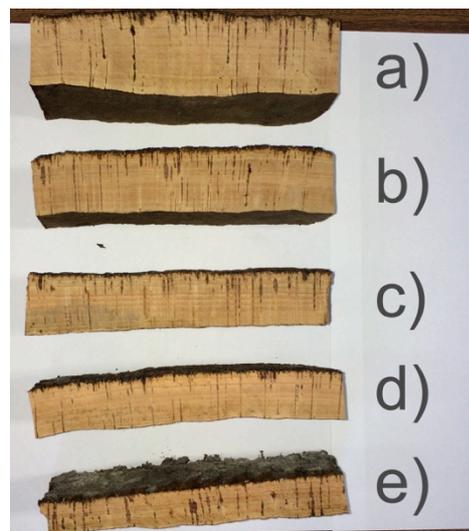
**Figura 12 – Pranchas de cortiça. À esquerda pode-se observar pranchas de cortiça amadia sem qualquer tipo de traçamento ainda, denota-se que a superfície é bastante irregular. À direita encontra-se cortiça já traçada. Comparando as duas imagens, é possível perceber que a cortiça traçada já apresenta uma superfície regularizada podendo ser utilizada posteriormente na etapa de brocagem, dando origem às rolhas**

Ao mesmo tempo que este traçamento é feito, a cortiça vai sendo também escolhida, tendo como referência critérios como o calibre e a qualidade. Apesar de previamente já ter sido feita uma escolha utilizando os mesmos critérios, nesta operação a escolha é muito mais cuidada e rigorosa. Isto porque nesta fase é necessário definir bem o calibre da cortiça e a

qualidade em que se insere. A sua qualidade poderá variar entre 1ª (melhor qualidade) e 6ª, exemplificado na Figura 13. Quanto ao calibre, será classificada de modo geral como cheia (marca e meia-marca) e delgada (6/8, 8/10 e 10/12) de acordo com a Figura 14, abaixo apresentada. Esta classificação é importante, pois quanto maior for o calibre da cortiça delgada maior valor comercial esta tem e as suas aplicações serão diferentes. Quanto à cortiça cheia, a sua distinção em marca ou meia-marca também ditará o seu uso, nomeadamente no calibre de rolhas a fabricar.



**Figura 13 – Qualidade da cortiça. a) Cortiça de boa qualidade, correspondendo a 1ª; b) Cortiça de fraca qualidade (5ª)**



**Figura 14 - Calibres da cortiça escolhida. a) Marca; b) Meia-Marca; c) 10/12 linhas; d) 8/10 linhas; e) 6/8 linhas. Cortiças classificadas como meia-marca e marca são utilizadas para a produção de rolhas.**

**1 Linha = 2,256 mm**

## 2ª Cozedura

Após a etapa anterior, a cortiça volta novamente a ser colocada em paletes, já de acordo com a escolha realizada, e vai de novo ser cozida. A segunda cozedura, também denominada como “escalda”, tem como principal objetivo amaciar a cortiça. Nesta segunda cozedura, a cortiça é imersa em água apenas por 30 minutos. Após este processo é necessária a estabilização da cortiça, de modo a que a sua humidade atinja valores entre os 8-16%, para que possa ser trabalhada na etapa seguinte, a rabaneação. Na Figura 15 é possível observar uma paleta à saída da etapa de 2ª cozedura.



Figura 15 - Paleta de cortiça à saída da etapa de 2ª cozedura

## Rabaneação

A rabaneação tem como objetivo cortar as pranchas de cortiça em tiras ligeiramente mais largas do que o comprimento da rolha que se quer fabricar (Figura 16), de modo a preparar a cortiça para a etapa posterior, a brocagem.



Figura 16 - Tiras de rabaneação prontas para a entrada na broca (esquerda) e cortiça traçada pronta a ser rabaneada para dar origem a tiras (direita)

## Brocagem

A etapa de brocagem consiste no processo manual ou semi-automático em que as tiras de cortiça são perfuradas com uma broca de modo a obter uma rolha de cortiça cilíndrica, de acordo com os limites desejados. Desta etapa, obtém-se não só as rolhas cilíndricas como também um sub-produto, a apara de broca. Esta apara de broca (Figura 17) tem valor comercial e pode ser aproveitada para granular, tendo assim como destino o fabrico de rolhas aglomeradas ou técnicas ou a fabricação de produtos de isolamento ou de decoração.



Figura 17 - Aparas de broca

## Pré-Escolha Eletrónica e Secagem

A pré-escolha tem como objetivo principal dividir as rolhas fabricadas em três categorias: “raça boa”, “raça fraca” e “lenhas” (Figura 18). A “raça boa” é a categoria que possui rolhas com uma qualidade superior. A “raça fraca” contém rolhas que podem ser aproveitadas posteriormente para classes com requisitos de qualidade inferiores. A categoria de “lenhas” inclui rolhas que não possuem a forma desejada ou rolhas com demasiados defeitos críticos. Em seguida, as rolhas já pré-escolhidas são encaminhadas para a estufa onde vão

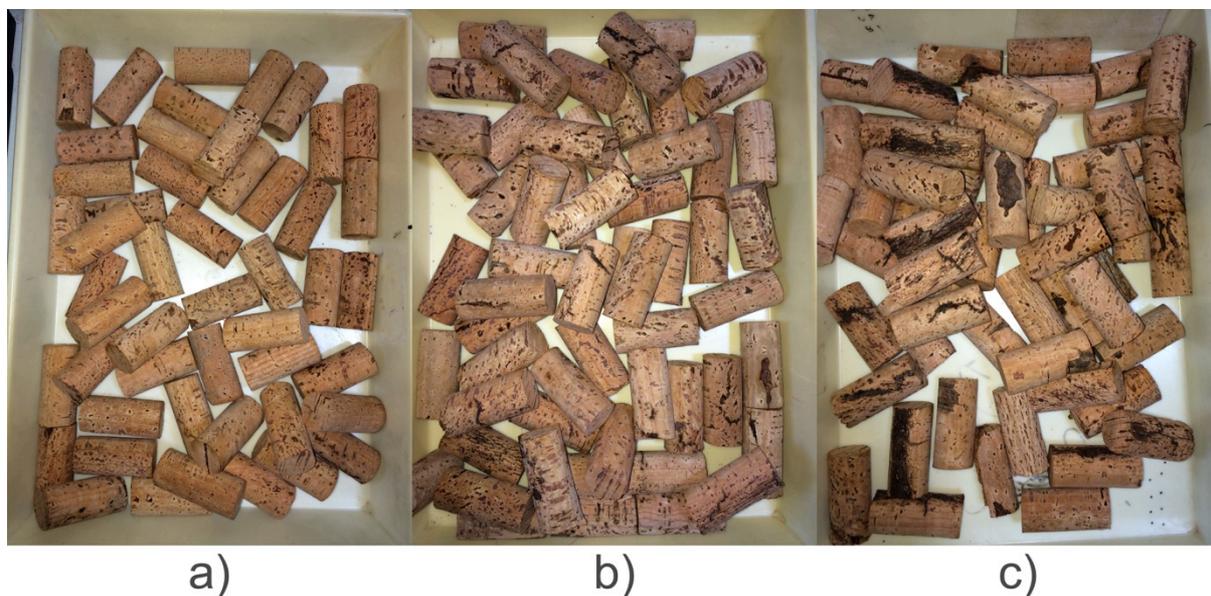


Figura 18 – Categorias de rolhas pré-escolhidas. a) “Raça Boa”; b) “Raça Fraca”; c) “Lenhas”

perder humidade até valores entre 4-8%, de acordo com o Código Internacional de Práticas Rolheiras [11].

### Retificação

A retificação tem como objetivo regularizar as dimensões das rolhas para o tamanho desejado e inclui duas etapas: ponsamento e topejamento (Figura 19). O ponsamento tem como finalidade retificar o corpo da rolha de modo a obter o diâmetro pretendido. O topejamento é realizado com o propósito de retificar os topos da rolha, atingindo-se assim o comprimento desejado. Na Figura 20, é possível notar a diferença entre uma rolha retificada e uma rolha por retificar.

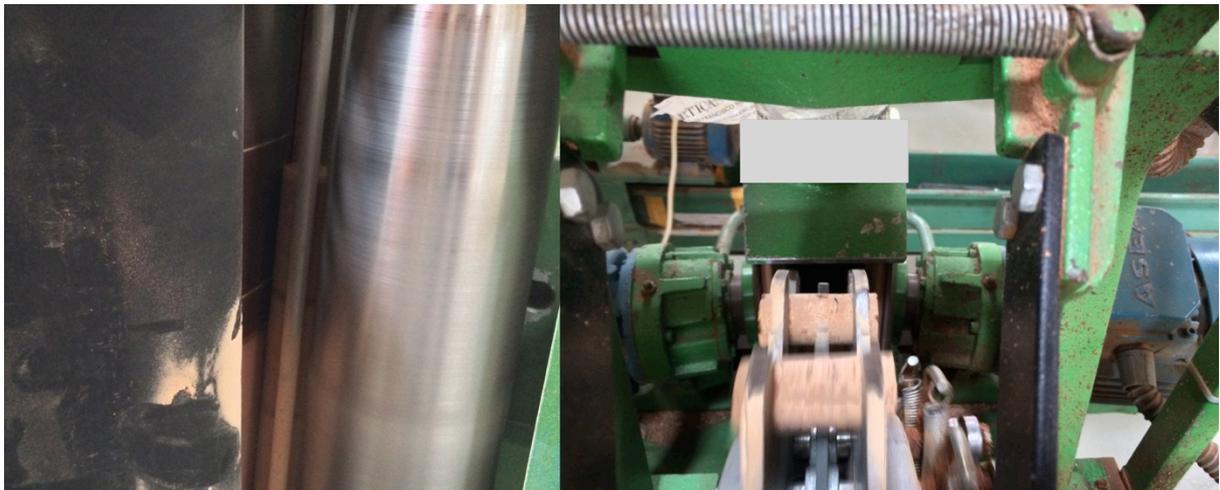


Figura 19 – Retificação e ponsamento. À esquerda, a primeira etapa de retificação, o ponsamento. Aqui a rolha passa pelas pedras onde estas vão moldando o seu corpo de acordo com as dimensões pretendidas. À esquerda, a segunda etapa, o topejamento, em que a rolha se dirige para duas pedras onde os topos são retificados para o tamanho desejado.

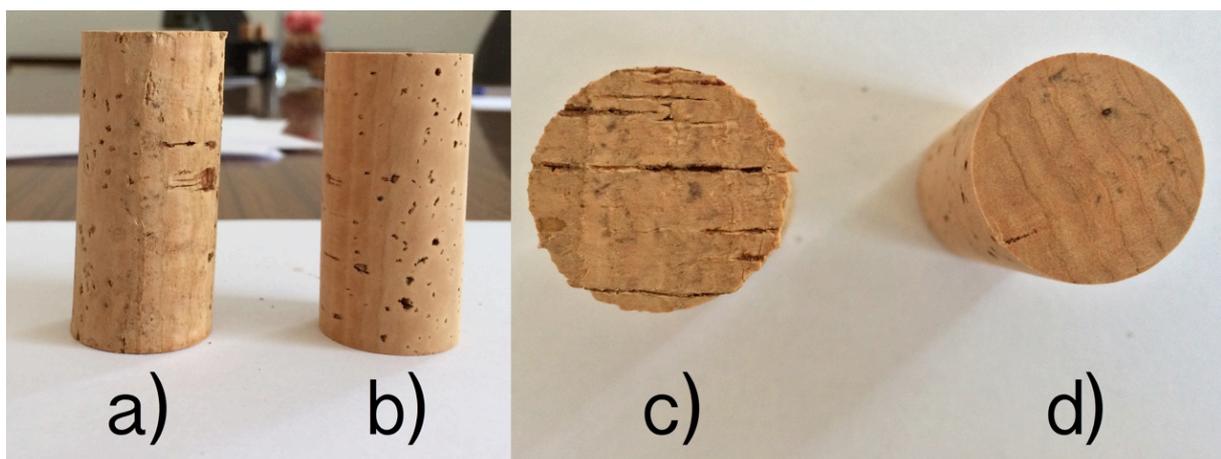


Figura 20 - Rolha por retificar (a e c) vs rolha retificada (b e d). Na rolha a) e c), como se pode observar há diferenças significativas das rolhas b) e d)

Na Figura 20 é possível notar que a superfície está polida e a rolha apresenta um aspeto mais brilhante (a e d). É possível notar também que há uma diferença no comprimento da

rolha, isto porque, para dar origem a uma rolha no tamanho pretendido é necessário fabricar rolhas com dimensões ligeiramente superiores para que depois na etapa de retificação se obtenham rolhas de dimensões relativamente homogéneas. É visível também a diferença significativa nos topos da rolha (c e d), sendo visível a superfície regularizada da rolha retificada (d).

### **Pré-Lavagem**

A pré-lavagem é uma lavagem mais superficial do que as restantes lavagens efetuadas. Tem como objetivo limpar o pó, derivado das operações de retificação e as maiores impurezas contidas na rolha.

### **Secagem**

A etapa que segue a qualquer lavagem, seja ela pré-lavagem ou lavagem, é a secagem. Esta etapa é extremamente importante pois após a lavagem, as rolhas contêm um elevado teor de humidade. Esta secagem é feita num secador e tem como objetivo reduzir a humidade até valores entre os 4-8%.

### **Escolha Eletrónica**

Há duas etapas de escolha eletrónica: A primeira escolha é realizada com o objetivo de abrir as classes das rolhas. Quer isto dizer, que a primeira escolha permite enquadrar as rolhas em intervalos menos exigentes de qualidade. Contudo, são intervalos que tornam possível prever o destino seguinte da rolha, como por exemplo, o tipo de lavagem que irá ser submetida.

Após a lavagem, as rolhas, já previamente escolhidas eletronicamente, são submetidas à segunda escolha eletrónica (Figura 21). O objetivo desta escolha é fechar as classes, ou seja, após esta segunda escolha, a cada rolha é atribuída uma classe, sendo essa a sua classe final (Figura 22).



**Figura 21 - Equipamento utilizado na 2ª escolha eletrónica. Cada rolha é analisada individualmente e em seguida é lhe atribuída uma classe. A capacidade de escolha do equipamento permite escolher até cerca de 10 000 rolhas por hora.**



**Figura 22 - Classes de rolhas com base na sua avaliação visual**

### **Lavagem**

O processo de lavagem é um dos processos mais importantes na produção de rolhas. Isto porque é nesta etapa que é feita uma limpeza mais profunda, assim como uma desinfeção da mesma. Desta forma é possível reduzir, quase por completo, a atividade microbiológica. Existem vários tipos de lavagens e cada unidade industrial possui o seu método e usa determinados reagentes. Contudo, é unânime a utilização de peróxido de hidrogénio. A lavagem é executada num tambor rotativo que pode ser observado na Figura 23.



**Figura 23 – Tambor de lavagem de rolhas**

### **Escolha Manual**

A etapa de escolha manual (Figura 24) nem sempre é executada. É utilizada somente para afinar ou aprumar as classes finais ou então para corrigir algum erro de escolha das máquinas.



**Figura 24 - Tapete de escolha manual**

### **Marcação/Acabamento**

Esta operação é sempre efetuada de acordo com as instruções do cliente. Para a marcação pode ser utilizada tinta, que cumpra os requisitos para contato com produtos alimentares, ou então marcação a fogo. O acabamento é feito em seguida e tem como objetivo preparar a rolha para ser inserida no gargalo da garrafa e também para facilitar a sua extração pelo consumidor final. Geralmente é utilizada parafina numa primeira etapa, que tem como objetivo impermeabilizar a superfície da rolha, e seguidamente é aplicado silicone, que facilitará não só o processo de engarrafamento como de abertura da garrafa.

### **Ensacamento e Expedição**

Nem todas as rolhas produzidas são vendidas a cliente final, o que quer dizer que nem todas são marcadas e sujeitas a tratamento na empresa. Portanto, como foi possível observar no esquema da Figura 11, após a escolha manual (quando efetuada) as rolhas são ensacadas e expedidas. No caso de as rolhas serem vendidas marcadas e com tratamento, o ensacamento é feito de em sacos de plástico sob atmosfera de SO<sub>2</sub> que tem um efeito inibidor da atividade microbológica.

#### **2.4.2. Efluentes resultantes de uma indústria corticeira de produção de rolhas**

Os efluentes industriais produzidos na fabricação de rolhas são as águas de cozedura da cortiça e as águas de lavagem de rolhas. Contudo, devido às diferenças que podem existir no processo industrial, que variam de empresa para empresa, as quantidades de efluente gerado e suas características podem apresentar diferenças bastante significativas.

Do processo de cozedura, resulta um efluente de cor escura, com um pH ácido, na ordem dos 5, com uma elevada carga orgânica, apresentando níveis de carência química em oxigénio (CQO) no intervalo 2300-4600 mg O<sub>2</sub>/L e valores de carência bioquímica em oxigénio (CBO<sub>5</sub>) de 490-735 mg O<sub>2</sub>/L [12]. Como é possível notar, este tipo de efluente é um efluente com uma razão de biodegradabilidade (CBO<sub>5</sub>/CQO) extremamente baixa, a baixa biodegradabilidade está relacionada com a elevada concentração de fenóis, de aproximadamente 0,6-0,9 g/L [12] pois têm efeito antimicrobiano [13]. Os compostos fenólicos presentes incluem ácidos fenólicos, taninos, 2-4-6 tricloroanisol e pentaclorofenóis [13].

Do processo de lavagem de rolhas resulta um outro fluxo de efluente que poderá ter características muito variáveis, dependendo do tipo de lavagem efetuada e da quantidade dos diferentes produtos químicos utilizados no processo. Por exemplo, poderá apresentar um pH ácido ou básico, consoante o tipo de reagentes químicos e respetivas quantidades utilizadas na lavagem.

### **2.4.3 Tratamentos propostos atualmente para as águas residuais geradas**

Os efluentes resultantes da produção de rolhas de cortiça, como já foi dito anteriormente, possuem características que os tornam uma ameaça para o meio ambiente. Aliada à sua baixa biodegradabilidade, está também a presença de compostos recalcitrantes com elevados níveis de toxicidade [14]. Apesar das características nefastas para o meio ambiente, e de os valores dos parâmetros físico-químicos ultrapassarem em larga escala os limites previstos no Decreto de Lei 236/98 para a descarga de efluentes em meio recetor natural, estes efluentes têm sido descarregados sem qualquer tratamento prévio [12]. A presença de compostos recalcitrantes torna necessário recorrer a tecnologias de tratamento complexas, colocando aos industriais alguns constrangimentos quer a nível técnico (necessidade de mão de obra especializada) quer a nível económico (custos de investimento e manutenção elevados) [12].

Vários processos têm sido estudados e aplicados para o tratamento dos efluentes gerados pela indústria corticeira, sendo o mais utilizado a remoção de matéria orgânica não biodegradável com recurso a etapas de coagulação/floculação. Dominguez et. al. [15] estudaram o uso de sulfato de alumínio como coagulante, para a remoção de matéria orgânica, atingindo percentagens de remoção de CQO na ordem dos 50% e de 80% para fenóis totais. Apesar destas eficiências de remoção e de haver um aumento da biodegradabilidade do efluente, este processo por si só não permite alcançar os requisitos de qualidade necessários para descarga em meio recetor natural.

A tecnologia de membranas tem sido também proposta como alternativa aos tratamentos físico-químicos. Nesta tecnologia estão incluídos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, sendo que a diferença entre eles consiste na dimensão dos poros da membrana [16].

Benitez et. al. [16] estudaram o tratamento de águas residuais provenientes da indústria da cortiça através de ultrafiltração, concluindo que o permeado, poderia ser reaproveitado em processos dentro da própria indústria, desde que esses não envolvessem o contato com cortiça, pois, apesar de a água cumprir os requisitos legais para descarga, continua a conter certos poluentes que a podem contaminar.

Bernardo et. al. [17] estudaram também o uso de ultrafiltração e nanofiltração no tratamento deste tipo de efluente, mostrando que o mesmo é eficaz para o aumento da biodegradabilidade do efluente e a redução do teor de taninos, o que poderá permitir uma subsequente etapa de tratamento biológico. O rejeitado das membranas, um fluxo bastante concentrado, poderá ser utilizado para recuperar compostos, como os taninos, que têm utilidade noutras indústrias.

Estudos conduzidos por Teixeira et. al. [18], propõem um plano de “descarga-zero”, em que se recorre à tecnologia de membranas para o tratamento dos efluentes e o permeado é

reutilizado dentro da própria indústria, podendo reduzir até 45% o consumo de água. É ainda feita uma avaliação cuidada ao concentrado, contendo um elevado teor de taninos e apresentada uma solução viável do ponto de vista económico, que seria a sua venda para indústria de peles. Contudo, apesar de ser um processo extremamente interessante, as quantidades diárias necessárias de efluente para um bom funcionamento do sistema e para que a sua exploração seja economicamente viável, são elevadas, o que faz com que se torne atrativo apenas para empresas com uma determinada dimensão.

Apesar de a tecnologia de membranas mostrar bons resultados, é unânime na literatura, que um dos grandes problemas apontados tem que ver com a colmatção das membranas. Como Benitez et al. [19] apontam, este efeito é confirmado pelo declínio do fluxo permeado com o tempo, fato esse que está ligado à colmatção das membranas devido às características do efluente. Deste modo, o uso de uma tecnologia de membranas implicará a realização de uma etapa de tratamento prévio para a remoção de sólidos em suspensão, de modo a reduzir a possível colmatção das membranas.

Outras desvantagens da tecnologia de membranas aplicada ao tratamento deste tipo de efluente são o gasto energético associado e também a necessidade de monitorização para garantir o bom funcionamento sistema.

Processos de oxidação avançada têm também sido empregues no tratamento deste tipo de efluentes, já que estes têm constituintes que não são completamente oxidados por oxidantes convencionais. O oxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogénio [19].

Vilar et al. [13] descrevem o tratamento através de Foto-Fenton (utilização de peróxido de hidrogénio em junção com cloreto de ferro), tendo funcionado com sucesso como pré-tratamento à escala piloto aumentando a biodegradabilidade do efluente. Deste modo, os resultados obtidos à escala piloto podem ser utilizados como base para projetos à escala real.

Socias et al. [20] comparou as eficiências entre o uso de Foto-Fenton com a utilização de ozono como oxidante, tendo concluindo que ambos os processos são eficientes na melhoria da biodegradabilidade do efluente. A escolha entre uma ou outra solução dependerá da análise económica e de fatores como a exposição solar, os valores limite de descarga autorizados e os custos associados ao consumo de eletricidade.

No próximo sub-capítulo será abordado o processo de coagulação/floculação de um modo mais detalhado, uma vez que foi o processo utilizado nos ensaios de tratabilidade realizados.

## 2.5 Coagulação/Floculação

As partículas coloidais tipicamente encontradas nas águas residuais possuem uma superfície carregada com carga negativa. O tamanho dos coloides em suspensão é de tal maneira pequeno que as forças de atração entre as partículas é menor do que as forças de repulsão. Sob estas condições, o movimento Browniano mantém as partículas em suspensão [21].

Coagulação é o termo aplicado ao mecanismo de destabilização das partículas que torna possível a sua posterior agregação e a formação de novas partículas com uma maior densidade (floculação), e conseqüentemente sedimentabilidade, o que permitirá a sua remoção através de etapas de sedimentação ou de filtração [21].

Uma partícula coloidal é constituída por um núcleo central insolúvel e por uma dupla camada de iões (Figura 25) [22].

Como se pode observar na Figura 1, o potencial Zeta é máximo na camada de Stern, correspondendo também ao potencial elétrico máximo. Ao longo da camada difusa o potencial zeta começa a decrescer, assim como o potencial elétrico. Conclui-se então, que com o afastamento do núcleo da partícula o potencial elétrico envolvente à partícula começa a diminuir.

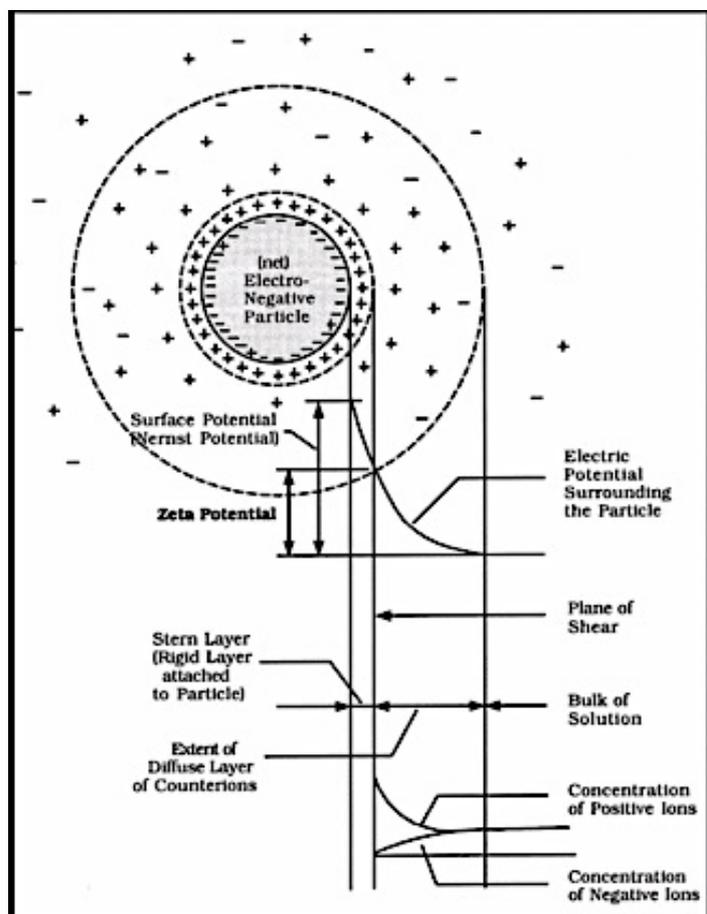


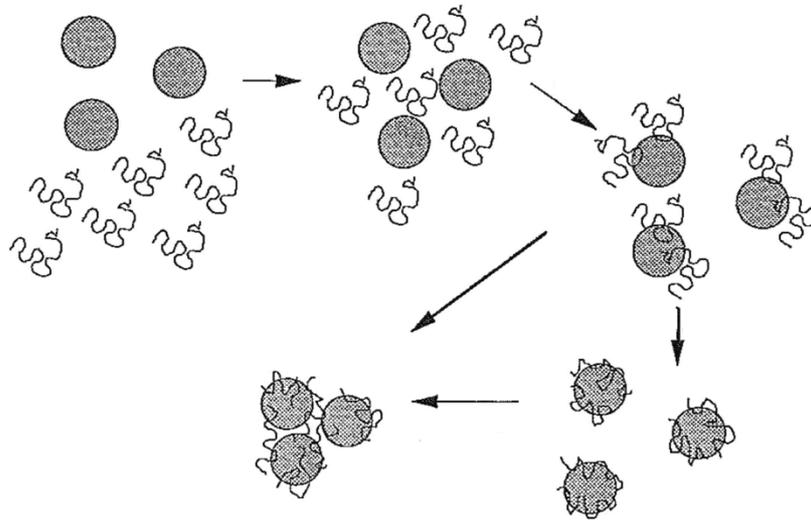
Figura 25 - Dupla Camada Elétrica Fonte: <http://imk209.wikispaces.com/TWL+Electrical+Double+Layer>

A destabilização dos coloides compreende os seguintes processos [21]:

- **Compressão da dupla camada** – as forças de repulsão eletrostática diminuem com a adição de eletrólitos que possibilitam reduzir as cargas das partículas coloidais e comprimem a camada difusa;
- **Neutralização de cargas** – as partículas contidas nas águas residuais possuem cargas negativas, como tal, são utilizados eletrólitos catiónicos. Os eletrólitos catiónicos

funcionam assim como coagulante, ficando adsorvido à partícula e neutralizando a mesma;

- **Formação de pontes entre partículas** – nesta etapa há a formação de pontes entre partículas (Figura 26) com o auxílio de um polímero. Uma ponte é formada quando duas ou mais partículas se adsorvem ao longo do polímero.



**Figura 26 - Formação de pontes entre partículas** Fonte:  
[http://file.scirp.org/Html/5-8301659\\_19970.htm](http://file.scirp.org/Html/5-8301659_19970.htm)

### 3. Metodologia

A metodologia adotada para a avaliação do uso da água na unidade industrial e identificação de potenciais oportunidades de melhoria consistiu em duas etapas distintas. Como se pode observar no esquema da Figura 27, numa primeira fase realizou-se uma etapa de diagnóstico que permitiu, através das diversas sub-etapas traçadas, realizar uma adequada caracterização do sistema. Posteriormente realizou-se a Fase de Ação, na qual, através dos dados recolhidos na primeira etapa, foi possível apresentar medidas que visassem um melhoramento geral da situação de referência quanto ao uso eficiente da água, bem como da gestão de águas residuais.



Figura 27 - Esquema da metodologia adotada

### **3.1. Diagnóstico**

#### **3.1.1 Caracterização da Unidade Industrial**

Na caracterização da unidade industrial, foi necessário proceder ao enquadramento da empresa a nível setorial, de modo a perceber qual a dimensão da mesma em termos de produção de rolhas de cortiça, o que, indiretamente poderia ser indicador da quantidade de águas residuais geradas anualmente.

Uma vez definido o sistema a estudar, recolheu-se a informação necessária para a identificação das origens da água, níveis de tratamento (caso existam), usos da água e destino final das águas residuais geradas. Embora o enfoque deste estudo seja ao nível do ciclo da água na indústria, nesta fase de diagnóstico incluiu-se também a identificação qualitativa e quantitativa dos resíduos/subprodutos gerados.

Com base na análise da informação recolhida construiu-se um balanço global à unidade industrial, identificando os fluxos, *inputs* e *outputs*.

#### **3.1.2 Caracterização do Processo**

Após cumprida a primeira sub-etapa do diagnóstico, torna-se fulcral conhecer todo o processo produtivo da empresa, desde a entrada de matéria-prima, até ao produto finalizado e pronto para ser comercializado. Só desta maneira, foi possível saber a que etapas da produção estavam associados os fluxos anteriormente identificados e perceber as operações unitárias mais relevantes em termos de impacto ambiental.

Neste sentido, fez-se o levantamento das operações unitárias incluídas no diagrama de processo com base na informação recolhida e na validação efetuada através de visitas de acompanhamento da laboração.

#### **3.1.3 Quantificação de Fluxos e Simulação de Amostra Composta**

Com os fluxos de interesse identificados e associados às etapas do processo produtivo, surgiu a necessidade de os quantificar. Esta sub-etapa foi uma das mais importantes da fase de diagnóstico, pois permitiu quantificar os diferentes fluxos anteriormente identificados de modo a permitir a construção dos balanços mássicos necessários para as fases posteriores do estudo.

Assim, com base no diagrama de processo e nas visitas *in loco* definiram-se os locais onde era necessária a instalação de contadores.

Posteriormente, criaram-se folhas de registo e efetuaram-se leituras dos contadores durante um período de 13 semanas. Para além do registo do consumo de água, registaram-se também as informações relativas ao número de vezes que cada operação de lavagem foi

realizada, quantidade e qualidade de rolhas lavadas e, também, o número de vezes que houve descarga de água residual de cozedura e respetivo número de fardos processado.

Os dados resultantes, associados à caracterização físico-química realizada, permitiram associar a cada operação um caudal e efetuar os balanços mássicos necessários para estabelecer uma tendência e simular a carga de uma amostra composta representativa da laboração semanal da empresa.

#### **3.1.4 Caracterização Físico-Química**

Na última sub-etapa da fase de diagnóstico, fez-se a caracterização físico-química dos fluxos em análise com vista à sua hierarquização. A escolha dos parâmetros chave para esta caracterização foi feita, tendo como base, não apenas as diversas referências bibliográficas consultadas mas também o aconselhamento por parte do CTCOR.

Os parâmetros chave que foram escolhidos para a caracterização das amostras, provenientes dos diferentes processos unitários, foram: pH, condutividade elétrica (CE), Sólidos Totais (ST) e Sólidos Suspensos Totais (SST), CQO, CBO<sub>5</sub> e Fenóis Totais (FT). Os métodos de análises dos parâmetros indicados foram executados de acordo com o Standard Methods [23]. Os FT foram determinados pelo método Foli-Ciocalteau [24]. A turbidez foi medida recorrendo ao equipamento AL450T-IR da Aqua Lytic.

O plano de amostragem definido teve em conta o plano de produção semanal, no sentido de garantir que se recolham amostras de água residual que correspondessem à realidade da atividade e tivessem em conta a variabilidade das características dos fluxos de relevantes. Foram realizadas quatro amostragens de cada fluxo, o que permitiu estabelecer um intervalo de valores para cada parâmetro analisado.

Por outro lado, tal como referido anteriormente, durante o período de monitorização registaram-se vários aspetos da produção, nomeadamente, quantidade/qualidade de fardos de cortiça processados, número de operações de escalda e de cozedura, quantidade/qualidade de rolhas lavadas. Estes dados são fundamentais para se conseguir explicar a variabilidade das características das diversas águas residuais geradas.

### **3.2 Fase de Ação**

#### **3.2.1 Medidas Internas**

Após terminada a etapa de diagnóstico, com base nas caracterizações efetuadas, serão avaliadas as possibilidades de implementar oportunidades de melhoria ao nível do uso da água/produção de águas residuais.

### 3.2.2 Ensaio de Tratabilidade

O delineamento experimental dos ensaios de tratabilidade, apresentado na Figura 28, teve por base duas abordagens alternativas: o tratamento fim-de-linha ou a segregação dos diferentes fluxos de águas residuais produzidas e tratamento individualizado.

Uma abordagem fim-de-linha terá como principal objetivo o tratamento da água residual de modo a cumprir os requisitos de qualidade necessários para a descarga em coletor municipal ou meio receptor natural. Por oposição, uma abordagem que inclua a segregação dos diferentes fluxos de águas residuais geradas poderá ir mais além, visando recuperar, reutilizar ou reciclar as águas residuais geradas.

Os resultados obtidos permitirão fazer uma avaliação das diferentes possibilidades de tratamento e respetiva viabilidade.

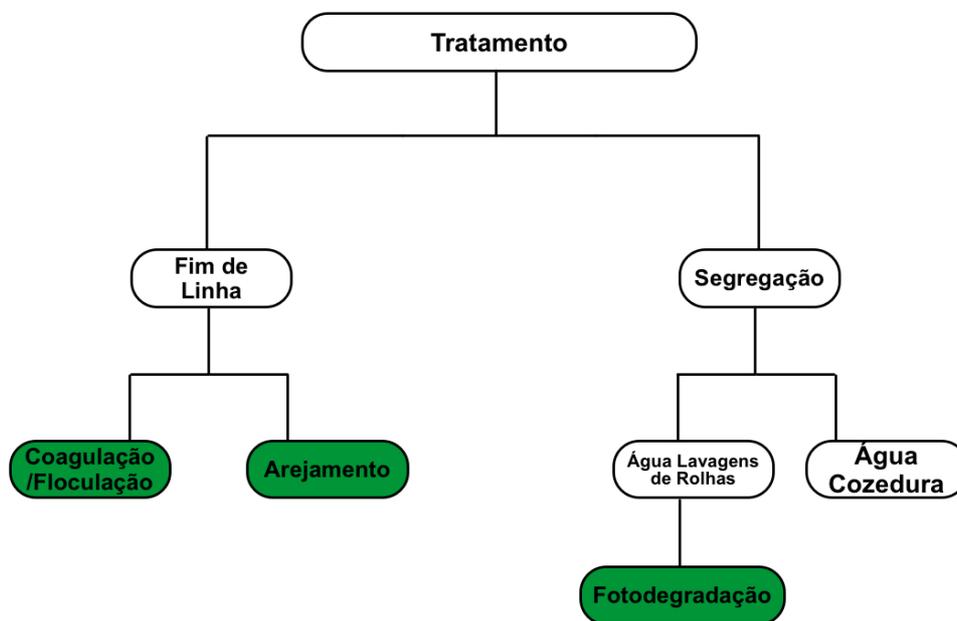
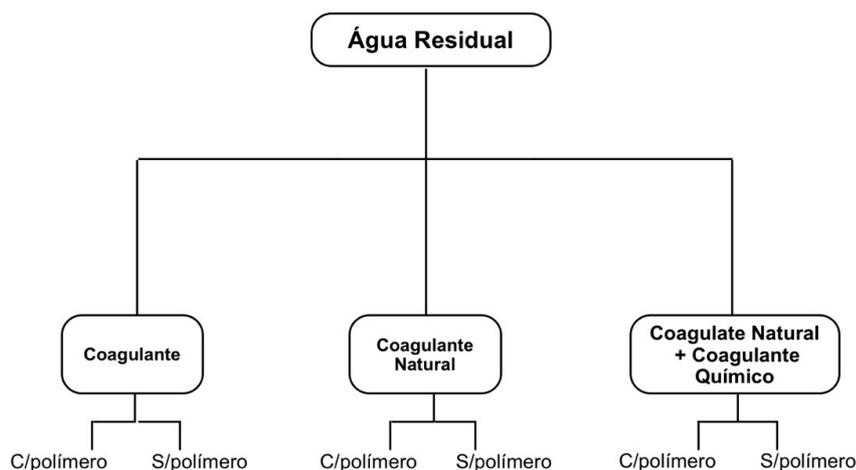


Figura 28 - Delineamento dos ensaios de tratabilidade da água residual gerada na unidade industrial

### Ensaio de Coagulação-Floculação

No esquema da Figura 29 apresenta-se a estrutura do delineamento experimental dos ensaios de coagulação-floculação, nos quais se avaliou a eficiência de um coagulante convencional, sulfato de alumínio em solução de 0,8%, de um biopolímero (Flox<sup>®</sup>-QTH da Grove Chemicals) e o efeito conjugado de ambos.



**Figura 29 - Delineamento dos ensaios de coagulação/floculação**

A seleção das condições operacionais, como o tempo e velocidade de agitação, e o tempo de sedimentação, teve em conta a bibliografia disponível relativa a estudos idênticos [15]. Assim, estabeleceu-se que as condições operacionais seriam:

- Agitação rápida, 300 rpm, durante 5 minutos;
- Agitação lenta, 10 rpm, durante 10 minutos;
- Tempo de sedimentação de 45 minutos.

Foram simuladas três opções nos ensaios de coagulação/floculação, uma delas em que apenas foi utilizado sulfato de alumínio, outra em que foi utilizado um coagulante natural, um biopolímero produzido a partir de acácia, e na terceira opção, a junção de sulfato de alumínio com o coagulante natural. Em todas estas opções foram feitos ensaios em que a floculação tinha duas modalidades, com e sem a utilização de Superfloc Série C-490 HMW um polímero comercializado pela Quimitécnica.

Foram efetuados um total de 13 ensaios de coagulação/floculação, tendo-se efetuado a caracterização físico-química do sobrenadante correspondente aos ensaios que, por observação visual, apresentavam melhor resultado.

Os ensaios foram conduzidos sempre com o mesmo procedimento, variando apenas as doses e os reagentes utilizados. Na fase inicial foi adicionado carbonato de sódio de modo a fornecer alcalinidade ao meio, para que após a adição do sulfato de alumínio o pH da mistura não diminuísse significativamente pela formação de ácido sulfúrico. Na fase de agitação rápida foi adicionado o sulfato de alumínio, biopolímero natural, ou a junção destes dois. Seguidamente, foi feita a medição do pH e corrigido até à neutralidade com Neutralac®. Após esta correção, deu-se início à agitação lenta onde se adicionou polímero. Em seguida, a mistura sedimentou durante 45 minutos. Após a sedimentação, avaliou-se o volume de lamas gerado e filtrou-se a mistura com recurso a um filtro de 3µm de modo a recuperar o sobrenadante e fazer a sua caracterização físico-química (pH, CE, CQO, FT e turbidez).

Para o ensaio com melhores resultados efetuou-se uma etapa adicional de filtração com carvão ativado, de modo a aumentar a eficiência do tratamento. Adicionou-se 200 mg de carvão ativado em pó a 100 mL de sobrenadante e agitou-se durante cerca de 30 minutos, seguidamente filtrou-se através de um filtro de 3 $\mu$ m.

### **Ensaio de Arejamento**

No ensaio de arejamento, colocou-se 2,5 L de amostra composta (amostra contendo todos os fluxos unitários de forma ponderada) num reator aeróbio e regulou-se o sistema de arejamento para funcionar de hora a hora (o caudal de ar foi de 5 mL/min), havendo assim durante o dia um período de 12 horas de arejamento. Este ensaio teve uma duração de 7 dias e no final, para avaliação do ensaio foram utilizados os seguintes parâmetros: pH, CE, FT e turbidez.

### **Ensaio de Fotodegradação**

O ensaio de fotodegradação consistiu na exposição solar prolongada, durante 1 mês, de dois fluxos selecionados. Para este ensaio foram escolhidos os fluxos de Pré-Lavagem e Lavagem 2. Desta maneira foi possível avaliar os efeitos da fotodegradação ao nível da pré-lavagem e das lavagens. A escolha da Lavagem 2 em detrimento da Lavagem 1 para o ensaio de fotodegradação teve que ver com o a quantidade de peróxido de hidrogénio utilizado durante esta lavagem ser superior. Desta maneira, visto o peróxido de hidrogénio ser um oxidante forte, os efeitos ao nível visual seriam mais evidentes. Após este período, a avaliação do ensaio de fotodegradação teve como base os seguintes critérios: avaliação visual, pH, CE, CQO e turbidez.

Seguindo a metodologia descrita, foi possível a realização de um diagnóstico rigoroso da situação de referência da empresa, tendo sido possível assim estabelecer e testar medidas de ação como ensaios de tratabilidade e medidas internas visando o uso eficiente da água.

## 4. Resultados

### 4.1 Caracterização da Unidade Industrial

A unidade industrial de produção de rolhas de cortiça natural em estudo, considerada uma PME, empregando 19 trabalhadores (dos quais 17 são operários) e funcionando 5 dias por semana, com um turno por dia (08h-17h). No ano de 2013 produziram-se 9 600 000 rolhas. No esquema da Figura 30, representa-se o balanço global da atividade em 2013.

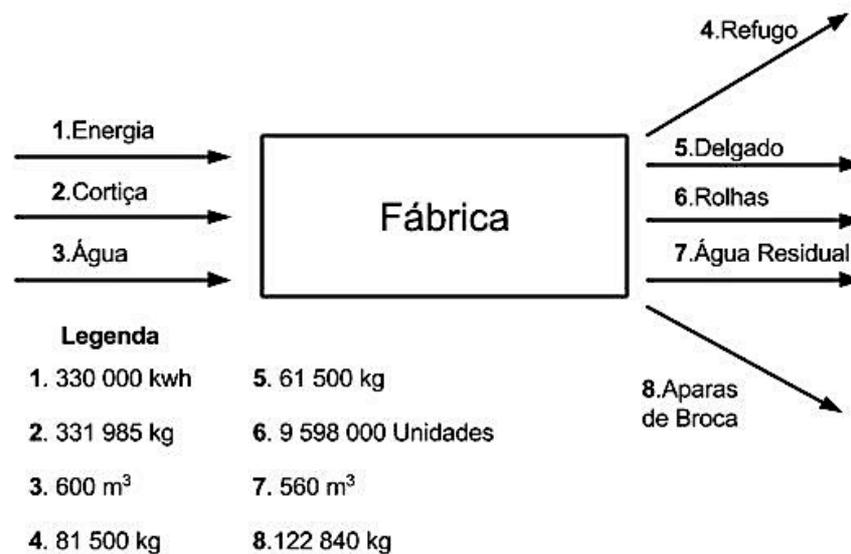


Figura 30 - Balanço anual global à atividade da unidade industrial. (Dados de 2013)

Todos os fluxos foram quantificados através dos registos disponibilizados pela empresa, excetuando os gastos de água, que foram estimados pois nem todos os sub-fluxos onde é utilizada água estavam devidamente quantificados.

É de salientar que os efluentes domésticos se encontram separados dos efluentes industriais e estima-se uma produção de efluente doméstico na ordem dos 198 m<sup>3</sup> anuais, contudo, o enfoque deste estudo foi o fluxo industrial .

A água utilizada durante o processo é obtida através de uma captação subterrânea que a empresa possui, devidamente licenciada e com boa qualidade para o uso industrial, de acordo com o Anexo 3 do CIPR (Anexo I).

Do balanço efetuado, foi possível estimar que anualmente na empresa em estudo se produzem aproximadamente 560 m<sup>3</sup> de água residual industrial. A gestão das águas residuais está a ser feita ao abrigo de um protocolo entre a empresa e os Serviços Municipalizados de Água e Saneamento. Acordo esse que permite à empresa descarregar as águas residuais produzidas, sem qualquer tipo de tratamento, em coletor municipal. Contudo, este acordo é temporário, tendo sido concedido à empresa um intervalo de tempo para implementar um pré-tratamento que possa garantir o cumprimento dos valores limite de admissão (VLA) em coletor.

## 4.2 Caracterização do Processo

De modo a identificar as diferentes origens de água residual, fez-se uma análise das várias etapas que constituem o diagrama de processo. No esquema da Figura 31, identificam-se as operações unitárias e assinalam-se aquelas onde se geram águas residuais.

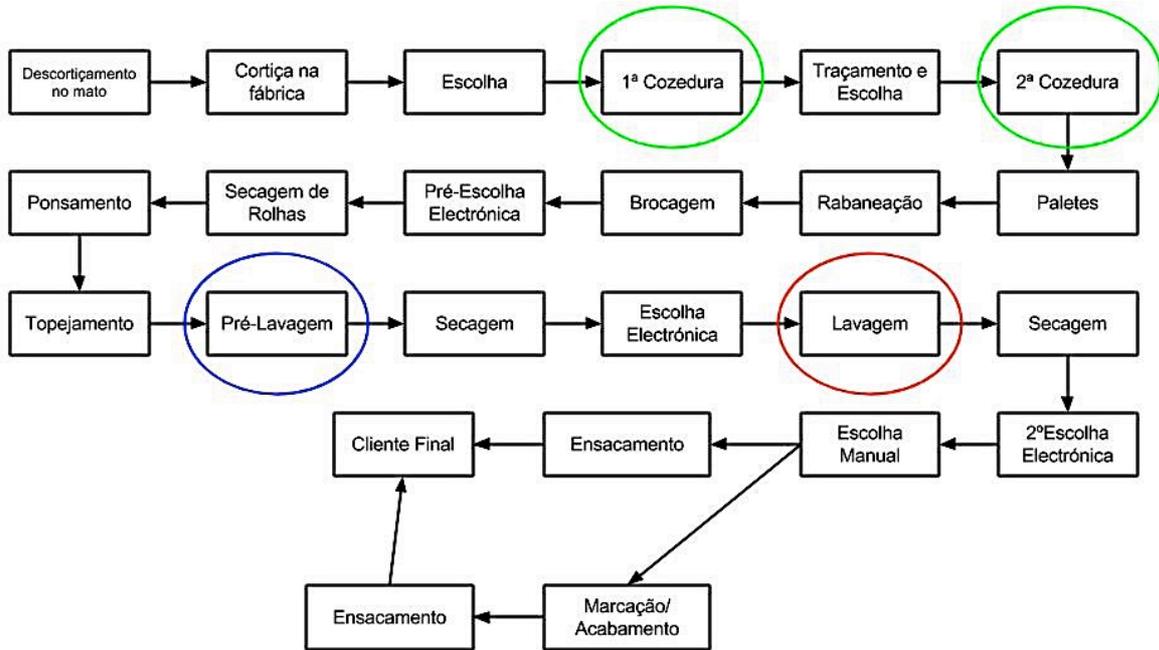


Figura 31 - Esquema de produção de rolhas de cortiça naturais na unidade industrial em estudo. As operações seleccionadas com círculos são as operações que conduzem à produção de fluxos de água residual

Ao observar o esquema acima apresentado, verifica-se que existem duas categorias distintas de fluxo de água residual: água residual de cozedura e água residual de lavagens. Tal como já foi explicado anteriormente, existem dois processos de cozedura a primeira e a segunda cozedura. Contudo, estas duas operações unitárias têm lugar no mesmo tanque de cozedura e podem coexistir, o que significa que a água residual gerada será sempre uma água que foi utilizada, quer para primeira cozedura, quer para segunda cozedura. A distinção feita entre Pré-Lavagem e Lavagem tem que ver essencialmente com o objetivo que cada uma tem.

Durante todo o processo de produção de rolhas de cortiça, foram identificados quatro tipos de água residual:

- Água residual de Cozedura;
- Água residual da Pré-Lavagem;
- Água residual da Lavagem 1;
- Água residual da Lavagem 2.

### 4.3 Quantificação de Fluxos de Águas Residuais

#### 4.3.1 Operação de Cozedura

No esquema representado na Figura 32, é possível perceber a quantificação do fluxo associado à operação de cozedura:

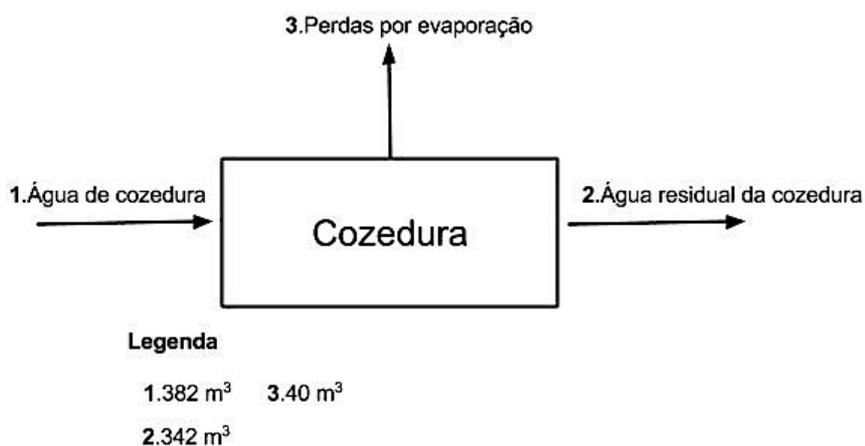


Figura 32 - Fluxograma de produção de água residual a partir da operação de cozedura

Dos fluxos identificados no esquema da Figura 32, o fluxo 1 é conhecido porque a empresa é obrigada a manter o registo do gasto de água na operação de cozedura de acordo com o CIPR.

As perdas por evaporação foram estimadas tendo em consideração a água gasta durante um processo de cozedura e o volume útil do tanque onde a cozedura é efetuada. Estima-se então, que dos 560 m<sup>3</sup> de água residual produzida anualmente, cerca de 61% esteja associado à etapa de cozedura de cortiça.

#### 4.3.2 Operações de Lavagem

O balanço referente às operações de lavagem apenas contem o fluxo associado à água residual produzida porque a empresa em estudo não permitiu que fossem divulgados os dados referentes às quantidades dos reagentes utilizados nas lavagens.

No sentido de quantificar os volumes associados às lavagens de rolhas procedeu-se à instalação de um contador conseguindo-se assim estabelecer o respetivo contributo para a produção global de água residual.

##### **Operação de Pré-Lavagem**

Abaixo representado na Figura 33, pode ser observado o fluxograma correspondente à etapa de Pré-Lavagem:

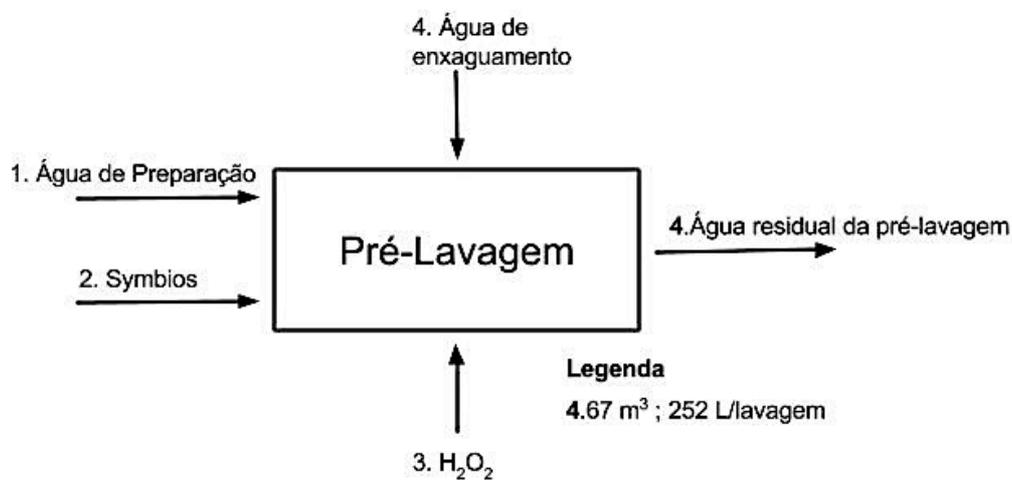


Figura 33 - Fluxograma da produção de água residual na operação de Pré-Lavagem.

Uma operação de Pré-Lavagem tem uma duração aproximada de 30 minutos e gera em média 252 litros de água residual. Todas as rolhas produzidas na unidade industrial são sujeitas a esta operação.

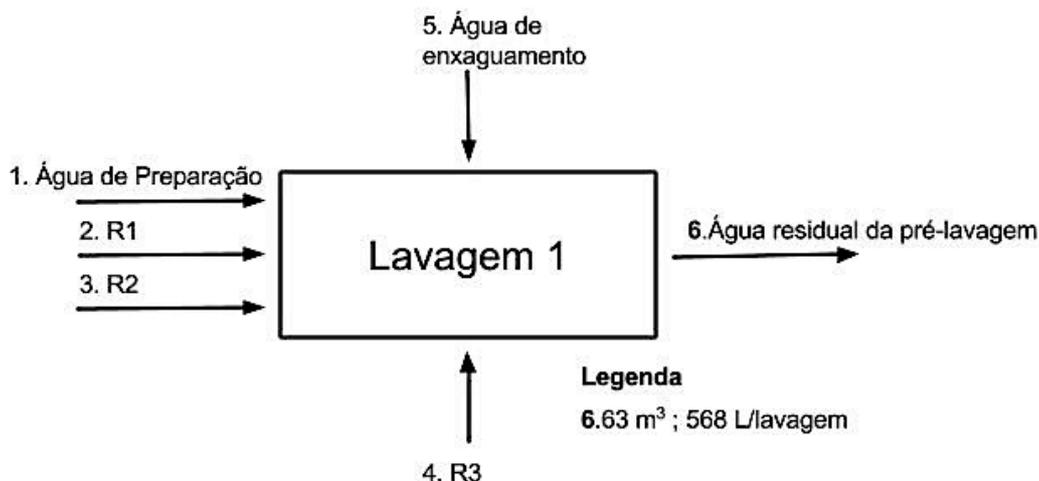
Os reagentes utilizados nesta etapa são:

- *Symbios* – um preparado de sais inorgânicos desenvolvido pelo CTCOR, cuja descrição da composição está ao abrigo da confidencialidade de propriedade intelectual;

- Peróxido de Hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### **Operação de Lavagem 1**

No fluxograma da Figura 34, está representado o balanço referente à operação de Lavagem 1.



**Figura 34 - Fluxograma da produção de água residual da operação de Lavagem 1.**

A operação de Lavagem 1 gera cerca de 568 litros de água residual e tem uma duração de aproximadamente 1 hora e 10 minutos. Consoante as exigências do cliente as rolhas poderão sofrer este tipo de lavagem (Lavagem 1) ou então, a Lavagem 2.

Os reagentes utilizados durante esta operação são os seguintes:

- R1 – este reagente é um oxidante com constituição à base de Peróxido de Hidrogénio. Tem como objetivo garantir a oxidação/desinfecção de rolhas de cortiça;
- R2 – este produto é um catalisador formulado a partir de soda cáustica e é utilizado na oxidação/desinfecção de rolhas de cortiça;
- R3 – este reagente é um neutralizante formulado a partir de um ácido orgânico e é utilizado na oxidação/desinfecção de rolhas de cortiça.

## Operação de Lavagem 2

A Figura 35 ilustra o fluxograma correspondente à operação de Lavagem 2.

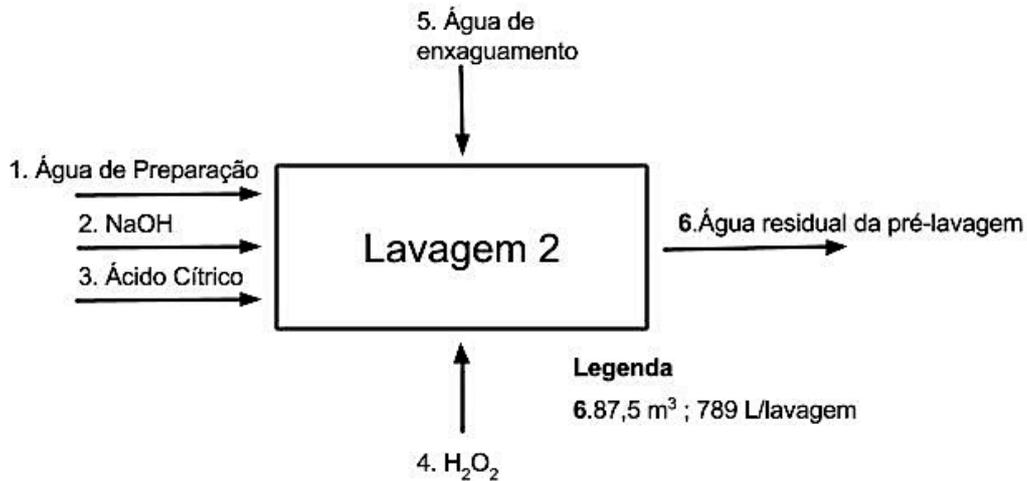


Figura 35 - Fluxograma da produção de água residual da operação de Lavagem 2.

A operação de Lavagem 2 produz aproximadamente 789 litros de água residual e tem uma duração de cerca de 1 hora e 30 minutos.

Os reagentes utilizados neste tipo de lavagem são:

- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Peróxido de Hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);
- Ácido Cítrico.

No esquema da Figura 36 apresenta-se em resumo as origens de água residual e respetivos fluxos, bem como o volume global de água residual gerada num ano de laboração (2013).

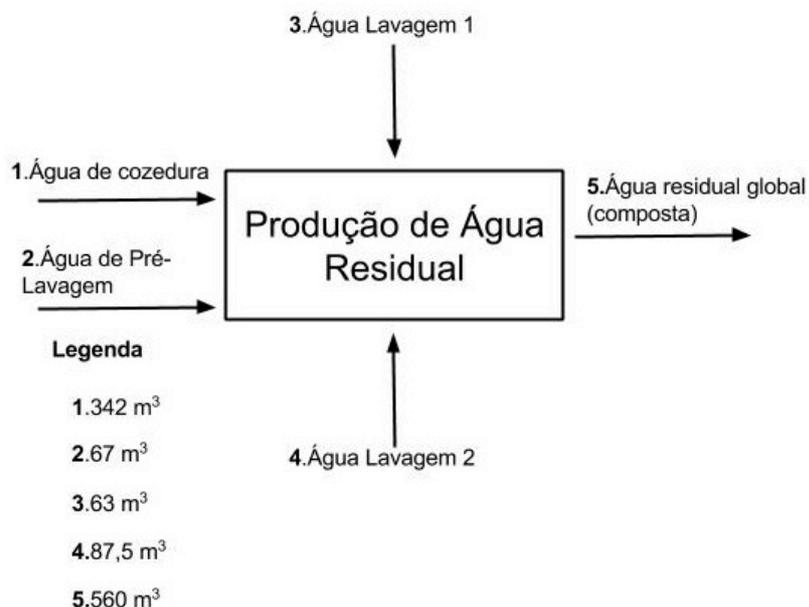


Figura 36 - Esquema dos fluxos responsáveis pela produção de águas residuais (Dados de 2013). 38

**Tabela 4 - Ponderação dos volumes de água residual gerada no total produzido**

Operação	Produção de Água Residual (m <sup>3</sup> )	% do Total de Água Residual Produzida
Cozedura	342	61
Pré-Lavagem	67	12
Lavagem 1	63	11
Lavagem 2	87,5	16
<b>TOTAL</b>	<b>560</b>	<b>100</b>

Na Tabela 4 apresenta-se o contributo de cada operação unitária, expresso em percentagem, para a produção global de água residual,

#### 4. 4 Caracterização Físico-Química

Na Tabela 5 apresenta-se a caracterização físico-química das águas residuais produzidas e compara-se com os Valores Limites de Admissão em coletor municipal.

**Tabela 5 - Caracterização físico-química dos diversos fluxos de água residual produzida na unidade industrial (n = 4)**

	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Fenóis Totais (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/L)	Sólidos Totais (mg/L)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
<b>Cozedura</b>	4,8 – 5,1	2,2 – 2,5	3600 - 6100	1000-1200	400-550	4300-6300	150-400
<b>Pré-Lavagem</b>	7 - 9	6 - 9	3000-5600	n.d	23 - 165	6300 - 9700	1200-1650
<b>Lavagem 1</b>	10 – 11,5	5,5 – 9,8	4000-10500	n.d	21 - 29	6000-11400	700 - 1300
<b>Lavagem 2</b>	4,9 – 6,8	6,9 – 8,9	6600 - 12000	n.d	12 - 70	10000-11000	770-1100
<b>VLA</b>	<b>5 &lt; pH &lt; 9</b>	<b>3</b>	<b>1000</b>	<b>500</b>	<b>40</b>	<b>n.d</b>	<b>1000</b>

Após analisar a Tabela 5 é possível concluir que na grande maioria, os VLA ao coletor municipal para os parâmetros chave são ultrapassados.

Ao analisar os resultados referentes à caracterização da água residual proveniente da etapa de cozedura (Figura 37), é notório que os parâmetros que se encontram mais distantes do VLA são o CQO, o CBO<sub>5</sub> e os FT. Os resultados obtidos a nível de CBO<sub>5</sub> estão de acordo com os da bibliografia consultada (490 mg O<sub>2</sub>/L [11]) A razão de biodegradabilidade calculada (CBO<sub>5</sub>/CQO) varia entre 0,2-0,33, valores típicos para este tipo de água residual (0,2 [11]). Também os valores de fenóis totais na água de cozedura são semelhantes aos da bibliografia (660-780 mg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH/L).

A grande variabilidade dos parâmetros chave pode ser justificada com base na carga processada durante o processo de cozedura, isto é:

- Devido à quantidade de fardos cozidos durante a etapa de cozedura;
- Quantidade de fardos de primeira ou segunda cozedura.

Os valores mais elevados dos parâmetros chave determinados correspondem a águas residuais produzidas pela cozedura de um maior número de fardos. Também a quantidade de fardos associada à primeira ou segunda cozedura tem uma importância fulcral, isto porque é na primeira vez que a cortiça entra em contacto com água (primeira cozedura) que a quantidade de substâncias hidrossolúveis libertadas é maior. É então possível afirmar que se estivermos perante uma água residual gerada a partir de, maioritariamente, cozedura de fardos de segunda cozedura, os valores associados aos parâmetros chave serão inferiores ao que seriam se a etapa predominante fosse a primeira cozedura.

Deste modo, se houver conhecimento da matéria-prima que foi processada nesta etapa, nomeadamente número total de fardos cozidos e número de fardos cozidos de primeira e de segunda cozedura, é possível prever a qualidade da água residual produzida no processo de cozedura.



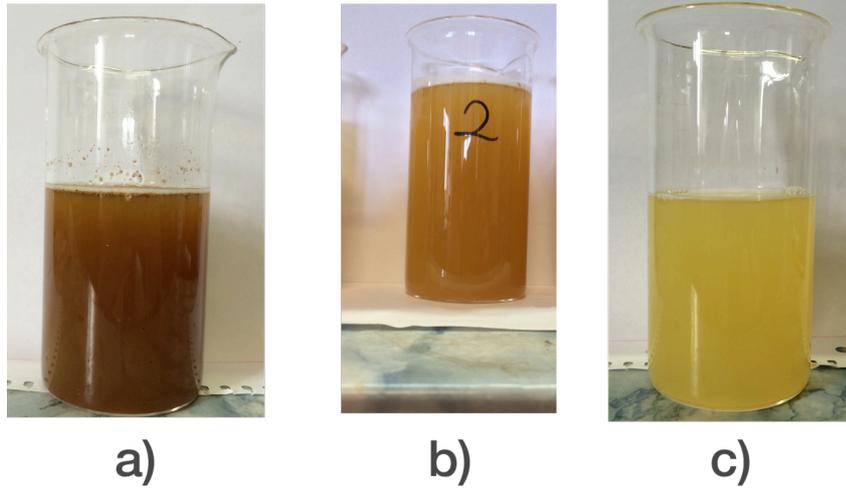
**Figura 37 - Água residual do processo de cozedura**

No que se refere às águas residuais da etapa de lavagem (Figura 38), a grande variabilidade dos parâmetros chave pode ser explicada tendo por base os seguintes aspetos:

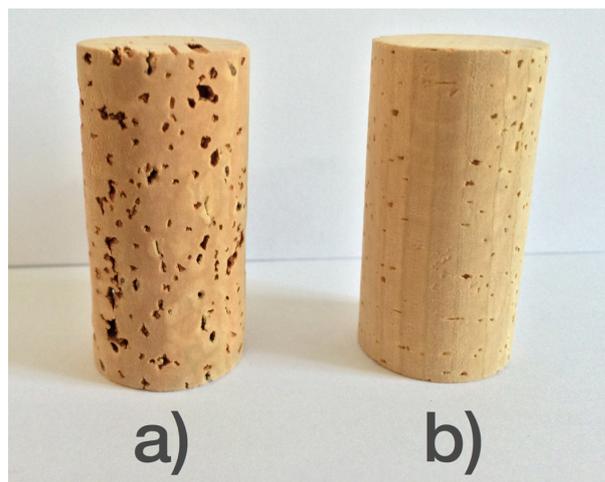
- **A qualidade das rolhas a serem lavadas** – rolhas qualidade inferior serão rolhas com mais e maiores defeitos críticos: maior porosidade e mais fendas (Figura 39), sendo de prever a libertação de mais substâncias para a água de enxaguamento, conduzindo a valores de CQO, FT, ST e SST mais elevados.

- **A quantidade de rolhas a serem lavadas** – a etapa de pré-lavagem é uma etapa comum a todas as rodas fabricadas na unidade industrial, contudo, as etapas de Lavagem 1 e de Lavagem 2 não o são, sendo escolhido o tipo de lavagem com base nas especificações solicitadas pelos clientes. No geral, uma rolha que seja submetida à Lavagem 1 não sofrerá a operação de Lavagem 2 como tal, é de prever que será mais fácil ter os tambores de lavagem completamente cheios ao nível da pré-lavagem do que nas etapas de lavagem. Tal fato pode explicar a menor variabilidade dos resultados obtidos para a água residual da etapa de pré-lavagem. As maiores oscilações verificaram-se nas lavagens 1 e 2, correspondendo valores mais baixos a lavagens de um menor número de rolhas e vice-versa;
- **O tempo de exposição das rolhas à lavagem** – nem todas as lavagens têm a mesma duração, a pré-lavagem tem uma duração aproximada de 30 minutos pois o objetivo é apenas de limpar a superfície da rolha das impurezas mais grosseiras. Por oposição, as Lavagens 1 e 2) têm como objetivo uma desinfecção e oxidação da rolha, extraíndo mais compostos da rolha, gerando uma água residual mais carregada. A Lavagem 1 tem uma duração aproximada de 1 hora e 10 minutos enquanto a Lavagem 2 tem uma duração de cerca de 1 hora e 30 minutos, sendo de esperar que quanto maior for o tempo de exposição das rolhas à lavagem, maiores serão os valores dos parâmetros físico-químicos;
- **Historial das rolhas** – o historial das rolhas a lavar tem também importância nas características da água residual produzida. Por exemplo, se um lote de rolhas for sujeito a retificação para rebaixamento estas rolhas serão novamente pré-lavadas, contudo, como já haviam sido sujeitas a Lavagem 1 ou 2, a água residual gerada terá uma carga orgânica menor.

Pelo acompanhamento do processo produtivo e amostragem e caracterização físico-química dos vários fluxos de água residual de lavagem, conseguiu-se perceber a dinâmica associada à produção de águas residuais nestas operações. Assim, é possível prever para cada operação unitária de lavagem o intervalo de valores dos parâmetros chave. Contudo, para que a previsão seja o mais acertada possível é necessário conhecer muito bem todo o historial associado a determinado lote de rolhas, desde a entrada da cortiça em bruto na fábrica até à produção da rolha enquanto unidade. Quanto maior for esta coleção de informação, com mais precisão se poderá prever as características das águas residuais geradas através dos processos de lavagem na unidade industrial.



**Figura 38 - Amostras das águas residuais geradas no processo de lavagem: a) Pré-Lavagem; b) Lavagem 1; c) Lavagem 2.**



**Figura 39 - Diferentes qualidades de rolhas: a) Qualidade mais fraca; b) Qualidade melhor. É notória a diferença ao nível da porosidade e defeitos críticos visíveis (fendas).**

#### 4.5 Água residual composta

Por água residual composta entende-se a junção dos diferentes fluxos de água residual anteriormente quantificados e caracterizados.

Tendo em conta a quantificação dos diferentes fluxos de água residual gerada efetuada durante 13 semanas foi possível estabelecer as proporções de cada um dos fluxos parciais e preparar em laboratório uma amostra de água residual representativa de uma semana de produção. A amostra composta foi preparada de acordo com as seguintes proporções:

- 66% de água residual proveniente da operação de cozedura;
- 33% de água residual proveniente das operações de lavagem, distribuídas da seguinte forma:
  - 7% de água residual produzida na Pré-Lavagem;
  - 7% de água residual produzida na Lavagem 1;
  - 19% de água residual produzida na Lavagem 2.

Do exposto, verifica-se que foi possível validar a estimativa realizada para o ano de 2013, que apontava para que 62% da totalidade da água residual produzida era referente à operação de cozedura e 38% era das operações de lavagens. Assim, parece poder concluir-se que esta é a situação mais comum no que se refere à produção de águas residuais na unidade industrial em estudo.

Na Tabela 6 apresentam-se as características físico-químicas das amostras recolhidas durante o quarto período de amostragem e da amostra composta preparada (Figura 40).

**Tabela 6 - Caracterização físico-química dos diversos fluxos de água residual produzida na unidade industrial na quarta amostragem e amostra composta.**

	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Fenóis Totais (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/L)	Sólidos Totais (mg/L)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
<b>Cozedura</b>	5	2,4	6000	1120	525	6100	380
<b>Pré-Lavagem</b>	7,3	6	5500	n.d	160	7120	1390
<b>Lavagem 1</b>	11,3	9,7	4100	n.d	22	9870	800
<b>Lavagem 2</b>	5,3	6,9	9200	n.d	69	10910	900
<b>Amostra Composta</b>	6,3	3,8	6650	n.d	338	7170	530
<b>VLA</b>	<b>5 &lt; pH &lt; 9</b>	<b>3</b>	<b>1000</b>	<b>500</b>	<b>40</b>	<b>n.d</b>	<b>1000</b>

Ao analisar a tabela 6, é possível observar que existem parâmetros que excedem o VLA, nomeadamente a CE, CQO e FT. Contudo, é possível verificar que a amostra composta tem um teor de SST, FT e CQO inferior aos valores conhecidos para as lavagens.



**Figura 40 - Aspeto visual da amostra composta.**

## 4.6 Fase de Ação

### 4.6.1 Medidas Internas

Após o diagnóstico e análise do processo produtivo na indústria em estudo, acredita-se que é possível melhorar no que se refere ao uso eficiente da água. Propõe-se assim, que as operações de lavagem de rolhas, especificamente, as operações de Lavagem 1 e 2, sejam efetuadas apenas quando for possível ter o tambor cheio. Deste modo, reduz-se o gasto de água associado a estas duas operações e conseqüentemente o caudal de efluente gerado. Outra medida a propor tem que ver com a realização de registos cuidados das operações a que a matéria-prima é sujeita ao longo do processo. Ou seja, registar todo o historial do produto, desde a prancha de cortiça que chega às instalações até ao produto acabado, pois essa informação poderá ser fulcral no sentido de conseguir prever a qualidade de determinado fluxo e assim poderem ser tomadas medidas que possam ser eficazes para a melhoria da qualidade do efluente gerado.

### 4.6.2 Ensaios de Tratabilidade

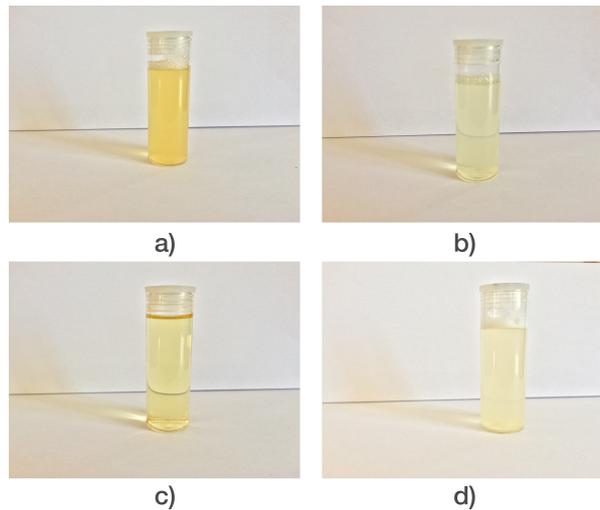
#### 4.6.2.1 Ensaio Coagulação/Floculação

Os ensaios realizados foram efetuados de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3. Com base na observação visual selecionaram-se os quatro melhores ensaios, para os quais se procedeu à caracterização físico-química dos sobrenadantes obtidos, de modo a avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros chave.

**Tabela 7 - Tabela correspondente às doses utilizadas de cada reagente para cada ensaio. As imagens correspondentes a cada ensaio encontram-se na Figura 41.**

Ensaio	Carbonato de Sódio (mg Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /L)	Sulfato de Alumínio (mg Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /L)	Biopolímero (mg/L)	Neutralac (mL/L)	Polímero (mg/L)
8 (a)	2000	160	-	25	3,3
9 (b)	2000	160	500	50	3,3
10 (c)	-	-	500	-	3,3
13 (d)	2000	320	584	25	3,3
<b>Fase</b>	<b>Inicial</b>	<b>Agitação rápida</b>		<b>Intermédia</b>	<b>Agitação Lenta</b>

Na Figura 41 é possível observar o aspeto do sobrenadante obtido nos ensaios acima referidos.



**Figura 41 - Aspeto do sobrenadante obtido nos quatro ensaios selecionados**

Os resultados da caracterização físico-química dos sobrenadantes estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Tabela correspondente à caracterização físico-química dos sobrenadantes**

	Parâmetros							
	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	%Remoção CQO	Turbidez (NTU)	%Remoção Turbidez	Fenóis Totais (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	%Remoção Fenóis
8	5	4,8	2975	55	131	53	79	77
9	8,3	9,3	2108	68	84	70	39	88
10	5,1	5,9	4015	40	4	<b>99</b>	141	58
13	4,2	15,7	1740	<b>74</b>	76	73	29	<b>91</b>
<b>Amostra Composta não tratada</b>	<b>6,3</b>	<b>3,8</b>	<b>6650</b>	-	<b>278</b>	-	<b>338</b>	-

Da análise da Tabela 8 é possível tirar as seguintes conclusões:

- Na generalidade o pH apresenta um valor baixo, o que poderá ser corrigido pela redução da dose de sulfato de alumínio ou subindo o valor definido para o ajuste de pH antes da adição do polímero, o que poderá ter efeito positivo na formação de flocos aumentando as eficiências de remoção;
- Os valores elevados de CE, nomeadamente no ensaio 13, possivelmente devem-se a uma dose excessiva de coagulante;
- Os ensaios 9 e 13, onde houve uma mistura de sulfato de alumínio e biopolímero são os que apresentam as maiores eficiências de remoção a nível de CQO e de FT. Também mostram uma maior eficiência de remoção de turbidez quando comparado com o ensaio 8, onde houve apenas uso de sulfato de alumínio;

- No que se refere à turbidez, a maior eficiência de remoção foi no ensaio 10, onde foi apenas utilizado biopolímero, contudo, as eficiências de remoção ao nível de CQO e FT são baixas. Apesar desse fato, este ensaio teve a vantagem de não conduzir a alterações relevantes do pH e da CE do meio, pelo que poderá ser interessante testar novas dosagens no sentido de otimizar as eficiências;
- É possível afirmar que parece existir uma melhoria assinalável nas eficiências de remoção quando o sulfato de alumínio e o biopolímero atuam em conjunto.

Face ao desempenho do ensaio 13, onde houve uma redução bastante relevante dos parâmetros chave seleccionados, decidiu avaliar-se se o uso de carvão ativado contribuiria para clarificar o sobrenadante, melhorando a eficiência do processo.

Na Figura 42 apresenta-se o aspeto da amostra composta antes de ser tratada (a), do sobrenadante do ensaio de coagulação/floculação 13 (b) e do sobrenadante após contato com o carvão ativado (c).



**Figura 42 – Resultados visuais do tratamento. Aspeto da amostra composta antes de ser tratada (a), do sobrenadante do ensaio de coagulação/floculação 13 (b) e do sobrenadante após contato com o carvão ativado (c).**

Na Tabela 9 é possível comparar as características da amostra composta e do sobrenadante do ensaio 13 antes e após a clarificação com carvão ativado.

**Tabela 9 - Comparação dos parâmetros entre a amostra composta não tratada e amostra composta tratada (sobrenadante e sobrenadante clarificado)**

	Ensaio	Parâmetros				
		pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)	CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Turbidez (NTU)	Fenóis Totais (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/L)
Amostra Composta Tratada	Sobrenadante	4,2	15,7	1740	76	29
	Sobrenadante clarificado	4,2	15,5	900	20	26
Amostra Composta não tratada		6,3	3,8	6650	278	338

Ao analisar os resultados obtidos, é notório que a utilização de carvão ativado contribuiu para a melhoria da qualidade do efluente tratado, conduzindo, por exemplo, à redução da concentração de CQO em aproximadamente 50% cumprindo-se o VLA para descarga em coletor municipal. Também se verifica uma diminuição de 74% da turbidez. A nível de remoção de fenóis, não existe uma grande diferença entre a etapa de coagulação/floculação, que já tinha permitido reduzir a concentração de fenóis para valores abaixo do VLA, e a etapa de clarificação com carvão ativado, alcançando assim uma redução de 92% no total do ensaio.

Contudo, há que referir que os parâmetros pH e CE ainda estão acima do VLA. Este fato está possivelmente associado à dosagem de sulfato de alumínio na etapa de coagulação/floculação, sendo que será conveniente realizar novos ensaios de afinamento usando concentrações de sulfato de alumínio abaixo dos 160 mg/L.

Deste modo, os ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio coadjuvado pelo biopolímero, seguido de afinamento do sobrenadante recorrendo a carvão ativado, mostraram-se promissores para o tratamento da água residual composta que resulta da atividade da unidade industrial em estudo. Contudo, é de salientar que um processo deste tipo será gerador de lamas, o que implicará a gestão de um novo resíduo. Estas lamas, atendendo ao tratamento com sais de alumínio, serão lamas com valores elevados de alumínio, pelo que o seu destino final deverá ser um centro integrado de recuperação, valorização e eliminação de resíduos perigosos (CIRVER) ou usos em que se garanta que há imobilização do alumínio. Antes de ser possível definir o lay-out do tratamento a

implementar à escala real e respetivas condições operacionais será necessário realizar ensaios complementares para afinamento das dosagens de reagentes.

#### 4.6.3 Ensaio de Arejamento

Na Tabela 10 apresenta-se a caracterização físico-química da amostra composta antes e após o período de arejamento.

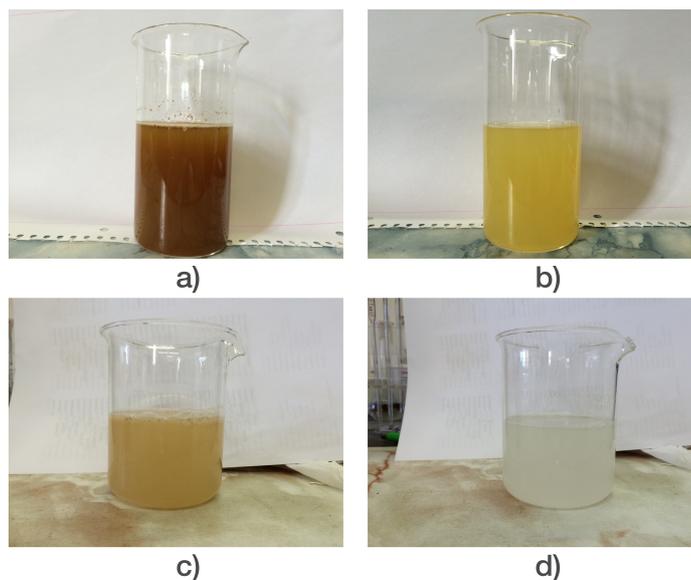
**Tabela 10 - Caracterização físico-química da amostra composta antes (T<sub>0</sub>) e após o ensaio de arejamento (T<sub>7</sub>).**

Parâmetro	Amostra Composta T <sub>0</sub>	Amostra Composta T <sub>7</sub>
pH	6,3	6,4
Condutividade Elétrica (mS/cm)	3,8	4,3
Turbidez (NTU)	278	235
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	6650	4900
Fenóis Totais (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/L)	330	313

Como é possível observar, o arejamento da amostra permitiu reduzir o CQO em 26%. A presença de peróxido de hidrogénio (reagente oxidante usado nas operações de lavagem) na água residual pode complementar a oxidação pelo ar introduzido durante o arejamento.

#### 4.6.4 Ensaio de Fotodegradação

Após um mês de exposição das amostras de água residual das operações de lavagem à radiação solar, foi possível observar diferenças evidentes, nomeadamente a nível da cor e do teor de sólidos em suspensão (Figura 43).



**Figura 43 – Ensaio de fotodegradação. Comparação entre as amostras no início do ensaio (T<sub>0</sub>) e no final do ensaio (T<sub>1</sub>). a) Pré-Lavagem T<sub>0</sub> ; b) Lavagem 2 T<sub>0</sub> ; c) Pré-Lavagem T<sub>1</sub>; d) Lavagem 2 T<sub>1</sub>**

Na Figura 43 é possível notar que a diferença de aspeto da amostra entre o início e o final do ensaio é mais notória para a Lavagem 2. Tal fato pode ser explicado pela diferença do teor de peróxido de hidrogénio já que, segundo informação fornecida pela empresa, a água residual da pré-lavagem tem um teor de peróxido de hidrogénio, muito inferior ao da água residual da Lavagem 2.

Uma vez que, visualmente se verificou haver um teor de sólidos suspensos totais elevado analisaram-se os parâmetros chave estabelecidos para avaliação da remoção na amostra e no sobrenadante após centrifugação de 15 minutos a 4000 rpm (Tabela 11).

**Tabela 11 – Caracterização físico-química da amostra de Pré-Lavagem e Lavagem 2 no início (T<sub>0</sub>) e após o ensaio de fotodegradação (T<sub>1</sub>).**

		Pré-Lavagem		Lavagem 2	
		T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
pH		9	7,6	6,7	7,2
Condutividade Elétrica (mS/cm)		9,7	7,6	8,8	9,27
Turbidez (NTU)	Bruto	1330	1888	625	406
	Sobrenadante	-	234	-	138
CQO (mg O <sub>2</sub> /L)	Bruto	5500	1800	12000	5300
	Sobrenadante	-	1215	-	4250

Analisando os resultados da Tabela 11 é notório que houve variações relevantes nos parâmetros analisados. A turbidez da amostra da pré-lavagem aumentou 42% com os 30 dias de exposição solar. Tal fato estará associado ao aumento de sólidos em suspensão verificado visualmente. Para a Lavagem 2, os sólidos que se formaram após a exposição solar eram facilmente sedimentáveis, ao contrário dos presentes na amostra de pré-lavagem, pelo que foi possível a redução de 36% na turbidez. O CQO também refletiu o efeito da exposição solar, verificando-se uma remoção de 67% para o efluente da pré-lavagem e de 56% para a Lavagem 2.

No que se refere ao efeito da centrifugação, verificou-se a remoção de 66% e 88% da turbidez, respetivamente para a Lavagem 2 e pré-lavagem. O CQO apresentou a mesma tendência, removendo-se 20% para a Lavagem 2 e 32% para a pré-lavagem.

Deste modo, o ensaio realizado permitiu verificar que a radiação solar potencia a oxidação devido à presença de peróxido de hidrogénio nas amostras, e a matéria orgânica oxidada tende a precipitar. A realização de uma etapa de centrifugação permite separar os sólidos suspensos formados e consequentemente, remover parte da carga orgânica das amostras.

## 5. Conclusões

Com a conclusão deste estudo, e tendo em conta os resultados obtidos pode afirmar-se que os objetivos propostos foram cumpridos. Primeiramente, a identificação dos fluxos de água residual, bem como a sua quantificação e caracterização, foi realizada com sucesso e foi possível perceber a variabilidade dos mesmos. Este diagnóstico é fundamental para a promoção do uso eficiente da água, bem como para a construção de futuros cenários de gestão e tratamento das águas residuais geradas.

Numa segunda fase, foi possível realizar ensaios exploratórios que permitiram delinear potenciais soluções de tratamento que, após a realização de ensaios complementares, poderão no futuro ser implementadas à escala real, permitindo à empresa em estudo cumprir os requisitos legais e tornar-se mais eco-eficiente.

No que se refere às soluções de tratamento estudadas podem-se sistematizar os seguintes comentários:

- Os ensaios de fotodegradação mostraram-se eficientes na remoção dos níveis de CQO. Contudo, existe um entrave grande a esta solução. O espaço necessário para que as águas provenientes da lavagem necessitariam para que os seus níveis baixassem seria enorme, visto ser estimado que, semanalmente sejam produzidos aproximadamente 4 m<sup>3</sup> de água residual proveniente das lavagens. Seria então uma alternativa insustentável do ponto de vista económico, pois as instalações para tal teriam que ter dimensões bastante grandes, atendendo ao tempo de retenção necessário para que os níveis dos parâmetros baixassem, e também seria insustentável do ponto de vista temporal, pois seria uma solução que necessitaria sempre de elevados períodos de tempo;
- Os ensaios de coagulação/floculação mostraram que a junção entre o biopolímero de acácia e sulfato de alumínio tem um efeito sinérgico conduzindo a resultados bastante promissores no tratamento deste tipo de efluente. Será conveniente proceder à realização de ensaios complementares no sentido de afinar as doses a utilizar de modo a otimizar as eficiências e minimizar os custos associados aos reagentes;
- A lama resultante do tratamento de coagulação/floculação constitui um resíduo contendo alumínio, pelo que será conveniente efetuar a caracterização das lamas geradas de modo a definir o destino mais adequado para as mesmas;
- O ensaio de arejamento foi um ensaio exploratório que mostrou ter alguma potencialidade. Contudo, seria um ensaio que deveria ter sido levado a cabo durante um maior período de tempo e com uma monitorização mais regular e mais exigente

ao nível dos parâmetros analisados de modo a poder obter conclusões mais claras. Contudo, para estudos posteriores poderá ser fonte de resultados interessantes.

## Referências Bibliográficas

- [1] Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas., Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural., Direcção-Geral de Desenvolvimento Rural. (2000) The cork oak and cork, universal heritage, a legacy to be protected, 94p
- [2] Gil, L. (2005) Cortiça: da produção à aplicação., 143p. Câmara Municipal do Seixal
- [3] Fortes, M., Rosa, M., Pereira, H. (2006) A cortiça., 2ª edição., 259p. IST Press
- [4] Gil, L. (2000) História da cortiça., 79p. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça
- [5] APCOR. (2014) Cortiça 2014., 59p. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça
- [6] Bicho, M. (2003) A rolha de cortiça, da floresta à utilização., 198p. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça
- [7] Fernandes, A., Sousa, A., Mateus, N., Cabral, M., de Freitas, V. (2011) Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. By HPLC-DAD/ESI-MS. *Food Chemistry*, 125,1398-1405.
- [8] Pereira, H. (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22, 211 – 218
- [9] Pereira, H. (2007) Cork: Biology, Production and Uses. 1st edition., 160p. Elsevier- Amsterdam
- [10] Natividade, J. (1950) Subericultura., 2ª edição., 387p. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação, Direcção Geral das Florestas - Lisboa
- [11] Celiege - Confédération Européenne du Liège. (2014) Código Internacional das Práticas Rolheiras – Versão 6.06., 87p
- [12] Dias-Machado, M., Madeira, L., Nogales, B., Nunes, O., Manaia, C. (2006) Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere*, 64, 455-461

- [13] Vilar, V., Maldonado, M., Oller, I., Malato, S., Boaventura, R. (2009) Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research*, 43, 4050 - 4062
- [14] Guedes, A., Madeira, L., Boaventura, R., Costa, C. (2003) Fenton Oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis. *Water Research*, 37, 3061 – 3069
- [15] Domínguez, R., González, T., García, H., Lavado, F., Heredia, J. (2007) Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 15 – 21
- [16] Benítez, F., Acero, J., Leal, A. (2008) Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination*, 229, 156 – 169
- [17] 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
- [18] Teixeira, A., Santos, J., Crespo, J. (2009) Sustainable membrane-based process for valorisation of cork boiling wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 66, 35 – 44
- [19] Benítez, F., Acero, J., Leal, A. (2006) Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 50, 354 – 364
- [20] De Torres-Socias, E., Fernández-Calderero, I., Oller, I., Trinidad-Lozano, M., Yuste, F., Malato, S. (2013) Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Toxicity and biodegradability assessment. *Chemical Engineering Journal*, 234, 232 – 239
- [21] Metcalf & Eddy., Aecom. (2014) Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. 5th edition., (Volume 1) 1058p. McGraw-Hill International Edition
- [22] Duarte, E., Fragoso, R. (2012) Manual de apoio à unidade curricular tecnologias de tratamento de águas e águas residuais., 115p
- [23] Clesceri, L., Greenber, A., Eaton, A. (1998) Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th edition., APHA

[24] Slinkard, K., Singleton, L. (1977) Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 49 – 55

## Anexos

### Anexo III do Código Internacional das Práticas Rolheiras

PARÂMETRO	UNIDADES	VP <sup>(1)</sup>
pH <sup>(2)</sup>	Unidades de pH	$5,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
Odor (a 25°C)	Factor de diluição	3
Turbidez	UNT	4
Oxidabilidade	mg/l O <sub>2</sub>	5,0
Cloro residual disponível	mg/l Cl <sub>2</sub>	0,1
Ferro	mg/l	200
Manganêsio	mg/l	50
Pesticida organoclorado (individual)	mg/l	0,10
Pesticida organoclorado (total)	mg/l	0,50
2,4,6 – Tricloroanisol	ng/l	2
2,4,6 – Triclorofenol	mg/l	0,10
2,3,4,6 - Tetraclorofenol	mg/l	0,10
Pentaclorofenol	mg/l	0,10

<b>Lista Pesticidas – Água para CIPR</b> <b>(Pesticidas a controlar nas águas utilizadas durante o processo utilizado)</b>
<b>Enquadramento legal: Directiva 98/83/CE + Mix Pesticidas Organoclorados</b>

	Designação	Especificação	cozedura	Lavação
Pesticidas	1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	<0,10 µg/L	x	x
	1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	<0,10 µg/L	x	x
	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	<0,10 µg/L	x	x
	Aldrina	<0,10 µg/L	x	x
	α - endosulfan	<0,10 µg/L	x	x
	β - endosulfan	<0,10 µg/L	x	x
	a - Hexaclorociclo-hexano (a-HCH)	<0,10 µg/L	x	x
	b - Hexaclorociclo-hexano (b-HCH)	<0,10 µg/L	x	x
	d - Hexaclorociclo-hexano (d-HCH)	<0,10 µg/L	x	x
	γ - Hexaclorociclo-hexano (γ-HCH)	<0,10 µg/L	x	x
	Dieldrina	<0,10 µg/L	x	x
	Endrina	<0,10 µg/L	x	x
	Hexacloroetano	<0,10 µg/L	x	x
	Heptacloro	<0,10 µg/L	x	x
	cis-Heptacloro epóxido	<0,10 µg/L	x	x
	trans-Heptacloro epóxido	<0,10 µg/L	x	x
	Hexaclorobenzeno (HCB)	<0,10 µg/L	x	x
	Hexaclorobutadina (HCBd)	<0,10 µg/L	x	x
	Isodrina	<0,10 µg/L	x	x
	Metoxicloro	<0,10 µg/L	x	x
op-Dicloro-difenil de dicloroetileno (op-DDE)	<0,10 µg/L	x	x	
pp'-Dicloro difenil de dicloroetileno (pp'-DDE)	<0,10 µg/L	x	x	

op-Diclorodifeniltricloroetano (op-DDT)	<0,10 µg/L	x	x
pp'-Diclorodifenil tricloroetano (pp'-DDT)	<0,10 µg/L	x	x
op-Diclorodifenil dicloroetano (op-DDD)	<0,10 µg/L	x	x
pp'-Diclorodifenil dicloroetano (pp'-DDD)	<0,10 µg/L	x	x
Pentachlorobenzeno	<0,10 µg/L	x	x
Telodrina	<0,10 µg/L	x	x
Atrazina	<0,10 µg/L		x
Desetilatrizina	<0,10 µg/L		x
Linurão	<0,10 µg/L		x
Terbutilazina	<0,10 µg/L		x
Desetilterbutilazina	<0,10 µg/L		x