

Mestrado em Engenharia Química: Tecnologias de
Proteção Ambiental

Avaliação de Impacto Ambiental, Valorização do Efluente e dos Resíduos Sólidos da Indústria Corticeira

Juliana Teixeira Duarte



Departamento de Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química

Área de Especialização em Tecnologias de Proteção Ambiental

2015

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre do Mestrado em Engenharia Química
– Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental

Candidato: Juliana Teixeira Duarte, Nº 1101553, 1101553@isep.ipp.pt

Orientação científica: António Alfredo Crispim Ribeiro, aar@isep.ipp.pt

Empresa: CTCOR – Centro Tecnológico da Cortiça

Supervisão: Alzira Quintanilha, aquintanilha@ctcor.com



Departamento de Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química

Área de Especialização em Tecnologias de Proteção Ambiental

2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de deixar uma palavra de agradecimento ao CTCOR, organização que me acolheu, pela ajuda disponibilizada durante a realização deste trabalho.

À Eng^a Alzira Quintanilha e ao Eng^o Luís Pintado, por todo o apoio, conhecimentos transmitidos e disponibilidade concedida durante a execução deste trabalho.

Ao Doutor António Ribeiro, agradeço todo o apoio, tempo e atenção dedicados. Obrigada por todos os conselhos e partilha de conhecimentos prestados.

Agradeço as colegas do CIETI, Vânia Silva e Ana Almeida, pela disponibilidade e ajuda prestada durante este estudo.

Aos meus pais e irmã muito obrigado pelo apoio e compreensão que demonstraram.

Um agradecimento especial às amigas Filipa, Ana S., Ana F., Catarina, Yara e Andreia pelo carinho e apoio prestado. Um agradecimento especial à Filipa pela ajuda prestada, disponibilidade, conselhos e boa disposição.

Ao Paulo, pela paciência, apoio incondicional e amizade.

Resumo

A preocupação com o meio ambiente, nomeadamente na descarga de águas residuais, consumo de água excessivo e produção de resíduos industriais, está cada vez mais presente no quotidiano. Devido a estas problemáticas, efetuou-se a avaliação de impacto ambiental (AIA) do processo produtivo das rolhas de cortiça naturais, tratamento das águas de cozedura da cortiça (estudo da possível reutilização do efluente tratado) e valorização de subprodutos – resíduo sólido (raspa de cortiça), sendo estes os objetivos propostos para a realização da presente dissertação.

Na AIA, efetuada no decorrer das fases da Análise do Ciclo de Vida (ACV), foram selecionadas 8 categorias de impacto – aquecimento global, acidificação, dessecação, toxicidade e ecotoxicidade, eutrofização, consumo de recursos não renováveis e oxidação foto-química.

A água de cozedura caracterizou-se por uma elevada carga poluente, apresentando elevada concentração de cor, Carência Química de Oxigénio (CQO), taninos e lenhina e Sólidos Suspensos Totais (SST). O processo de tratamento proposto consistiu num pré-tratamento por ultrafiltração (UF), com membranas de 30.000 e 20.000 MWCO, seguido de adsorção por carvão ativado (comercial e produzido a partir de raspa de cortiça).

No tratamento por UF, utilizando uma membrana de 30.000 MWCO, foram obtidas percentagens de remoção para a primeira amostra de água de cozedura de 74,8 % para a cor, 33,1 % para a CQO e para a segunda amostra de 85,2 % para a cor e 41,8 % para a CQO. Posteriormente, apenas para a segunda amostra de água de cozedura e com uma membrana de 20.000 MWCO, as percentagens de remoção obtidas foram superiores, de 93% para a cor, 68,9 % para a CQO, 88,4 % para taninos e lenhina e 43,0 % para azoto total.

No tratamento por adsorção com carvão ativado estudou-se o tempo de equilíbrio do carvão ativado comercial e do carvão ativado produzido a partir de aparas de cortiça, seguindo-se o estudo das isotérmicas de adsorção, no qual foram analisados os parâmetros da cor e CQO para cada solução. Os ajustes dos modelos teóricos aos pontos experimentais demonstraram que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) poderiam ser considerados, uma vez que apresentaram ajustes idênticos. Relativamente ao tratamento de adsorção em contínuo do permeado, obtido por UF com membrana de 20.000 MWCO, constatou-se que ambos os carvões ativados

(comercial e produzido) não ficaram saturados, tendo em consideração os tempos de saturação estimados pela capacidade máxima de adsorção (determinada para a isotérmica de Langmuir) e as representações gráficas dos valores experimentais obtidos para cada ensaio. No ensaio de adsorção com carvão ativado comercial verificou-se que o efluente tratado poderia ser descarregado no meio hídrico ou reutilizado no processo industrial (considerando os parâmetros analisados), uma vez que até aos 11 minutos de ensaio a concentração da solução à saída foi de 111,50 mg/L O₂, para a CQO, e incolor, numa diluição de 1:20. Em relação à adsorção em contínuo com carvão ativado produzido verificou-se no ensaio 4 que o efluente resultante apresentou uma concentração de CQO de 134,5 mg/L O₂ e cor não visível, numa diluição de 1:20, ao fim de 1h22 min de ensaio. Assim, concluiu-se que os valores obtidos são inferiores aos valores limite de emissão (VLE) presentes no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. O carvão ativado produzido apresentou elevada área superficial específica, com 870 m²/g, comparativamente ao carvão comercial que foi de 661 m²/g.

O processo de extração da suberina a partir de raspa de cortiça isenta de extraíveis, efetuado através da metanólise alcalina, apresentou percentagens de extração superiores aos restantes métodos. No processo efetuado em scale-up, por hidrólise alcalina, obteve-se uma extração de 3,76 % de suberina. A aplicação da suberina no couro demonstrou que esta cera apresenta enormes potencialidades, uma vez que a sua aplicação confere ao couro um aspeto sedoso, com mais brilho e um efeito de “pull-up”.

Palavras-chave: AIA, tratamento das águas de cozedura, permeado, suberina, couro.

Abstract

The environmental concern, respectively the wastewater discharge, excessive consumption of water and industry waste produce, is more present in the quotidian. Due to this problems were analyzed the environmental impact assessment of the cork cooking process and treatment of the wastewater resultant in order to valorize the by-products – solid waste (cork shaving) and provide wastewater reuse. These are the main objectives of this thesis.

In environmental impact assessment (EIA) of production of the natural cork stopper, made during the steps of the Life Cycle Analysis (LCA), were selected 8 impact categories global warming, acidification, desiccation, toxicity and ecotoxicity, eutrophication, non-renewable resource consumption, photo-chemical oxidation.

The cooking water was characterized for its high polluted content, presented high concentration of color, chemical oxygen demand (COD), lignin and tannins and suspended solids total (SST). The proposed treatment process for this effluent was a pre-treatment by ultrafiltration (UF), with different porosity membranes, 30.000 and 20.000 MWCO, and then the adsorption with activated carbon (commercial and produced from the shaving cork).

In UF treatment, with 30.000 MWCO porosity membrane, was obtained the following removal percentages: first cooking water sample - 74,8 % for color, 33,1 % for COD and for the second - 85,2 % for color and 41,8 % for COD. Then, only for the second cooking water sample, and with a 20.000 MWCO porosity membrane, the removal percentages were higher: 93 % for color, 68,9 % for COD, 88,4 % for lignin and tannins and 43,0 % for total nitrogen. The obtain percentage removal is lower range of values present in literature for this treatment.

In the treatment by adsorption on activated carbon was studied the equilibrium time for both activated carbon, follow up the study of adsorption isotherms, in which were analyzed the color and COD parameters for each solution.

The theoretical models adjustment to experimental values showed that both models (Langmuir and Freundlich) could be considered, once they presented identical adjustments. Relatively to permeate continuous adsorption, obtained by UF with a 20.000 MWCO porosity membrane, was verified that none of the activated carbons become saturated, considering the estimated saturation time estimated by the maximum adsorption capacity (determined for Langmuir isotherms) and graphic representations of experimental values obtained for each test. In the adsorption test

with commercial activated carbon it was found that treated effluent could be discharge to the surface water or reused in industrial process (considering the analyzed parameters), since 11 minutes of assay resulted an effluent concentration of 111,50 mg/L O₂, for COD and colorless, in 1:20 dilution. Relatively to the continuous adsorption with activated carbon produced it was found in test 4 a COD concentration of 134,5 mg/L O₂ and non-visible color in 1:20 dilution, after 1h22min assay. It was concluded that the values obtained are below the emission limit values presented in the Decree-Law n.º 236/98 of 1 of December. The activated carbon produced showed a specific surface area of 870 m²/g, comparatively for the commercial carbon with 661 m²/g.

The more efficient extraction process of the cork shaving suberin without extractable was alkaline methanolysis with higher percentage of extraction than the others. The process done in scale-up obtained an extraction of 3,76 % of suberin. The suberin application in leather has shown that this wax presents enormous potential, since its application provides the silky aspect and brightness and also a “pull-up” effect.

Keywords: EIA, water cooking treatment, permeate, suberin, leather.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento da Tese	1
1.2	Descrição genérica da indústria da cortiça	2
1.3	Centro Tecnológico da Cortiça	3
1.4	Organização do Relatório	4
2.	Estado da Tecnologia	7
2.1	O Sobreiro	7
2.2	Importância do Setor Corticeiro para a Economia Nacional	8
2.3	Indústria Corticeira	9
2.3.1	Cortiça – Caracterização, estrutura e composição química	10
2.3.2	Descrição do processo produtivo	16
2.4	Impacte Ambiental do Processo Produtivo	22
2.4.1	Introdução	22
2.4.2	Análise do Ciclo de Vida da rolha de cortiça natural	24
2.4.2.1	Definição do objetivo e Âmbito	24
2.4.2.2	Inventário.....	31
2.4.2.3	Avaliação do Impacte Ambiental (AIA).....	33
3.	Otimização do tratamento da água de cozedura da cortiça	37
3.1	Introdução	37
3.1.1	Estimativa do consumo de água na indústria.....	37
3.2	Estado de Arte.....	39
3.2.1	Caracterização da água de cozedura da cortiça	39
3.2.2	Tratamento Atual dos Efluentes da Indústria Corticeira	41
3.2.2.1	Tratamento primário – processo de tratamento por membranas.....	42
3.2.2.2	Tratamento Secundário – Adsorção por carvão ativado	46
3.2.2.3	Reutilização dos efluentes.....	53
3.3	Trabalho Experimental.....	53
3.3.1	Amostragem	53
3.3.2	Descrição Experimental.....	54
3.3.3	Reagentes.....	55
3.3.4	Métodos Analíticos	55
3.3.5	Caracterização dos ensaios.....	57
3.4	Resultados e Discussão	61

3.4.1	Caracterização da água de cozedura	61
3.4.2	Tratamento por Ultrafiltração	63
3.4.3	Tratamento por adsorção com carvão ativado	65
3.4.3.1	Tempo de equilíbrio e Isotérmicas de adsorção	65
3.4.3.2	Adsorção com carvão ativado em contínuo	70
3.4.4	Estudo da influência da temperatura de ativação do carvão	83
3.5	Conclusões Gerais.....	85
4.	Valorização da suberina	87
4.1	Introdução.....	87
4.2	Estado de arte	87
4.2.1	Suberina – Caracterização	87
4.2.2	Processos de extração da suberina na cortiça.....	88
4.2.3	Utilização e aplicação da suberina em produtos	89
4.3	Trabalho Experimental.....	90
4.3.1	Descrição Experimental	90
4.3.2	Reagentes e Métodos Analíticos	90
4.3.3	Caracterização dos ensaios.....	91
4.4	Resultados e Discussão	93
4.4.1	Caracterização da raspa de cortiça.....	93
4.4.2	Percentagem de extraíveis da raspa de cortiça	93
4.4.3	Extração da suberina da raspa de cortiça	94
4.4.3.1	Método da metanólise alcalina.....	94
4.4.3.2	Método da hidrólise alcalina.....	95
4.4.4	Caracterização da Suberina por FTIR.....	97
4.4.5	Aplicação da suberina em couro.....	98
4.5	Conclusões gerais	101
5.	Considerações Finais	103
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	106

Índice de figuras

Figura 1-1: Distribuição da cortiça pelas diversas aplicações, a partir do momento em que é introduzida no processo produtivo (valores médios). Fonte: (APCOR, 2014)	3
Figura 2-1: Esquema das fases de descortiçamento da cortiça, durante a vida de um sobreiro. Fonte: (Corticeira Amorim, 2014).....	11
Figura 2-2: 1) Esquema do crescimento da cortiça e 2) constituintes da cortiça.....	12
Figura 2-3: Estrutura da parede celular da cortiça. Fonte: (Gil, 1993).....	13
Figura 2-4: Etapas do processo de extração da cortiça do sobreiro: abertura, separação e extração das pranchas de cortiça. Fonte: (APCOR, 2015).....	16
Figura 2-5: Esquema da produção de rolhas de cortiça natural contendo os processos de preparação da cortiça, produção e acabamento das rolhas	17
Figura 2-6: Etapas do processo de preparação da cortiça: Enfardamento, Cozedura, Estabilização e Traçamento. Fonte: (APCOR, 2015).....	18
Figura 2-7: Etapas do processo produtivo das rolhas: Rabaneação, Brocagem, Escolha manual e automática, Lavação, Secagem e Revestimento Colorido. Fonte: (APCOR, 2011).....	21
Figura 2-8: Fases do processo de acabamento das rolhas: Marcação a fogo e a tinta, Tratamentos de superfície e Contagem e Embalagem das rolhas. Fonte: (APCOR, 2015).....	22
Figura 2-9: Ciclo de vida geral das rolhas de cortiça. Fonte: (Bessa, 2008)	25
Figura 2-10: Fluxos de entradas e saídas do sistema em estudo para todos os processos da análise do ciclo de vida da rolha de cortiça natural.....	32
Figura 3-1: Mecanismos de transporte durante o processo de adsorção.....	48
Figura 3-2: Curva típica de <i>Breakthrough</i> com a apresentação da zona de transferência de massa e de saturação do leito ao longo do tempo. Fonte: (Armenante, s.d).....	52
Figura 3-3: Fotografia e esquema do sistema de filtração tangencial (Sistema Koch) utilizado experimentalmente, com respetiva legenda	58
Figura 3-4: Montagem e esquema experimental do sistema de adsorção por carvão ativado, em contínuo, com respetiva legenda.....	59
Figura 3-5: Fotografia dos reatores de pirólise utilizados nos ensaios experimentais: a) produção de carvão por pirólise das aparas de cortiça e b) estudo das temperaturas de ativação. E esquema da montagem experimental com respetiva legenda.....	60
Figura 3-6: Tempo de equilíbrio – carvão ativado comercial.....	66

Figura 3-7: Tempo de equilíbrio – carvão ativado proveniente da raspa.....	67
Figura 3-8: Ajuste dos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich aos pontos experimentais para adsorção com carvão ativado comercial.....	69
Figura 3-9: Resultados obtidos da capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio, para o carvão ativado produzido	69
Figura 3-10: Ajuste dos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich aos pontos experimentais para adsorção com carvão ativado produzido	70
Figura 3-11: Resultados obtidos para o ensaio de adsorção de permeado com carvão ativado comercial, em contínuo	73
Figura 3-12: Resultados obtidos para o ensaio de adsorção da água de cozedura da cortiça com carvão ativado comercial, em contínuo.....	75
Figura 3-13: Resultados obtidos para o ensaio 1 e 2 da adsorção (em contínuo) de permeado com carvão ativado produzido	78
Figura 3-14: Resultados obtidos para os ensaios 3 e 4 da adsorção (em contínuo) de permeado com carvão ativado produzido	80
Figura 3-15: Resultados obtidos da adsorção (em contínuo) de água de cozedura com carvão ativado produzido.....	82
Figura 4-1: Montagem e esquema experimental utilizado (em scale-up) para extração da suberina.....	92
Figura 4-2: Espectro de FTIR da suberina para o processo de metanólise (representado a vermelho) e hidrólise alcalina (representado a azul), analisada através de ATR.	97
Figura 4-3: Aplicação preliminar da suberina em pele. Sendo A – pele não lixada, B – pele lixada, 1 – suberina fundida, 2 – suberina dissolvia em clorofórmio e 3 – suberina dissolvida em acetato de etilo.....	99
Figura 4-4: Resultados da aplicação da suberina em três amostras de couros, sob diferentes condições de emulsão e após prensagem a quente	100

Índice de tabelas

Tabela 2-1: Área de montado de sobro (hectares) e produção média anual de cortiça (toneladas), por país, no ano de 2010. Fonte: (APCOR, 2014)	7
Tabela 2-2: Exportações e Importações mundiais de cortiça, por país, em 2013.	9
Tabela 2-3: Composição da cortiça virgem e amadia em diferentes locais do Alentejo, segundo dois autores. Fonte: (Cordeiro, 1998; Gil, s.d)	14
Tabela 2-4: Quadro síntese do impacto ambiental associado ao ciclo de vida de rolhas de cortiça natural.....	36
Tabela 3-1: Consumo de água na indústria corticeira “Corticeira Amorim”, pela rede pública e por captação subterrânea, de 2010 até 2012. Fonte: (Corticeira Amorim, 2012).....	38
Tabela 3-2: Produção de efluentes residuais (industriais e domésticos) em Indústrias Corticeiras, segundo duas fontes, desde 1998 até 2012	39
Tabela 3-3: Caracterização geral do efluente residual da cozedura da cortiça: intervalo de valores médios, valores médios e Valores Limite de Emissão (VLE)	40
Tabela 3-4: Eficiência dos processos de tratamento por membranas para as águas residuais da indústria corticeira. Fonte: (Silva, W, 2013)	45
Tabela 3-5: Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros	56
Tabela 3-6: Resultados da caracterização da primeira e segunda água de cozedura	62
Tabela 3-7: Resultado dos parâmetros determinados nas amostras obtidas por membrana de 30.000 e 20.000 MWCO	64
Tabela 3-8: Resultados obtidos do ajuste dos modelos de isotérmicas para os carvões ativados estudados, para a cor e CQO.....	68
Tabela 3-9: Resultados obtidos do estudo da temperatura de ativação do carvão produzido da raspa e da caracterização do carvão ativado produzido e carvão ativado comercial.....	83
Tabela 3-10: Resultados da caracterização do carvão após pirólise e carvão ativado após neutralização	84
Tabela 4-1: Resultados obtidos da extração dos componentes solúveis da raspa de cortiça	94
Tabela 4-2: Resultados da percentagem de suberina obtida pelo método da metanólise alcalina, para cortiça com e sem extraíveis	95
Tabela 4-3: Resultados da percentagem de suberina obtida pelo método da hidrólise alcalina, usando raspa de cortiça com extraíveis	96

Tabela 4-4: Resultados obtidos da extração da suberina, em scale-up 96

Nomenclatura

ACV – Análise do Ciclo de Vida

AIA – Avaliação de Impacte Ambiental

b – constante de equilíbrio de adsorção

C_0 – concentração inicial de adsorvato

C_e – concentração final de equilíbrio do adsorvato em solução

CI – Carbono Inorgânico

CO – Carbono Orgânica

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigénio

CT – Carbono Total

D.L – Decreto - Lei

K_{ad} – constante de capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente

MF – Microfiltração

MWCO - Molecular Weight Cut-Off

n – constante de intensidade de adsorção

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

qe – quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio

$q_{m\acute{a}x}$ – constante que indica a capacidade de adsorção na monocamada (ou capacidade máxima de adsorção)

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

UF – Ultrafiltração

VLE – Valores Limite de Emissão

ΣR^2 – somatório do quadrado dos resíduos

ZTM – Zona Transferência de Massa

1. Introdução

A preservação do meio ambiente é um fator que tem demonstrado um papel importante e determinante nas indústrias. O aumento da utilização eficiente da água no setor industrial é um dos objetivos pretendidos pela APA (Agência Portuguesa do Ambiente), sendo assim necessário traçar planos de melhoria no que diz respeito a perdas ou desperdícios deste recurso natural.

A cortiça é uma matéria-prima, que durante a sua transformação, utiliza quantidades muito elevadas de água. Apesar da grande maioria das indústrias corticeiras não utilizar água da rede nos seus processos produtivos, surge a necessidade de reutilizar os efluentes produzidos neste setor, de forma a minimizar o excessivo consumo industrial de água.

A produção da rolha de cortiça natural, produto dominante nesta tese, levanta questões sob o ponto de vista ambiental. Desta forma, serão identificados os impactes ambientais associados às etapas do ciclo de vida da rolha de cortiça natural.

A sensibilização do setor industrial para a minimização da produção de resíduos sólidos tem surtido efeito. Neste contexto, os resíduos da indústria corticeira podem ser valorizados, após a exploração do seu potencial, em detrimento da sua deposição em aterro.

1.1 Enquadramento da Tese

O trabalho apresentado neste relatório foi desenvolvido no âmbito da disciplina “Dissertação”, que integra o 2º Ano de Mestrado em Engenharia Química, ramo Tecnologias de Proteção Ambiental, do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), realizado em parceria com o Centro Tecnológico da Cortiça (CTCOR), no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI).

Tendo em conta o referido, pretende-se com este trabalho estudar a possibilidade de reutilização das águas de cozedura de uma indústria corticeira, minimizando, desta forma, a necessidade de utilização de água fresca. Pretende-se ainda produzir carvão ativado e obter suberina a partir de raspa e aparas de cortiça (resíduos), para posterior utilização como adsorvente e aplicação em peças de couro acabado.

Portanto, a preservação e qualidade do meio ambiente, em contexto empresarial, foram os motivos que despertaram o interesse na possibilidade de aprofundar estes temas, nomeadamente o tratamento de efluentes e valorização de resíduos sólidos.

1.2 Descrição genérica da indústria da cortiça

A indústria corticeira engloba várias secções que originam os mais diversificados produtos. Esta indústria está dividida em diferentes atividades que, por vezes, estão ligadas a unidades fabris distintas – podem estar integradas globalmente ou ligadas numa única unidade de transformação (Gil, 1998; Guia Técnico, 2011):

- 1º. Atividade preparadora: engloba a seleção e preparação da cortiça amadia, obtêm-se os fardos de cortiça em prancha;
- 2º. Atividade transformadora por corte: produzem-se rolhas e discos de cortiça natural, a partir da prancha de cortiça;
- 3º. Atividade granuladora: consiste na trituração das cortiças de qualidade inferior e aparas, formam-se os grânulos que serão utilizados pela atividade aglomeradora;
- 4º. Atividade aglomeradora (produção de dois produtos distintos):
 - Produção de aglomerado puro – origina aglomerado expandido ou negro de cortiça;
 - Produção de aglomerado composto – origina o *Rubbercork*, rolhas e discos de aglomerado, revestimentos, entre outros.

A atividade preparadora consiste na transformação primária da cortiça amadia, a qual é submetida ao processo de cozedura - que torna a cortiça mais flexível e elástica. Também é efetuada uma seleção das pranchas de cortiça por calibres permitindo, desta forma, a separação do refugo.

As rolhas ou discos são fabricados na atividade transformadora, a qual engloba operações mecânicas de corte das pranchas de cortiça cozida e operações de esterilização, onde as rolhas ou discos sofrem tratamento químico com peróxido de hidrogénio e outros reagentes.

Na atividade granuladora são trituradas e granuladas as aparas, refugos e pedaços de cortiça formados nas atividades anteriores. O granulado obtido constituiu a matéria-prima para o fabrico de aglomerados de cortiça (Guia Técnico, 2011).

A atividade de produção de aglomerado puro é efetuada exclusivamente com aglomerado de cortiça, não são utilizados aglutinantes uma vez que as resinas naturais da cortiça promovem o processo de aglutinação. O aglomerado formado neste processo é um ótimo isolante térmico, acústico e vibrático. O fabrico de aglomerado composto utiliza aglomerados de cortiça, fabricados na atividade aglomeradora, e agentes aglutinantes que sob pressão e temperatura dão origem a rolhas e revestimentos para paredes ou pavimentos. Nesta atividade também se

fabrica o *Rubbercork* mas este utiliza como aglutinante a borracha e, posteriormente, sofre um processo de vulcanização da mistura da borracha com o granulado de cortiça. Este tipo de produto é utilizado em juntas, tanto na indústria automóvel como na construção civil (Guia Técnico, 2011).

Em suma, as principais atividades produtivas da cortiça são: a preparação, a produção (fabrico de rolhas), a aglomeração e a granulação. De acordo com estimativas efetuadas pela Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), a cortiça após introdução no processo produtivo poderá ter como destinos os apresentados no gráfico da Figura 1-1 (APCOR, 2014).

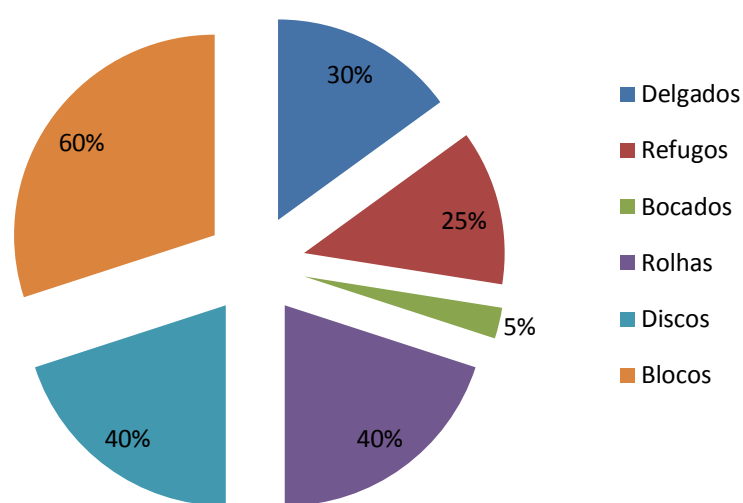


Figura 1-1: Distribuição da cortiça pelas diversas aplicações, a partir do momento em que é introduzida no processo produtivo (valores médios). Fonte: (APCOR, 2014)

1.3 Centro Tecnológico da Cortiça

O CTCOR, criado a 9 de Janeiro de 1987, incluía duas unidades - a unidade do Norte (em Mozelos) e a unidade do Sul (em Montijo). Inicialmente, o CTCOR desenvolvia as suas atividades em instalações cedidas pela Associação de Industriais e Exploradores de Cortiça do Norte/Sul. Em 1991, o CTCOR adquiriu instalações próprias, na unidade Norte, e em 1992 na unidade Sul. Atualmente, o CTCOR está sediado em Santa Maria de Lamas e possui uma delegação em Coruche.

O CTCOR foi desenvolvido com o objetivo de promover e apoiar a inovação, o desenvolvimento, a qualidade e a sustentabilidade do setor corticeiro. É uma entidade sem fins lucrativos e o seu património é maioritariamente privado (70%), do qual fazem parte mais de 230 sócios de diferentes empresas: corticeiras, vitivinícolas,

produtos químicos, entre outras. Relativamente ao património público são parte integrante o INETI (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial), IAPMEI (Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas), INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) e o IPQ (Instituto Português da Qualidade) (Gonçalves, 2005).

O CTCOR apoia e presta os seguintes serviços às empresas do setor:

- Diagnóstico, Consultoria e Auditoria;
- Controlo de Qualidade (a produtos de cortiça, águas, vinhos e matérias-primas);
- Metrologia (calibração de paquímetros e verificação de equipamentos);
- Estudo do Impacte Ambiental (análise de poluentes);
- Higiene e Segurança no Trabalho;
- Gabinete de Apoio à Propriedade Industrial (GAPI);
- Entre outros.

O laboratório do CTCOR está acreditado segundo a norma ISO 17025 para a determinação de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) em produtos de cortiça e análise sensorial olfativa (Gonçalves, 2005).

1.4 Organização do Relatório

A dissertação está dividida em cinco capítulos.

No Capítulo 1 (“Introdução”) está apresentado o enquadramento da tese, uma breve descrição da indústria corticeira e a descrição do CTCOR.

No Capítulo 2 (“Estado de Tecnologia”) faz-se referência à importância do sobreiro em Portugal e às características da cortiça. Estão discriminados os processos produtivos da indústria corticeira e estão apresentados os impactes ambientais relacionados com esta indústria.

No Capítulo 3 (“Otimização do tratamento da água de cozedura da cortiça”) são caracterizados os consumos de água nacional e as águas de cozedura da cortiça. São descritos os possíveis tratamentos deste efluente residual de acordo com a literatura e experimentalmente, a fim de verificar a possibilidade da sua reutilização. Estão apresentados os trabalhos efetuados e os resultados obtidos para o tratamento da água de cozedura e para a produção de carvão ativado a partir da raspa de cortiça. No Capítulo 4 (“Valorização da suberina presente na cortiça”) é efetuada uma descrição da suberina, dos processos de extração e aplicações da suberina em

diferentes produtos. E, são ainda apresentados os trabalhos efetuados e os resultados obtidos com este produto.

O Capítulo 5 (“Considerações Finais e Sugestões para trabalhos futuros”) compreende as considerações finais referentes ao trabalho efetuado, quer para o tratamento da água de cozedura quer para a extração e aplicação da suberina. Estão, também, apresentadas algumas sugestões que poderão ser estudadas no futuro, relacionadas com o trabalho desenvolvido.

2. Estado da Tecnologia

2.1 O Sobreiro

O sobreiro constituiu uma das espécies primitivas da floresta nacional. Apesar da elevada importância que apresentou devido à sua ampla distribuição no Centro e Sul do país, considerava-se que esta árvore não era muito interessante e, por este motivo, iniciou-se a exploração do pinhal e, posteriormente, do eucalipto, para a produção de madeira (Patacho, s.d).

A partir do século XVIII, o valor económico do sobreiro aumentou devido à sua utilização como vedante. Foi nesta época que nasceu a subercultura portuguesa e que se criaram os montados de sobreiro ou sobreirais, povoamentos de sobreiros, (sistemas agrosilvopastoris – conjunto agronómico, florestal e pastorício). Os montados de sobreiro representam um papel de elevada importância para a fauna e flora selvagens, constituindo o habitat de 140 espécies de plantas e 55 espécies de animais - este facto é incomparável a nível europeu. Desta forma, o montado de sobreiro tem um papel fundamental na economia e ecologia de vários países, sendo considerado um exemplo de gestão florestal sustentável a nível mundial (Gil, s.d; Patacho, s.d).

Na Tabela 2-1 está apresentada a área de montado de sobreiro e a produção de cortiça anual, por país (APCOR, 2014).

Tabela 2-1: Área de montado de sobreiro (hectares) e produção média anual de cortiça (toneladas), por país, no ano de 2010. Fonte: (APCOR, 2014)

País	Área de Sobreirais (hectares)	Produção Anual (toneladas)
Portugal	736.775 (34%)	100.000 (49,6%)
Espanha	574.248 (27%)	61.504 (30,5%)
Marrocos	383.120 (18%)	11.686 (5,8%)
Argélia	230.00 (11%)	9.915 (4,9%)
Tunísia	85.771 (4%)	6.962 (3,5%)
Itália	64.800 (3%)	6.161 (3,1%)
França	65.228 (3%)	5.200 (2,6%)
Total	2.139.942 (100%)	201.428 (100%)

Os montados de sobreiro ocupam uma área mundial de, aproximadamente, 2 milhões de hectares. Portugal concentra 736.775 hectares (34 %) da área mundial e 23 % da floresta nacional (onde o eucalipto é a espécie que ocupa maior área florestal – 26 %).

Portugal é o país da Europa líder na produção mundial de cortiça, com 100 mil toneladas (49,6 %) de um total que ascende as 201 mil toneladas de cortiça produzida. Os sobreirais apresentam uma enorme adaptabilidade na zona da Bacia do Mediterrâneo Ocidental, por existirem condições climáticas ideais ao seu crescimento, devido à influência do Mar Mediterrâneo – solos arenosos sem calcário, com elevados níveis de potássio e baixos níveis de azoto e fósforo (com $4,8 < \text{pH} < 7,0$); precipitação de 400-800 mm por ano; temperatura entre 5 – 40 °C e altitude de 100-300 m (Corticeira Amorim, 2014; Gil, s.d; Patacho, s.d).

O sobreiro é uma espécie autóctone, na qual nasce o fruto bolota/lande (utilizada para alimentação de animais, fabrico de óleos alimentares, rações e sementes), ramos que resultam da poda (dão origem a lenha, carvão vegetal e cortiça), folhas (usadas para alimentação de gado e como adubo natural) e casca (principal matéria-prima da cortiça) (Corticeira Amorim, 2006). Assim, é de fácil compreensão que o sobreiro é muito importante para o ecossistema terrestre, pois para além de fazer parte da floresta autóctone, apresenta inúmeras vantagens, entre as quais se destacam (Corticeira Amorim, 2014):

- Prevenção da degradação dos solos;
- Criação de solos mais produtivos;
- Regulação do ciclo hidrológico;
- Combate à desertificação;
- Sequestro e armazenamento de carbono em períodos de tempo muito longos;
- Geração de elevados índices de biodiversidade;
- Combate às alterações climáticas;
- Criação de emprego e riqueza no país.

2.2 Importância do Setor Corticeiro para a Economia Nacional

Portugal é líder mundial do setor corticeiro relativamente às exportações de produtos de cortiça, representando uma cota de 63,9 %, no ano de 2013. As exportações mundiais de cortiça atingiram 1.305 milhões de euros, no mesmo ano. Relativamente às importações mundiais, Portugal assume o terceiro lugar com uma cota de 10,3 %, correspondente a 136,1 milhões de euros, em 2013. Na Tabela 2-2 estão apresentadas as exportações mundiais de cortiça (em milhões de euros e em

percentagem), assim como as importações mundiais correspondentes ao ano de 2013 (APCOR, 2014).

Tabela 2-2: Exportações e Importações mundiais de cortiça, por país, em 2013.

Fonte: (APCOR, 2014)

País	Exportações (milhões €)	País	Importações (milhões €)
Portugal	834,3 (63,9%)	França	219,4 (16,6%)
Espanha	210,7 (16,1%)	EUA	189,2 (14,3%)
França	57,6 (4,4%)	Portugal	136,1 (10,3%)
Itália	45,1 (3,5%)	Itália	127,4 (9,7%)
Alemanha	26,5 (2,0%)	Espanha	92,7 (7,0%)
EUA	21,7 (1,7%)	Alemanha	90,0 (6,8%)
China	12,8 (1%)	Rússia	42,2 (3,2%)
Marrocos	12,6 (1%)	Argentina	35,0 (2,7%)
Bélgica	9,6 (0,7%)	China	27,9 (2,1%)
Chile	8,0 (0,6%)	Reino Unido	27,8 (21%)
Áustria	7,8 (0,6%)	Outros	331,6 (25,1%)
Reino Unido	6,1 (0,5%)	Total	1.319,3 (100%)
Suíça	5,7 (0,4%)		
Outros	47,4 (3,6%)		
Total	1.305,9 (100%)		

Como é expectável, a indústria vinícola é o setor com maior consumo de produtos de cortiça, nomeadamente as rolhas de cortiça natural e outros tipos de rolhas, que representam 68,4 % de toda a produção. O segundo setor de maior relevância para a indústria corticeira é o da construção civil, com uma cota de 24,5 % (inclui pavimentos, isolamentos e revestimentos, cubos, placas, folhas, tiras, e outros, como por exemplo, decoração casa/lar e escritório).

2.3 Indústria Corticeira

Como já mencionado anteriormente, a Indústria Corticeira está separada por várias unidades fabris: a atividade preparadora, transformadora, granuladora e aglomeradora (aglomerado negro expandido e aglomerados compostos de cortiça). Existem unidades verticais que contemplam todos os processos, desde a extração da cortiça no montado, preparação, transformação e acabamento. As unidades semi-

verticais podem restringir-se a adquirir as pranchas aos preparadores ou produtos semi-transformados para acabamentos. Desta forma, a indústria corticeira abrange diferentes áreas de atividade relacionadas com o processamento da cortiça (Gil, 1998). A cortiça que dá origem a rolhas de qualidade, por apresentar uma estrutura regular com costas e barrigas lisas, é a cortiça amadia (APCOR, 2015). Após a extração da cortiça é efetuada uma separação preliminar da mesma em função da sua qualidade. Para o fabrico de rolhas naturais, apenas é utilizada cortiça de boa qualidade e que apresente pranchas de maior calibre, popularmente designadas de grossas, ou seja com espessura maior. As pranchas de menor calibre, denominadas de delgadas, são utilizadas para a conceção de discos que podem ser usados para o fabrico de rolhas técnicas. A cortiça que apresenta uma qualidade inferior, designada de refugo, é utilizada como matéria-prima para o fabrico de granulados que dão origem a aglomerados compostos. As aparas, que possuem cerca de 50% de cortiça, podem dar origem a aglomerados (obtidos por aglutinação de grânulos de cortiça e colas) que são usados, essencialmente, para o fabrico de rolhas aglomeradas, ladrilhos para o chão e bases para ladrilhos decorativos (Graça, s.d). A cortiça amadia dá origem principalmente à prancha (da qual se produzem as rolhas), as aparas, refugo e bocados de cortiça são considerados desperdícios e são utilizados para produzir os granulados, esta operação dá origem a pó de cortiça. Apesar do pó de cortiça ser um resíduo da indústria corticeira, este é habitualmente utilizado para produção de energia através da queima (fornecendo energia ao próprio setor) (Direito, 2011). A cortiça pode dar origem a uma vasta gama de produtos. Porém, neste trabalho, será dada maior relevância às rolhas de cortiça naturais. Desta forma, o processo de fabrico que vai ser mencionado com maior detalhe será o processo produtivo deste tipo de rolhas. Os outros tipos de rolhas contemplam no seu processo todas as etapas efetuadas para o fabrico de rolhas naturais, contudo integram adicionalmente atividades específicas relacionadas com o tipo de produto em causa (Guia Técnico, 2011).

2.3.1 Cortiça – Caracterização, estrutura e composição química

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber L.*), que é uma árvore da família do carvalho (*Quercus cerris*, *Quercus trojana*, *Quercus macrolepis*). O sobreiro é uma árvore de elevada longevidade, entre 150 a 200 anos, em média, e com enorme

capacidade de regeneração, permitindo 16 descortiçamentos (com intervalo de 9 anos), em média, ao longo da sua vida (APCOR, 2015).

Caracterização da cortiça

O descortiçamento é efetuado no tronco e ramos do sobreiro, habitualmente no Verão (de Maio a Junho). A exploração do sobreiro inicia-se após este atingir um perímetro de 0,7 a 1,3 m da altura do solo. Normalmente atinge estas características ao fim de 25 anos (Corticeira Amorim, 2006; Gil, s.d).

A cortiça produzida no primeiro descortiçamento é designada por cortiça virgem ou desbóia, e apresenta uma superfície exterior bastante irregular e com elevada dureza. Esta cortiça, devido às suas características, pode ser utilizada para a construção de pavimentos ou isolamentos mas não é aplicável no fabrico de rolhas. No segundo descortiçamento, aos 34 anos, é extraída a primeira cortiça amadia, denominada de cortiça secundeira, que apresenta uma estrutura mais regular e tem uma textura menos dura do que a cortiça virgem. A cortiça secundeira também é utilizada para o fabrico de aglomerados para construção e outros materiais. No terceiro descortiçamento, aos 43 anos, é obtida cortiça amadia ou de reprodução que apresenta uma superfície uniforme e com propriedades ideais para a produção de rolhas. Após o terceiro descortiçamento e durante 150 anos, com intervalo de 9 anos, é extraída cortiça de excelência do sobreiro (Gil, s.d). As três fases de descortiçamento estão apresentadas no esquema da Figura 2-1.

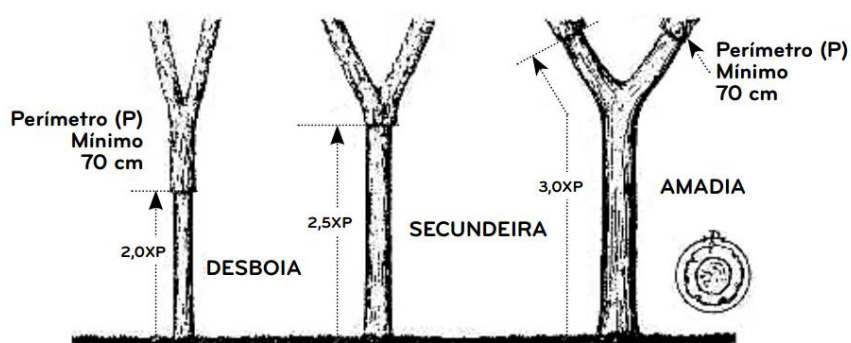


Figura 2-1: Esquema das fases de descortiçamento da cortiça, durante a vida de um sobreiro.

Fonte: (Corticeira Amorim, 2014)

A cortiça possui as seguintes características (Corticeira Amorim, 2014):

- Material de baixa densidade;
- Bom isolante térmico e acústico;
- Impermeável a líquidos e gases;

- Resistente à água, fogo, altas temperaturas e a vários produtos químicos;
- Baixa condutividade térmica;
- Flexível, elástico, resiliente e compressível;
- Altamente leve e flutuante;
- Hipoalergénico, confortável e suave ao toque;

Para além destas características, a cortiça é um produto 100% natural, biodegradável, reciclável e renovável (Gil, s.d).

Estrutura macroscópica da cortiça

O crescimento da cortiça ocorre devido à formação de novas células. A formação de nova cortiça começa após o descortiçamento, ou seja, aquando da extração da cortiça do sobreiro uma parte do entrecasco fica exposta, formando-se no seu interior, continuamente, novas células dispostas em camadas.

As células formadas acabam por deslocar as células antecessoras, constituindo numa primeira fase a “raspa” – camada protetora -, que é o principal constituinte da parte externa da cortiça – a “costa”. A raspa, ao secar, contrai e endurece, originando fendas devido ao crescimento. A parte interna da cortiça tem um crescimento similar, denominado de “barriga” ou “ventre”, que corresponde à última camada de crescimento anual. Esta é menos elástica que as restantes e contém os orifícios dos canais lenticulares – os poros (Gil, s.d). Na Figura 2-2 está apresentado um esquema do crescimento da cortiça e os seus constituintes.

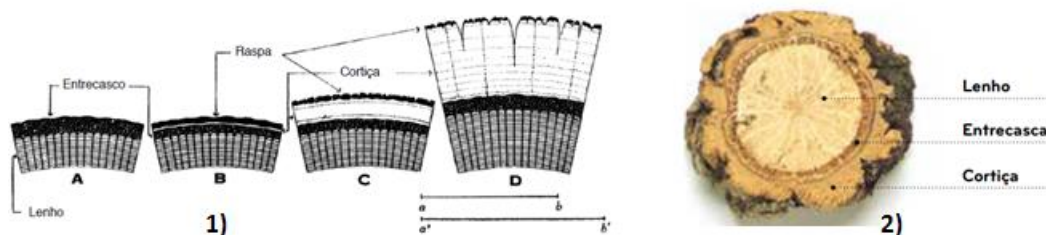


Figura 2-2: 1) Esquema do crescimento da cortiça e 2) constituintes da cortiça.

Fonte: (Corticeira Amorim, 2014; Gil, s.d)

O comportamento da cortiça é variável de acordo com a sua direção - radial, axial e tangencial. A estrutura da cortiça, nomeadamente a espessura das camadas celulares, também constitui outro aspeto variável, uma vez que o sobreiro apresenta um crescimento diferente conforme as estações do ano.

A qualidade da cortiça é avaliada de acordo com a homogeneidade da massa, porosidade (nomeadamente tipo, dimensão, quantidade e distribuição de poros) e cor (Gil, s.d).

Estrutura microscópica da cortiça

A cortiça é constituída por células dispostas em sucessivas camadas, cujas membranas apresentam compostos que são impermeáveis e têm no seu interior a presença de um gás com características semelhantes às do ar - que ocupa grande parte do volume das células (Gil, s.d). As paredes celulares são formadas por três camadas: parede primária fina lenhificada, parede secundária constituída por camadas alteradas de suberina e ceras e parede terciária que contém lenhina e celulose, como apresenta a Figura 2-3 (Gil, 1993).

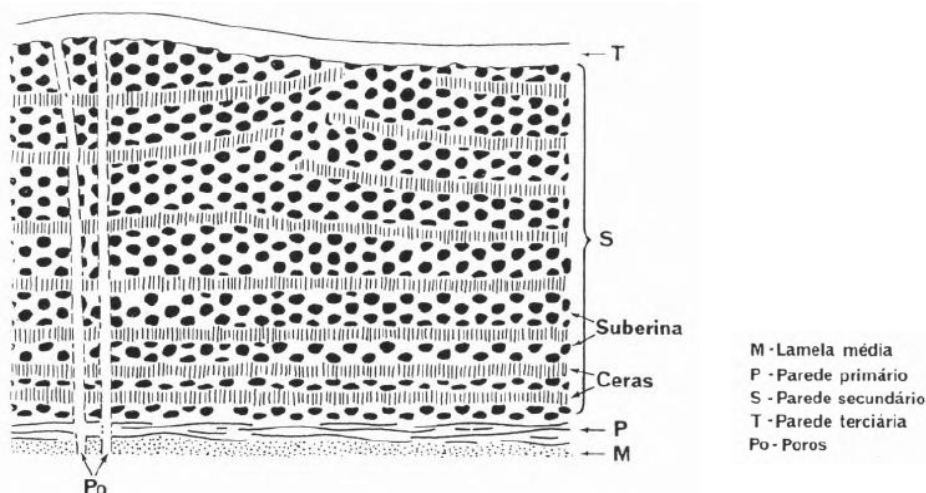


Figura 2-3: Estrutura da parede celular da cortiça. Fonte: (Gil, 1993)

Composição química da cortiça

A cortiça é constituída por uma elevada percentagem de gases na sua estrutura celular que lhe conferem uma extraordinária leveza. A associação das células da cortiça sob a forma de pequenas almofadas agregadas contribui para a compressibilidade e elasticidade características deste material. Desta forma, a cortiça pode ser comprimida até metade do seu tamanho original sem perder a sua flexibilidade (Corticeira Amorim, 2014).

Os estudos que foram desenvolvidos em torno da composição química da cortiça *Quercus suber* L., permitiram saber que a cortiça é constituída por (valores médios): suberina (30-40%), lenhina (19-22%), polissacarídeos (12-20%) e extractáveis (13-16%). São referenciados resultados diferentes por composição química conforme os processos de extração utilizados. Na Tabela 2-3 estão apresentados valores

percentuais da composição da cortiça virgem e da cortiça amadia, segundo dois autores. O estudo realizado para a cortiça virgem surgiu devido à variação da composição com fatores ambientais, idade da árvore e tipo de exploração, assim houve a necessidade de determinar a composição da cortiça em locais do Alentejo distintos (Cordeiro, 1998).

Tabela 2-3: Composição da cortiça virgem e amadia em diferentes locais do Alentejo, segundo dois autores. Fonte: (Cordeiro, 1998; Gil, s.d)

Componente/Local e Fonte	Virgem (Cordeiro, 1998)				Amadia (Cordeiro, 1998)	Amadia (Gil, s.d)
	1	2	3	4	3	
Extractáveis (%)	15,7	14,3	16,9	14,1	14,2	12
Diclorometano	7,0	7,9	7,9	6,3	5,4	-
Etanol	5,7	4,5	5,8	4,6	4,8	-
Água	3,0	1,9	3,1	3,2	4,0	-
Suberina (%)	37,8	40,3	35,2	41,2	39,4	45
Lenhina (%)	21,7	22,0	22,4	20,7	23,0	27
Polissacarídeos (%)	18,5	15,7	21,3	17,2	19,9	12

Suberina

A suberina está presente nas partes aéreas, tubérculos e raízes, em epidermes e outros órgãos de plantas, como a cenoura, batata, beterraba, cebola, etc. É na cortiça que a suberina é encontrada em maiores quantidades, podendo atingir 50% da sua constituição global. A suberina é responsável pela compressibilidade, elasticidade e impermeabilidade da cortiça. A impermeabilidade é conseguida devido ao bloqueio das células, impedindo que se dê a saída dos gases nelas presentes (Gil, s.d). No capítulo 4 entrar-se-á em maiores pormenores relativamente à composição da suberina.

Lenhina

A lenhina é um polímero aromático, insolúvel em água e com uma complexidade química que dificulta o seu isolamento. Na parede celular surge associada à celulose e tem como funções – conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbianos e mecânicos aos tecidos vegetais. A lenhina é constituída por unidades

derivadas do guaiacilpropano, e está interligada com a suberina e hemiceluloses através de ligações covalentes (Silva, W., 2013).

Polissacarídeos

Os polissacarídeos são constituídos por dois polímeros: a celulose e as hemiceluloses. As hemiceluloses estão associadas à celulose e à lenhina na parede celular e são facilmente hidrolisáveis por ácidos, dando origem a compostos monoméricos. As hemiceluloses são parcialmente solúveis em água e em soluções alcalinas (Cordeiro, 1998; Silva, W., 2013).

Os polissacarídeos, em conjunto com a lenhina, são responsáveis pela estrutura de suporte das paredes das células vegetais.

Extractáveis

São compostos “livres” da cortiça, que não se apresentam ligados quimicamente à estrutura principal. Assim é possível isolar estes compostos da cortiça por simples extração com solventes. Os extractáveis podem ser divididos em dois grupos: um constituído por lípidos e outro por compostos fenólicos.

Os lípidos representam cerca de um terço dos extrativos totais, os seus principais constituintes são: a cerina, a friedelina, a betulina e o ácido betulínico. Os lípidos são facilmente extraídos da cortiça por solventes não polares ou de baixa polaridade, como por exemplo, o benzeno e o clorofórmio. Estes compostos extratáveis contribuem para a impermeabilização da cortiça, em conjunto com a suberina (Silva, W., 2013).

Os compostos fenólicos são responsáveis pelas propriedades organoléticas do vinho. Fazem parte dos compostos fenólicos: os fenóis, ácidos benzóicos e ácidos cinâmicos (estão incluídos nos compostos fenólicos simples) e os taninos (que constituem os compostos fenólicos poliméricos). Os taninos apresentam-se em maior percentagem no grupo dos extraíveis da cortiça e são obtidos por extração com água ou solventes polares, como por exemplo o etanol. Os taninos podem ser divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis (constituídos por ésteres do ácido gálico e glucose) e os taninos não hidrolisáveis ou condensados que são formados por policondensação de monómeros do tipo flavonoide (constituídos por polímeros de catequinas e leucoantocianidinas) (Cordeiro, 1998; Silva, W., 2013).

Elementos minerais

A composição mineral da cortiça é constituída, essencialmente, por cinzas que resultam da combustão da matéria orgânica. Pela análise elementar foi possível saber que as cinzas são constituídas por cálcio (elemento mais abundante), fósforo, sódio, potássio e magnésio (Silva, W., 2013).

2.3.2 Descrição do processo produtivo

O processo produtivo considerado será o de uma indústria vertical, a qual integra todos os processos relacionados com o processamento de rolhas de cortiça naturais, desde a extração da cortiça no montado de sobreiro, passando pelo processo produtivo e terminando com a sua expedição.

A matéria-prima utilizada para o fabrico de rolhas, a cortiça, é obtida através da extração da casca dos sobreiros e ocorre no montado de sobreiro. Esta operação inicial designa-se por **descortiçamento** e compreende as seguintes etapas: abertura, separação, traçamento, extração da cortiça, descalçamento e marcação do sobreiro (APCOR, 2015). Na Figura 2-4 estão apresentadas algumas das etapas de descortiçamento da cortiça.



Figura 2-4: Etapas do processo de extração da cortiça do sobreiro: abertura, separação e extração das pranchas de cortiça. Fonte: (APCOR, 2015)

Após o descortiçamento, as pranchas são empilhadas de forma a garantir a **estabilização** da cortiça. Esta fase tem a duração de seis meses, no mínimo, na qual as pranchas sofrem um processo de secagem natural, provocando uma redução da sua humidade de 15 a 30 %, aproximadamente. Neste período considera-se que a cortiça perde a sua seiva, oxida os polifenóis, estabiliza a sua estrutura e que, ainda, ocorre a decomposição da lenhina por lixiviação (Neto, 1995).

Após a estabilização da cortiça, inicia-se o processo produtivo que compreende as etapas de preparação, produção e acabamento. Na Figura 2-5 estão esquematizadas todas as fases do processo produtivo com as respectivas etapas do processo, que serão descritas posteriormente.

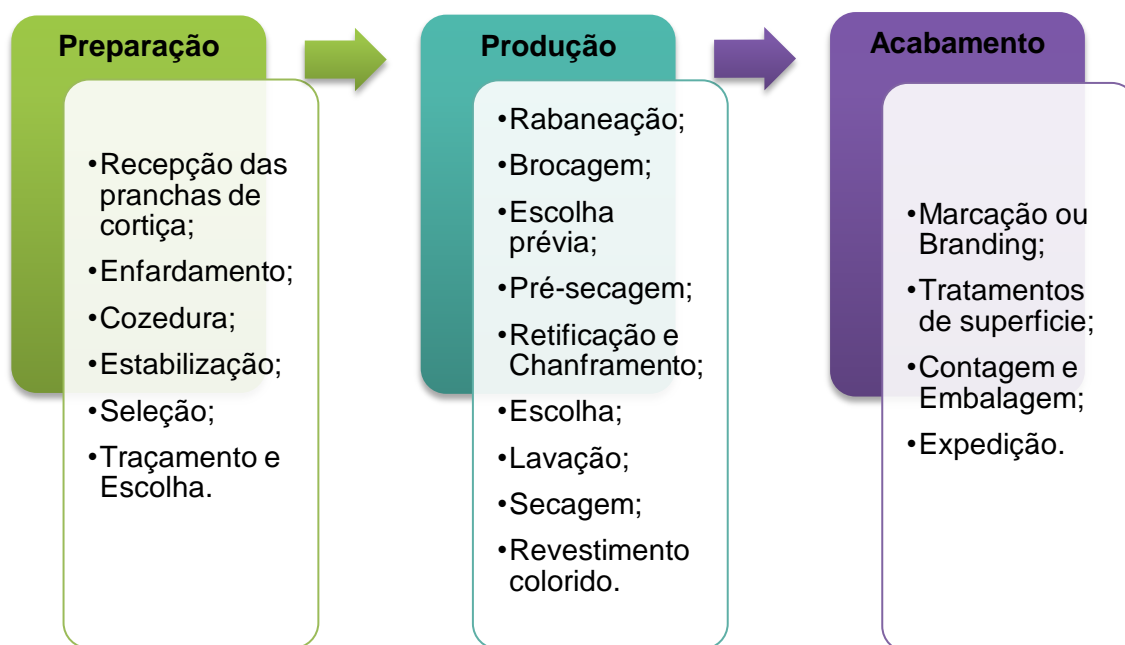


Figura 2-5: Esquema da produção de rolhas de cortiça natural contendo os processos de preparação da cortiça, produção e acabamento das rolhas

Preparação da Cortiça

Inicialmente é efetuada a **recepção** das pranchas de cortiça na indústria. Esta etapa permite a rastreabilidade e a segregação da cortiça com defeitos que não pode ser utilizada para o fabrico de rolhas e discos.

De seguida, sucede-se o **enfardamento** que consiste no agrupamento das pranchas de cortiça em fardos, de acordo com a sua espessura e classe visual (CIPR, 2013).

Posteriormente, a cortiça é submetida a um tratamento com água fervente denominado de **cozedura**, efetuado a 100 °C durante uma hora, no mínimo. Esta operação altera as propriedades físico-químicas da cortiça, promovendo um aumento da sua espessura, tornando-a mais macia e flexível. Durante este processo o gás que está contido nas células da cortiça expande tornando a estrutura da cortiça mais regular e aumentando o seu volume (APCOR, 2015). Esta operação proporciona a extração de substâncias hidro-solúveis e a limpeza da cortiça, promovendo a destruição dos fungos, da lagarta do sobreiro (*Lymantria dispar* L.) e insetos (CIPR, 2013; Neto, 1995). Esta etapa pode ser efetuada em autoclaves (com vapor

sobreaquecido) ou em caldeiras (com água a ferver). Os combustíveis normalmente utilizados são o gás natural e a biomassa (madeira e/ou pó de cortiça). Nesta etapa, são produzidas águas residuais que necessitam de um processo de tratamento antes de ser efetuada a sua descarga para o meio hídrico. São, ainda, produzidas lamas residuais (Silva, 2009).

Após a cozedura, as pranchas são novamente sujeitas a um processo de **estabilização**, que deve ocorrer entre duas a quatro semanas, e tem como objetivo aplanar as pranchas, garantir uma estabilização dimensional e uma redução da sua humidade (Neto, 1995). O local de armazenamento deve ser ventilado e condicionado, para evitar o crescimento desordenado de microrganismos, que possam ter sobrevivido, apesar da microflora ter sido eliminada praticamente na totalidade (Gil, 1998).

Posteriormente, sucede-se a **seleção** que é efetuada através da análise dos poros e defeitos estruturais da cortiça e são separados os refugos. A seleção poderá ser efetuada noutros e em vários momentos do processo de preparação, por exemplo muitas indústrias fazem a seleção antes da cozedura da cortiça.

As etapas seguintes são o **traçamento** - consiste no corte dos bordos - e a **escolha** das pranchas, que é efetuada de acordo com a espessura e qualidade das mesmas (Gil, 1998). Portanto, nestas fases é, também, efetuada a separação do refugo e a classificação das pranchas de cortiça de acordo com a sua qualidade e espessura, formando-se fardos de calibres com diferentes classes: delgadinha, delgada, meia-marca, marca, grossa e triângulo (CIPR, 2013; Gil, 1998). As etapas do processo de preparação descritas anteriormente estão apresentadas na Figura 2-6.



Figura 2-6: Etapas do processo de preparação da cortiça: Enfardamento, Cozedura, Estabilização e Traçamento. Fonte: (APCOR, 2015)

Produção de rolhas

O fabrico das rolhas, tem início no processo de **rabaneação**, no qual são cortadas as pranchas de cortiça, destinadas à produção de rolhas. Estas são cortadas em forma

de tiras ou “rabanadas”, com largura superior ao comprimento da rolha para que seja possível fazer, subseqüentemente, a sua retificação (APCOR, 2015). A espessura com que são feitas as rabanadas é determinante para o diâmetro da rolha. Durante esta etapa do processo são produzidas as rabanadas e as aparas provenientes da rabaneação (Silva, 2009).

As tiras de cortiça passam de imediato para o processo de **brocagem** onde são perfuradas por uma broca de forma a obter uma rolha cilíndrica em conformidade com os limites dimensionais desejados. A perfuração é efetuada no sentido perpendicular ao comprimento da tira (sentido de crescimento da cortiça), para que os canais lenticulares fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha e ao sentido da vedação (CIPR, 2013; Gil, 1998). Os resíduos de cortiça produzidos nesta etapa podem ser utilizados como granulados (para o fabrico de rolhas técnicas) ou aglomerados (para o fabrico de isolamentos) (Silva, 2009).

De seguida, pode-se efetuar uma **escolha prévia**, a fim de separar as rolhas deformadas e partidas. A operação que sucede a escolha prévia é a **pré-secagem** que pretende reduzir o teor de humidade das rolhas de forma a garantir uma humidade adequada para manter a estabilidade dimensional destas. A pré-secagem é efetuada em estufas que podem utilizar gás natural ou eletricidade, como fonte de calor. O tempo que as rolhas devem permanecer na estufa depende da capacidade de secagem das mesmas, do teor de humidade inicial das rolhas, das condições ambientais e da temperatura (Silva, 2009).

Os processos posteriores são a **retificação dimensional** e o **chanframento** das rolhas, nestes é efetuado o polimento do corpo (ponçagem) e do topo (topejamento) através de operações mecânicas que contêm elementos abrasivos (cilindros em rotação e mós perfiladas). Portanto, são processos que têm como objetivo garantir as especificações dimensionais da rolha e que produzem, como principal resíduo, o pó de cortiça.

Após estes processos, efetua-se novamente uma **escolha** das rolhas que consiste na sua classificação e, conseqüente, separação das rolhas de acordo com o aspeto visual – flor, extra, superior, 1ª até 6ª (Nunes, 2013). Nesta etapa são identificados e quantificados os defeitos das rolhas relacionados com a porosidade, defeitos estruturais ou de fabrico. A escolha pode ser efetuada manualmente (através de observação visual são retiradas as rolhas que não satisfaçam os requisitos) ou automaticamente (por contagem ótica dos canais lenticulares, utilizando um feixe luminoso projetado na perimetria e nos topos das rolhas) (Silva, 2009).

Posteriormente, as rolhas são submetidas a um processo de **lavação** que pretende efetuar a desinfecção, limpeza, branqueamento e o despoeiramento destas. Este processo é bastante importante porque permite a remoção/eliminação de microrganismos existentes, evitando, desta forma, uma possível contaminação dos vinhos. Os métodos de lavação que se podem efetuar são inúmeros e envolvem, geralmente, uma lavagem com água, peróxido de hidrogénio, metabissulfito, hidróxido de sódio e/ou outros produtos químicos. Esta etapa é variável de acordo com a empresa no que respeita ao tipo e quantidade de reagentes a utilizar, e de acordo com os requisitos do cliente. Esta etapa do processo resulta na produção de águas residuais com teores elevados de matéria orgânica, que necessitam de um tratamento primário (físico-químico) prévio à descarga no meio hídrico ou num coletor municipal (CIPR, 2103; Neto, 1995).

Após a lavação, as rolhas são encaminhadas para a **secagem** na qual se pretende obter uma redução do teor de humidade. Esta etapa tem como objetivo assegurar um bom comportamento mecânico e boa estabilidade microbiana das rolhas. A secagem pode ser efetuada com ar à temperatura ambiente, ar quente ou, ainda, em estufa de vácuo. Normalmente opta-se pela secagem ao ar quente por motivos económicos e de qualidade do produto final (CIPR, 2103; Silva, 2009).

Sucedem-se o processo de **revestimento colorido** que consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada com a finalidade de uniformizar a cor da superfície e, assim, garantir um melhor aspeto visual das rolhas (CIPR, 2013). Este processo é efetuado através da aplicação de emulsões ou dispersões pigmentadas que conferem à superfície das rolhas uma coloração. As emulsões utilizadas podem ser de base aquosa ou solvente, apesar de atualmente, devido a questões ambientais, ser prática frequente o uso de emulsões em base aquosa. Nesta etapa do processo não são produzidos resíduos (líquidos e sólidos), uma vez que todo o corante fica retido na superfície das rolhas (Silva, 2009).

As etapas do processo produtivo, explicadas anteriormente, estão ilustradas na Figura 2-7.



Figura 2-7: Etapas do processo produtivo das rolhas: Rabaneação, Brocagem, Escolha manual e automática, Lavação, Secagem e Revestimento Colorido. Fonte: (APCOR, 2011)

Acabamento das rolhas

No final do processo, existe uma etapa de acabamento, que tem início na **marcação ou branding** que consiste em imprimir na superfície das rolhas texto e/ou logótipo, assim como a contramarca e o código do fornecedor. Desta forma, assegura-se a rastreabilidade do fornecedor e do cliente. A marcação nos topos deve ser efetuada, unicamente, a fogo, uma vez que um dos topos fica sempre em contacto com o líquido. No corpo da rolha a marcação pode ser feita por impressão a tinta (de qualidade alimentar) ou marcação a fogo, consoante as indicações do cliente.

De seguida, efetuam-se os **tratamentos de superfície** que consistem na lubrificação das rolhas. A lubrificação pretende facilitar a introdução e extração das rolhas do gargalo e, também, melhorar a capacidade de vedação das mesmas. Esta operação é efetuada por dois processos (parafinagem e siliconagem), a frio ou a quente. A parafina a empregar pode ser sólida, em óleo ou em emulsão, o silicone, por sua vez, pode ser utilizado na forma de óleo, emulsão ou elastómero.

O processo produtivo termina com a **contagem e embalagem** das rolhas a qual é efetuada em sacos de polietileno hermético. Por fim, é efetuada a **expedição** das rolhas para o cliente engarrafador (CIPR, 2013; Gil, 1998).

Na Figura 2-8 estão apresentadas as fases do processo de acabamento das rolhas, anteriormente descritas.



Figura 2-8: Fases do processo de acabamento das rolhas: Marcação a fogo e a tinta, Tratamentos de superfície e Contagem e Embalagem das rolhas. Fonte: (APCOR, 2015)

2.4 Impacte Ambiental do Processo Produtivo

2.4.1 Introdução

Para ser possível saber quais as implicações que a produção da rolha de cortiça provoca no meio ambiente - por outras palavras, qual o Impacte Ambiental do fabrico deste produto - é necessário efetuar uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) das rolhas. Desta forma, é necessário seguir um conjunto de metodologias impostas pela norma NP EN ISO 14040:2008. Assim, nesta tese será efetuada uma Avaliação do Impacte Ambiental (AIA) causado pela produção da rolha de cortiça natural durante o seu ciclo de vida.

Considerações Preliminares da Análise do Ciclo de Vida (ACV)

A Análise do Ciclo de Vida surgiu em meados dos anos 60 devido às crescentes limitações das matérias-primas e de recursos energéticos, originando a necessidade de encontrar maneiras de avaliar o uso de energia e de consumo de recursos (Perdigão, 2013; Silva, 2009). Entre 1997 e 2002 implementaram-se as normas internacionais ISO da série 14000 (série de normas relacionadas com o sistema de gestão ambiental), nas quais estão presentes as etapas da metodologia a executar durante a realização de ACV, a nível nacional são representadas, atualmente, pela norma NP EN ISO 14040:2008 (versão portuguesa na norma europeia EN ISO 14040:2006).

De acordo com a norma NP EN ISO 14040:2008, a Análise do Ciclo de Vida (ACV) ou Life-Cycle Assessment (LCA) é definida como sendo uma técnica de avaliação e compilação de entradas, saídas e potenciais impactos ambientais de um produto, ao longo do seu ciclo de vida. Assim, a ACV é a ferramenta para a análise das

problemáticas ambientais de produtos em todas as fases dos seus ciclos de vida – desde a extração de recursos, passando pela produção de materiais e terminando na gestão do produto que posteriormente é “descartado” - por reutilização, reciclagem ou disposição final em aterro. A este género de abordagem dá-se o nome de análise do “berço ao túmulo” (Guinée, 2001). Com a aplicação desta técnica de análise ambiental pode-se saber qual o impacto que determinado produto ou serviço tem no meio ambiente, através da inventariação da energia, materiais relevantes e emissões associadas a um determinado produto/serviço (Perdigão, 2013).

Descrição da metodologia de Análise do Ciclo de Vida de um produto

A metodologia descrita na norma NP EN ISO 14040:2008, consiste numa abordagem sistemática e faseada e da qual fazem parte as seguintes etapas (Perdigão, 2013; Silva, 2009):

- **Definição do objetivo e Âmbito:** define e descreve o produto, processo ou atividade, estabelece o contexto em que a avaliação é realizada e identifica as fronteiras do sistema do produto.
- **Análise de inventário:** efetua-se um fluxograma que apresenta todas as entradas e saídas de cada processo unitário. Neste se identifica e quantifica o uso de energia, água, materiais e emissões ambientais. Desta fase resulta um inventário do sistema para cada processo unitário, onde se demonstram as entradas e saídas de todos os processos, assim como as quantidades finais consumidas e libertadas.
- **Avaliação de Impacte Ambiental (AIA):** avalia e identifica os potenciais impactes ambientais através dos resultados obtidos na fase anterior. Os dados obtidos no inventário serão associados a um número de categorias de impacte ambiental específicas, tornando os resultados mais compreensíveis e facilmente comunicáveis. A AIA contém elementos opcionais, no qual fazem parte: a normalização, agregação e ponderação. Esta etapa também contém elementos obrigatórios sendo eles: a seleção de categorias de impacte, classificação das substâncias/compostos que constam na análise de inventário e caracterização que consiste no cálculo de resultados dos indicadores de categoria.
- **Interpretação:** avalia os resultados da análise de inventário e da avaliação de impacte ambiental, transmitindo os resultados de forma clara e coerente de acordo com o objetivo e âmbito definidos. Nesta fase são analisados os

resultados, descritas sucintamente as conclusões, identificadas as limitações e dadas recomendações tendo em conta os resultados obtidos nas fases anteriores da ACV.

Os resultados de ACV podem servir para vários propósitos, por exemplo para o desenvolvimento e melhoria do produto de forma a minimizar o impacto ambiental global, planeamento estratégico, desenvolvimento de políticas públicas e marketing (Silva, 2009).

2.4.2 Análise do Ciclo de Vida da rolha de cortiça natural

A rolha de cortiça tem características únicas, naturais e inimitáveis que a transformaram no vedante de eleição para todo o tipo de bebidas, nomeadamente os vinhos, espumantes e bebidas espirituosas. Este produto natural protege o vinho contra variações de temperatura e impede a sua degradação com o tempo, favorecendo o seu envelhecimento. Investigações realizadas na Universidade de Bordéus constam que a cortiça contribui de forma única para a evolução do vinho e asseguram que o segredo está na estrutura complexa da cortiça, na qual cada rolha contém cerca de 800 milhões de células de suberina preenchidas com gás similar ao ar. A capacidade de vedação das rolhas verifica-se aquando da sua compressão, pois elas comportam-se como almofadas e tentam voltar ao seu tamanho e forma originais. Assim, adaptam-se ao gargalo e oferecem uma vedação perfeita. As células de ar que estão presentes na estrutura celular da cortiça possibilitam uma penetração mínima de oxigénio após o engarrafamento e, assim, originam condições ótimas para o desenvolvimento do vinho (Corticeira Amorim, s.d).

Posteriormente são apresentadas e descritas as etapas da metodologia da ACV relativamente à rolha de cortiça natural.

2.4.2.1 Definição do objetivo e Âmbito

O objetivo desta tese é, entre outros, avaliar os impactes significativos que a produção da rolha de cortiça natural tem sobre o meio ambiente. A metodologia de ACV que se compreende mais adequada para efetuar o estudo é o método que abrange a análise do “berço ao túmulo”. A inventariação da informação estará relacionada com consumos de materiais e emissões de poluentes. Contudo, este

estudo apenas será realizado até a etapa de Avaliação do Impacte Ambiente (AIA), na qual será apresentada a fase de seleção das categorias de impacte

Nesta tese, as fases do ciclo de vida da rolha de cortiça natural que constarão do estudo incluem: a extração da cortiça no montado de sobreiro, processo produtivo da rolha de cortiça natural e possíveis fins de vida da mesma. Os processos no qual se baseia o estudo são - Gestão Florestal, Preparação da cortiça, Produção da rolha, Acabamento e Fim de vida. A Figura 2-9 demonstra o esquema genérico do ciclo de vida das rolhas de cortiça, no qual estão apresentadas as entradas, processo produtivo e saídas.

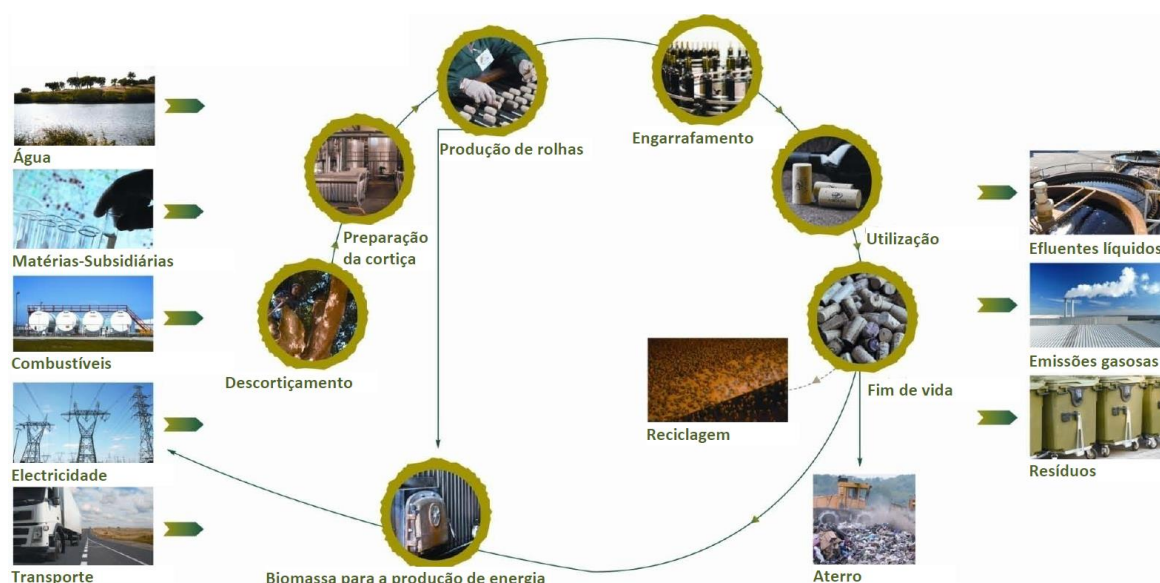


Figura 2-9: Ciclo de vida geral das rolhas de cortiça. Fonte: (Bessa, 2008)

Em cada processo estão abrangidas diversas atividades que foram mencionadas e descritas de forma sucinta no capítulo 2.3.2. Portanto, de seguida serão referidas as entradas e saídas de cada processo/atividade e, apenas, se entrará em maior detalhe nas atividades que não foram descritas anteriormente.

Processo de Gestão Florestal

A Gestão Florestal é o processo a partir do qual é extraída a cortiça (que é a matéria-prima da rolha), por este motivo é o primeiro processo a considerar. Na Gestão Florestal são consideradas as atividades de poda, desbaste, corta-mato e gradagem, fertilização, resíduos florestais, descorticação e estabilização.

Na poda e desbaste obtêm-se resíduos de madeira de árvore que podem ser utilizados para alimentação a fornos ou para produção de carvão natural. O corta-

mato e a gradagem são atividades de limpeza e manutenção do montado. Destas resulta mato solto que é depositado no próprio montado até ser decomposto e envolvido pelo solo.

A fertilização é um processo importante porque há a necessidade de adição de fertilizantes ao solo para promover um crescimento mais eficaz dos sobreiros. Nestas situações, os fertilizantes utilizados são constituídos por cal, óxido de fósforo (P_2O_5), óxido de potássio (K_2O), cálcio, magnésio e boro (Silva, 2009).

Considera-se que as atividades de extração da cortiça e estabilização devem ser parte integrante do processo de Gestão Florestal, uma vez que são efetuadas no montado de sobreiro e, posteriormente, seguem o seu percurso para a indústria transformadora de cortiça. A estabilização, ocorre após o descortiçamento, é um processo de estabilização física da cortiça, na qual a cortiça fica ao ar livre durante 6 meses. Após decorrido o tempo de estabilização a cortiça pode ser vendida aos industriais que a transformam ou (considerando que os proprietários dos montados possuem indústrias de transformação de cortiça) é efetuado o seu transporte para as unidades industriais de preparação, produção e, posterior, acabamento.

Portanto, no processo de Gestão Florestal são necessários fertilizantes e obtêm-se resíduos de madeira de árvore e mato solto. Também são consideradas as emissões gasosas causadas pelo uso de combustíveis em: motosserras (usadas no desbaste), tratores (usadas no corta-mato e gradagem) e camiões (usados no transporte para unidades industriais).

Preparação da cortiça

Após as atividades de descortiçamento e estabilização, a cortiça segue para a indústria preparadora que contempla as atividades de receção da matéria-prima, enfardamento, cozedura, estabilização, seleção, traçamento e escolha.

A receção da cortiça é uma atividade da qual se obtêm desperdícios e refugos provenientes de segregação dos calços e cortiça não conforme para o fabrico de rolhas de cortiça natural.

A atividade de enfardamento consiste em agrupar as pranchas de cortiça, portanto não gera resíduos.

A cozedura é um processo que produz um efluente residual líquido que apresenta elevada carga orgânica, sólidos suspensos, fenóis, entre outros e forma lamas residuais. Assim, o efluente resultante necessita de tratamento antes de ser efetuada

a sua descarga. Nesta atividade são utilizados combustíveis (gás natural ou biomassa) para alimentação às autoclaves ou caldeiras e, das quais, resultam emissões gasosas. A atividade de estabilização é a que sucede à cozedura, nesta fase as pranchas de cortiça ficam ao ar livre e não se verificam a presença de resíduos ou efluentes.

Posteriormente seguem-se as atividades de seleção, traçamento e escolha das pranchas das quais se obtêm desperdícios, refugos e aparas que podem ser utilizadas para a produção de rolhas aglomeradas.

Resumindo, o processo de Preparação da Cortiça inicia-se com a receção da cortiça, necessita de água para a cozedura e combustíveis. Deste processo resultam emissões gasosas e resíduos, nomeadamente desperdícios, refugos e aparas, que podem ser utilizados como matéria-prima para outras indústrias (por exemplo a indústria granuladora) e, assim, pode-se considerar que não há formação de grande quantidade de desperdícios devido a estes serem reutilizáveis (Silva, 2009). O transporte das pranchas de cortiça é efetuado com empilhadores que necessitam de combustíveis e provocam a emissão de gases.

Produção de rolhas

O processo seguinte é a Produção de rolhas que engloba diversas atividades, desde a rabaneação até ao revestimento colorido (atividade opcional).

A rabaneação é uma atividade que gera as “rabanadas” ou tiras de cortiça que, posteriormente, serão brocadas e as aparas, podem ser utilizadas como subprodutos para a indústria aglomeradora.

Sucessivamente ocorre a etapa de brocagem, da qual resultam diversos resíduos que podem ser utilizados como subprodutos. Por exemplo, podem ser usados no fabrico de granulados de cortiça, para a produção de rolhas técnicas, ou para a produção de cortiça aglomerada, para aplicações em isolamentos ou construção civil.

Na escolha prévia são segregadas as rolhas que apresentam defeitos, sendo que estas podem ser utilizadas para o fabrico de rolhas técnicas.

De seguida, ocorre o processo de pré-secagem que envolve a utilização de gás natural para aquecimento da estufa e, conseqüentemente, há a formação de emissões atmosféricas.

Posteriormente, sucede-se o processo de retificação que engloba o processo de ponçagem, topejamento e chanframento. É nesta fase do processo que se obtém a maioria do resíduo de pó de cortiça. Este resíduo pode ser utilizado como subproduto no processo de fabrico de rolhas colmatadas e/ou pode ser utilizado como recurso energético em caldeiras apropriadas para alimentação de biomassa (Silva, 2009).

Prossegue-se a escolha das rolhas onde é efetuada a seleção por classes de qualidade, esta operação não gera resíduos, uma vez que as rolhas que não preenchem os requisitos são enviadas para a indústria aglomeradora.

O processo seguinte é a lavação onde são utilizados produtos químicos (desde oxidantes, catalisadores e neutralizantes) e há formação de águas residuais com elevada carga orgânica que devem ser tratadas antes de se efetuar a descarga. Normalmente os processos de tratamento destes efluentes envolvem processos de coagulação, floculação e decantação, sendo que as lamas formadas são depositadas em aterro. As embalagens, que contêm os reagentes e produtos químicos, quando ficam vazias são devolvidas aos fornecedores para reutilização.

Posteriormente ocorre a etapa de secagem que é efetuada com a utilização de ar quente, usualmente. A secagem é um processo que necessita de energia – gás natural, se a secagem utilizar ar quente, ou eletricidade, se a secagem for efetuada em estufa de vácuo. Consequentemente há a emissão de poluentes atmosféricos (Silva, 2009).

No revestimento colorido não se geram resíduos nem efluentes (líquidos e gasosos), porque o produto aplicado fica todo reticulado na superfície das rolhas. Contudo, existe como resíduo as embalagens de plástico que contêm as emulsões/pigmentos, que após ficarem vazias, normalmente, são devolvidas aos fornecedores para reutilização.

Resumindo, a Produção de Rolhas necessita de água, produtos químicos, emulsões pigmentadas, gás natural (combustível) e proporciona a formação de aparas, resíduos da brocagem, rolhas defeituosas, pó de cortiça, águas residuais, lamas residuais, emissões gasosas e embalagens de plástico. Como já foi referido, as aparas, os resíduos da brocagem e as rolhas com defeito podem ser utilizadas pela indústria granuladora (e, posteriormente, pela indústria aglomeradora) e o pó de cortiça pode ser utilizado no processo de fabrico de rolhas colmatadas e/ou em caldeiras alimentadas a biomassa. Neste processo é necessária a utilização de eletricidade para o funcionamento dos equipamentos. O transporte das rolhas para as diversas atividades é efetuado por sacos de ráfia utilizando empilhadores para o caso, nos quais é necessário combustível e há a emissão de gases.

Acabamento

O processo final de produção de rolhas de cortiça natural é o Acabamento que envolve as etapas de Marcação, Tratamentos de Superfície, Contagem e Embalagem e Expedição.

A Marcação é efetuada por uma impressão a fogo ou a tinta (de qualidade alimentar) e não produz resíduos nem efluentes, apenas se obtêm embalagens de metal, que continham a tinta, que são devolvidas ao fornecedor e este é que se responsabiliza pelo seu tratamento e/ou eliminação.

Os Tratamentos de Superfície consistem na lubrificação das rolhas e utilizam produtos hidrofóbicos, com aquecimento, como parafinas (sólidas, em óleo ou em emulsão) e silicones (elastómero, em óleo ou em emulsão), a fim de impermeabilizar as rolhas. Nesta etapa também não se produzem resíduos apenas resultam embalagens de metal.

A etapa de Contagem e Embalagem é efetuada em sacos impermeáveis, a vácuo, e em atmosfera de dióxido de enxofre. Portanto, são geradas emissões gasosas derivadas ao agente desinfetante (dióxido de enxofre) e são utilizadas caixas de cartão para efetuar colocar os sacos de rolhas.

Posteriormente é efetuado a Expedição na qual são transportadas as rolhas para o cliente engarrafador. O transporte este pode ser realizado através de camião, navio ou avião dependendo da localização do cliente, nestes meios são utilizados combustíveis e geradas emissões gasosas.

Portanto, o processo de Acabamento necessita de tinta de qualidade alimentar, silicone e parafina, sacos de polietileno hermético, dióxido de enxofre, caixas de cartão e combustíveis. Em relação às saídas apenas são formadas emissões gasosas e descartadas embalagens de metal.

Utilização

As rolhas de cortiça natural são utilizadas para vedação do gargalo das garrafas de vinho. Estas após os processos de fabrico terminarem e de serem expedidas, sofrem um processo de engarrafamento por parte do produtor do vinho. Os equipamentos utilizados para este efeito são bastante diversos mas, por norma, baseiam-se em técnicas similares – as rolhas são colocadas em pré-compressão, posteriormente a rolha comprimida é introduzida no gargalo e, no momento seguinte, esta tenta recuperar as dimensões iniciais promovendo a vedação da garrafa devido à sua compressão às paredes desta (Silva, 2009).

Após a rolha ser introduzida no gargalo da garrafa é parte integrante da embalagem do vinho. Em relação ao rumo que as garrafas de vinho podem ter e por onde irão passar, depende bastante da localização do seu produtor e dos seus clientes. A utilização da rolha cessa quando esta é retirada da garrafa e é rejeitada pelos consumidores. Nesta tese não se vai ter em consideração este processo de ciclo de vida, uma vez que o trajeto que o vinho pode fazer desde que é colocada a rolha no gargalo até à sua rejeição é bastante disperso.

Fim de vida

Com já foi mencionado, a rolha de cortiça termina o seu ciclo de vida quando é retirada do gargalo da garrafa e, normalmente, tem o mesmo fim que os resíduos sólidos urbanos (RSU). Estudos efetuados demonstram que a deposição e incineração são as soluções mais utilizadas, na Europa, para o destino dos resíduos sólidos urbanos (Silva, 2009).

O fim de vida mais amigo do ambiente que as rolhas de cortiça podem ter é a reciclagem ou reutilização. A reciclagem permite aumentar o ciclo de vida dum produto contrariando a tendência linear de geração de resíduos. A reciclagem de rolhas de cortiça iniciou-se, em Portugal, em 2008, com o projeto Green Cork - uma parceria da Corticeira Amorim com a Quercus (Associação Ambiental nacional). Esta iniciativa estendeu-se para outros países, nomeadamente, Espanha, EUA e Canadá, França, Itália, entre outros (Amorim, s.d; Green, s.d).

Após a rolha ser retirada da garrafa, a cortiça fica exposta ao ar e aí podem ser desenvolvidos fungos e bactérias que impedem que este produto seja reutilizado numa escala industrial noutras garrafas. Contudo, as rolhas de cortiça podem ser reutilizadas em produtos artesanais ou podem ser recicladas. As rolhas recolhidas são tratadas e trituradas numa unidade de reciclagem de cortiça, aí são transformadas em granulados, que voltam a ser matéria-prima. Portanto, a cortiça reciclada é utilizada para integrar uma infinidade de aplicações, por exemplo - revestimentos, isolamentos, caiaques de alta competição, componentes de automóveis e aviões, peças de *design* e de moda (Amorim, s.d; Green, s.d).

Outros motivos para promover a reciclagem de cortiça estão relacionados com a emissão de gases que provocam o efeito de estufa e, conseqüente, aquecimento global. Estima-se que os montados de sobro absorvem 4,8 milhões de toneladas de CO₂ por ano, só em Portugal. Ao se efetuar a reciclagem da cortiça evitam-se emissões de CO₂ para a atmosfera, contrariamente ao que se verifica quando esta é incinerada ou decomposta. Pois, em cada tonelada de rolhas de cortiça estão retidas

cerca de 1,07 toneladas de CO₂ e em cada rolha estão absorvidas 112 gramas deste gás (Green, s.d).

Portanto, o destino que a rolha de cortiça pode ter é a deposição em aterro, incineração, reciclagem ou reutilização. Sendo as saídas emissões gasosas, granulados utilizados como matéria-prima e novos produtos.

2.4.2.2 Inventário

Como já foi referido anteriormente, neste estudo o interesse está em saber apenas quais os impactes ambientais que a produção da rolha de cortiça tem sobre o meio ambiente. Assim, não será necessário obter um indicador único de impacte ambiental e, desta forma, não será apresentado um inventário com os balanços de massa e energia relacionados com o ciclo de vida da rolha de cortiça. Portanto, nesta secção serão apenas mencionadas as entradas e saídas de materiais e energia dos diversos processos. Na Figura 2-10 está apresentado um esquema que contém uma listagem de recursos, energia, materiais e emissões de poluentes para o ar, solo e água.

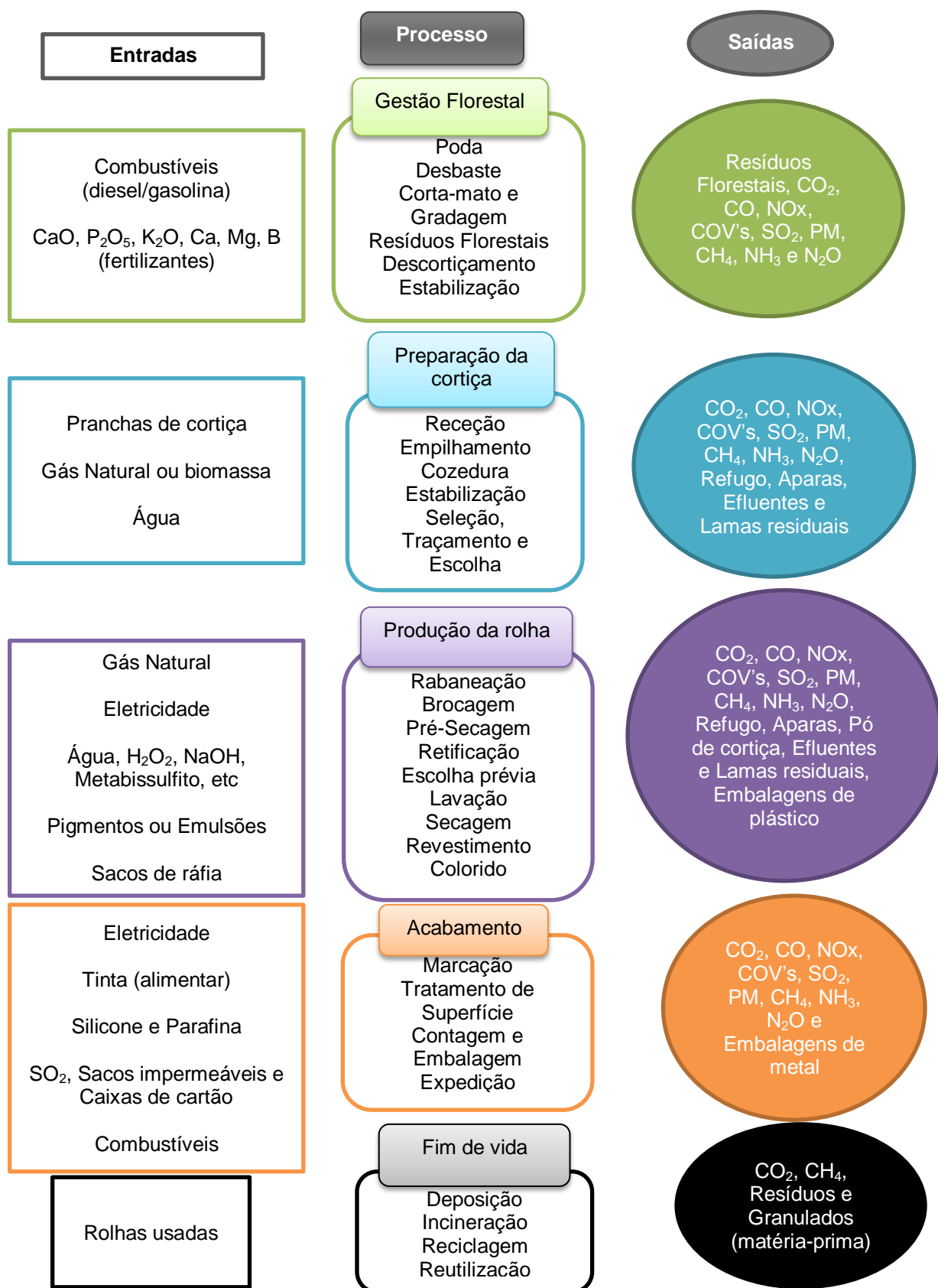


Figura 2-10: Fluxos de entradas e saídas do sistema em estudo para todos os processos da análise do ciclo de vida da rolha de cortiça natural

2.4.2.3 Avaliação do Impacte Ambiental (AIA)

A metodologia utilizada para avaliar os impactes ambientais relacionados com a conceção da rolha de cortiça natural é a do Guia Operacional para as Normas ISO, desenvolvida pelo Centro de Ciências do Ambiente, da Universidade de Leiden. Das várias categorias apresentadas na literatura foram consideradas as seguintes – Aquecimento Global, Acidificação, Dessecação, Ecotoxicidade, Eutrofização, Consumo de Recursos Não Renováveis, Oxidação Fotoquímica e Toxicidade Humana. A escolha destas categorias está relacionada com o género de emissões e resíduos que são produzidos no ciclo produtivo da rolha de cortiça natural.

Aquecimento Global

Esta categoria está relacionada com as emissões de determinados gases com efeito de estufa para a atmosfera, por exemplo CO₂, CH₄, NO₂ e CFC. Estes gases absorvem radiação infravermelha com comprimento de onda grande. Este fenómeno provoca alterações climáticas que poderão ter como consequências o aumento da desertificação, a subida do nível de água no mar. De acordo com o Guia Operacional das Normas ISO, esta categoria de impacto é quantificada recorrendo ao “Potencial de Aquecimento Global” (PAG), expressa em kg CO₂ equivalente, é efetuada uma comparação de efeito da emissão de 1 kg de CO₂ com o efeito do gás que se pretende quantificar (Guinée, 2001; Perdigão, 2013; Silva, 2009).

Acidificação

Os poluentes acidificantes representam uma grande variedade de impactos no solo, água subterrânea e superficial, organismos aquáticos, ecossistemas e materiais (por exemplo, os edifícios). A acidificação está relacionada com as chuvas ácidas que, aquando da sua ocorrência, podem depositar-se no solo ou água, provocando desequilíbrios nos ecossistemas. A acidificação resulta da reação do SO₂ e NO₂ com o vapor de água, originando ácidos sulfúricos, nítricos e chuvas ácidas, ou seja, este fenómeno ocorre devido à libertação de protões H⁺ nos ecossistemas. Portanto, os maiores poluentes acidificantes são: o SO₂, NO_x e NH_x. A quantificação desta categoria de impacte é assegurada pelo “Potencial de Acidificação” (PA) e é expressa em kg SO₂ equivalente. As áreas de proteção são o ambiente natural, as ações antropogénicas, saúde humana e recursos naturais (Guinée, 2001; Perdigão, 2013; Silva, 2009).

Dessecação

A dessecação está relacionada com o grupo de problemas ambientais causados pela escassez de água devido a extração de água subterrânea para a utilização em ambiente industrial e para utilização como água potável (Guinée, 2001).

Ecotoxicidade

Esta categoria de impacto abrange o impacto de substâncias tóxicas no ecossistema aquático e terrestre. As áreas que necessitam de proteção são o ambiente e os recursos naturais. Esta categoria tem uma grande variedade de métodos que permitem a sua quantificação, mas estes fatores são normalmente quantificados através do “Potencial de Ecotoxicidade” (PTE). A ecotoxicidade é expressa em m³ água (se as emissões para a água forem consideradas tóxicas para o ecossistema aquático) e por kg solo (se as emissões para o solo forem consideradas tóxicas para o ecossistema terrestre) (Guinée, 2001).

Eutrofização

Esta categoria está relacionada com a excessiva concentração de macronutrientes no ambiente aquático e terrestre, nomeadamente azoto, fósforo e compostos orgânicos biodegradáveis. O enriquecimento de nutrientes pode causar uma alteração indesejada na composição das espécies e uma produção elevada de biomassa nos ecossistemas aquático e terrestre. No ecossistema aquático o aumento da produção da biomassa pode originar uma depressão dos níveis de oxigénio, devido ao consumo adicional de oxigénio pela decomposição da biomassa. A decomposição da biomassa (algas, por exemplo) origina a libertação de gases (essencialmente metano), que é bastante tóxico e que leva à formação de algas malignas. A quantificação do impacto eutrofização é obtida através do “Potencial de Eutrofização” (PE) e é expressa em kg PO₄³⁻ equivalente, onde o efeito dos restantes gases é comparado com o efeito do fosfato (Guinée, 2001).

Consumo de Recursos Não Renováveis

Esta categoria de impacto está relacionada com a extração de minerais e combustíveis fósseis. O consumo de recursos não renováveis é quantificado para cada género de combustíveis fósseis tendo com base as suas reservas e expressa-se em kg antimónio equivalente (Silva, 2009).

Oxidação Fotoquímica

A oxidação fotoquímica consiste na formação de compostos químicos reativos, como o ozono, por ação da luz solar sobre certos poluentes do ar primário. Estes compostos reativos podem ser prejudiciais para a saúde humana e para os ecossistemas. As áreas de proteção relevantes são a saúde humana, ação antropogénica, ambiente e recursos naturais. Os foto-oxidantes podem ser formados na troposfera sob a influência da luz ultravioleta, através da oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COV's) e monóxido de carbono (CO) na presença de óxidos de azoto (NOx). O azoto é considerado o composto oxidante mais importante, juntamente com o peroxi-acetil-nitrato (PAN) – um dos principais constituintes do smog fotoquímico urbano. Esta categoria de impacto é quantificada recorrendo ao "Potencial de Formação de Ozono Fotoquímico" (PFOF) e é expressa em kg etileno equivalentes, na qual é comparado o efeito dos outros gases com o efeito do etileno (Guinée, 2001).

Toxicidade Humana

A Toxicidade Humana está relacionada com o impacto da saúde humana face à emissão de substâncias tóxicas para o meio ambiente. Esta categoria tem uma grande variedade de métodos que permitem a sua quantificação, contudo esta categoria de impacto pode ser obtida através do "Potencial de Toxicidade Humana" (PTH). Esta categoria é expressa em kg 1,4-diclorobenzeno equivalente (Guinée, 2001).

O estudo efetuado permite concluir que a produção de rolhas de cortiça naturais contribui para oito categorias de impacto ambiental, já apresentadas anteriormente.

Na Tabela 2-4 está apresentado um quadro síntese com as emissões produzidas nos vários processos que contemplam o ciclo de vida das rolhas de cortiça naturais, indicando qual o meio que sofreu poluição e os respetivos impactos ambientais associados a essas emissões.

Tabela 2-4: Quadro síntese do impacto ambiental associado ao ciclo de vida de rolhas de cortiça natural

Processo	Meio Poluído	Emissões	Impacto Ambiental
Gestão florestal	Ar	CO ₂ , CO, NO _x , COV's, SO ₂ , PM, CH ₄ , NH ₃ e N ₂ O	Aquecimento Global Acidificação Oxidação Fotoquímica Consumo de Recursos Não Renováveis
	Solo/Resíduos Sólidos	Resíduos florestais	
Preparação da cortiça	Ar	CO ₂ , CO, NO _x , COV's, SO ₂ , PM, CH ₄ , NH ₃ e N ₂ O	Aquecimento Global, Acidificação, Diminuição da Camada de Ozono Oxidação Fotoquímica Consumo de Recursos Não Renováveis Dessecação Eutrofização Ecotoxicidade
	Água	Efluentes e Lamas Residuais	
	Solo/Resíduos Sólidos	Refugos e Aparas (Resíduos de cortiça)	
Produção das rolhas	Ar	CO ₂ , CO, NO _x , COV's, SO ₂ , PM, CH ₄ , NH ₃ e N ₂ O	Aquecimento Global, Acidificação Oxidação Fotoquímica Consumo de Recursos Não Renováveis Dessecação Eutrofização Ecotoxicidade
	Água	Efluentes e Lamas Residuais	
	Solo e Resíduos Sólidos	Refugo, Aparas e Pó de cortiça	
Acabamento	Ar	CO ₂ , CO, NO _x , COV's, SO ₂ , PM, CH ₄ , NH ₃ e N ₂ O	Aquecimento Global, Acidificação, Diminuição da Camada de Ozono Oxidação Fotoquímica Consumo de Recursos Não Renováveis Ecotoxicidade
	Solo/Resíduos Sólidos	Embalagens de metal	
Fim de vida	Ar	CO ₂ , CH ₄	Aquecimento Global Consumo de Recursos Não Renováveis Ecotoxicidade
	Resíduos Sólidos	Resíduos e Granulados	

3. Otimização do tratamento da água de cozedura da cortiça

A água é um recurso que deve ser usado para benefício dos seres humanos sem comprometer as necessidades dos ecossistemas e a sua qualidade.

A utilização descontrolada de um recurso, ainda que renovável, origina desperdício, ineficácia e custos desnecessários, comprometendo o uso deste pelas gerações futuras.

Atualmente é obrigatória a adoção de políticas ambientais mais exigentes. A utilização eficiente dos recursos é imperativa das políticas públicas, nas quais estão incluídas a política do ambiente. Pretende-se que no futuro o país seja menos vulnerável às variações climáticas, abandone a cultura de desperdício e que se apresente com padrões de eficiência exigentes e sustentáveis para a utilização de água.

3.1 Introdução

3.1.1 Estimativa do consumo de água na indústria

Consumo de Água Nacional

O Plano Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA) visa a otimização do uso da água e a redução de perdas de água. O PNUEA é um instrumento que integra várias políticas, estabelece ligações entre a energia, a água, a indústria e a agricultura. É um instrumento de gestão indispensável no que respeita a proteção de Recursos Hídricos, essencialmente num país onde a variabilidade climática está mais acentuada e que provoca situações recorrentes de stress hídrico (APA, 2012).

Em 2000, a procura anual de água estimada, em Portugal, foi de 7.500 milhões m³ (aproximadamente), tendo em conta três setores consumidores: urbano, agrícola e industrial. Em 2009, a procura total de água diminuiu cerca de 43%, em comparação com o ano de 2000, esta diminuição deveu-se à redução de perdas de água nos sistemas de transporte e distribuição.

A água captada não é totalmente utilizada para os fins predestinados, uma vez que uma parte desta é desperdiçada devido a existirem perdas nos sistemas de armazenamento, transporte e distribuição e no uso ineficiente da água para os fins previstos. As metas estipuladas pelo PNUEA para o desperdício de água no setor

industrial, aplicáveis num prazo de 10 anos, foram de 15%. Desta forma será possível alcançar uma eficiência de uso de 85%. É previsível que a ineficiência do uso da água por setor tende a diminuir ao longo dos anos (APA, 2012).

Consumo de Água e Produção de Efluentes na Indústria Corticeira

De acordo com dados da empresa “Corticeira Amorim” referentes ao consumo de água, pelo grupo, desde 2010 até 2012, verificou-se que o consumo anual de água foi aumentando, sendo que a principal fonte de captação de água foi subterrânea (Corticeira Amorim, 2012).

Pela análise da Tabela 3-1, verifica-se um ligeiro aumento do consumo de água comparativamente aos anos anteriores, justificado pela presença de fugas de água e à introdução de novos processos de fabrico, que necessitam de maior consumo de água.

Tabela 3-1: Consumo de água na indústria corticeira “Corticeira Amorim”, pela rede pública e por captação subterrânea, de 2010 até 2012. Fonte: (Corticeira Amorim, 2012)

	2010	2011	2012
Rede pública (m ³)	49 703	39 487	41 428
Captação subterrânea (m ³)	362 490	385 857	429 979
Total (m³)	412 192	425 343	471 408
Vendas (Milhões €)	456 8	494 8	534 2
Consumo água/1 M€ de vendas (m³)	902	860	882

Na indústria corticeira, os processos responsáveis pelo maior consumo de água são a cozedura e a lavação, dos quais resultam efluentes com características distintas – um efluente proveniente da cozedura das pranchas de cortiça e outro produzido durante a lavagem das rolhas. O efluente resultante da cozedura da cortiça é o que apresenta maiores problemas em relação às questões ambientais, nomeadamente no que respeita à sua descarga no meio hídrico.

A Tabela 3-2 apresenta a quantidade de efluentes produzidos na indústria corticeira, entre 1998 e 2012 e verifica-se, através dos volumes produzidos, uma redução da produção de águas residuais do ano 1998 até 2010. Seria expectável uma diminuição na produção de efluentes ao longo dos anos face à crescente preocupação com a preservação e conservação dos recursos hídricos. Contudo, e uma vez que os dados

apresentados têm apenas em consideração uma empresa em particular, o que se observa é um aumento da produção de águas residuais desde 2010 até 2012, devido à ocorrência de consumo de água inesperado nessa empresa em particular.

Tabela 3-2: Produção de efluentes residuais (industriais e domésticos) em Indústrias Corticeiras, segundo duas fontes, desde 1998 até 2012

	1998	2010	2011	2012
	(Guia Técnico, 2011)	(Corticeira Amorim, 2012)		
Efluentes industriais (m³)	-	126 626	148 020	179 160
Efluentes Domésticos (m³)	-	36 232	28 737	23 625
Efluentes de cozedura da cortiça (m³)	396 332	-	-	-
Efluentes de lavação das rolhas (m³)	277 468	-	-	-
Produção Total Efluentes (m³)	673 800	162 858	176 757	202 785

3.2 Estado de Arte

3.2.1 Caracterização da água de cozedura da cortiça

A água de cozedura é reutilizada cerca de 20-30 vezes em diferentes “caldeiradas” até à sua saturação. Posteriormente é encaminhada para os sistemas de tratamento de água residuais preliminares (Pintor, 2010). Estima-se que os efluentes produzidos nesta etapa do processo correspondam a um volume médio de 400 L/tonelada de cortiça preparada, correspondendo a um intervalo de 140 L/tonelada até 1 200 L/tonelada (Gil, 1998; Pintor, 2010). Em relação à quantidade de água necessária para a cozedura, estimou-se um índice de cozedura de cortiça bruta de 700 kg/m³, considerando 8 horas de trabalho (Gil, 1998).

O efluente produzido neste processo apresenta uma composição variada, complexa e com elevada carga orgânica, devido à solubilidade de determinados compostos em

água. Esta água residual é caracterizada por elevadas concentrações de compostos fenólicos (que originam um efluente pouco biodegradável), como: ácidos fenólicos (dos quais fazem parte o ácido gálico, protocatecuico, vanílico, siríngico, ferúlico e elágico), taninos (composto que apresenta elevada toxicidade), 2,4,6-tricloroanisol (TCA), pentaclorofenol, ácido benzóico e ácidos cinâmicos (Pintor, 2010; Silva, 2011; Silva, W., 2013).

Tabela 3-3: Caracterização geral do efluente residual da cozedura da cortiça: intervalo de valores médios, valores médios e Valores Limite de Emissão (VLE)

Parâmetro	Intervalo de Valores médios (Machado, 2005)	Valores médios Neto (1995)	VLE (Decreto-Lei N.º 236/98)	Expressão dos resultados
pH	4,5 – 5,5	4,62	6,0 – 9,0 ¹	Escala Sörensen
T amostragem	85 – 95	98	Aumento de 3°C ²	°C
CBO₅	1 100 – 1 800	1 124	40	mg/L O ₂
CQO	4 500 – 5 500	5 093	150	mg/L O ₂
SST	500 – 1 000	1 775	60	mg/L
Cobre Total	0,4 – 0,7	0,6	1,0	mg/L Cu
Ferro Total	5 – 6	6,4	2,0	mg/L Fe
Cheiro	Detetável na diluição 1:20	Detetável na diluição 1:20	Não detetável na diluição 1:20	-
Cor	Visível na diluição 1:20	Visível na diluição 1:20	Não visível na diluição 1:20	-
Fenóis	0,4 – 0,7	0,6	0,5	mg/L C ₆ H ₅ OH
Polifenóis	600 - 900	857	-	mg/L
Sulfatos	100 – 150	151	2 000	mg/L SO ₄
Nitratos	10 - 15	13,04	50	mg/L NO ₃

Na Tabela 3-3 está representada uma caracterização geral do efluente proveniente da cozedura da cortiça, na qual se apresentam valores médios obtidos por autores distintos e os VLE de alguns parâmetros para a descarga de águas residuais em meio hídrico, de acordo com o Decreto-Lei (D.L) n.º 236/98 de 1 de Agosto, anexo XVIII. O

¹ Valor médio diário poderá no máximo estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

² Temperatura do meio recetor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2º.

pH ácido, característico deste efluente, deve-se a presença de ácidos carboxílicos no meio aquoso, um dos vários parâmetros que impossibilita a descarga do efluente em meio hídrico, como se pode observar na Tabela 3-3.

A presença de compostos polifenólicos leva à formação de grandes quantidades de SST, Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅), CQO, baixa biodegradabilidade, cor (castanho escuro) e cheiro intensos.

3.2.2 Tratamento Atual dos Efluentes da Indústria Corticeira

As águas residuais produzidas apresentam elevada carga orgânica e relativa toxicidade dos compostos presentes em solução (que pode inibir os microrganismos mais sensíveis à presença de polifenóis), originando um efluente não biodegradável que impossibilita a aplicação de um tratamento biológico. Anteriormente, devido à dificuldade em efetuar o tratamento do efluente, este era descarregado diretamente no meio hídrico, verificando-se o não cumprimento dos valores limite de emissão impostos pelo D.L n.º 236/98 (Machado, 2005; Pintor, 2010).

Foram vários os métodos de tratamento estudados até ao momento com a finalidade de evitar a ocorrência de efeitos negativos no meio ambiente. O tratamento por coagulação/floculação com e sem flutuação é um dos processos mais utilizados para a remoção da matéria orgânica de difícil degradação, sendo possível, posteriormente, associar um processo de tratamento biológico.

Processos de purificação por membranas e oxidação química (por reagente de Fenton) ou Processos de Oxidação Avançados (POA) e de osmose inversa (OI) são outros exemplos de tratamento do efluente (Pintor, 2010).

Os processos de membranas disponíveis são de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), que diferem apenas no tamanho dos poros da membrana. A degradação biológica, adsorção em carvão ativado e permuta iónica são outros processos de tratamento destes efluentes. Os tratamentos mais utilizados e com melhores resultados para a depuração destas águas residuais são: os processos biológicos aeróbios e/ou anaeróbios, entre os quais se destaca o processo de lamas ativadas (Pintor, 2010).

Processos de Oxidação Avançados que utilizam oxidantes como ozono, radiação UV e o reagente de Fenton, resultam com sucesso no tratamento deste efluente, sobretudo na redução da CQO, especialmente se forem associados com processos de tratamento biológico ou filtração por membranas. O tratamento físico-químico

(ozonização com presença de peróxido de hidrogénio e radiação UV) permite uma redução da CQO de 90%. Também é possível obter esta redução utilizando um processo de tratamento biológico e, posteriormente, um processo de oxidação por reagente de Fenton. Outros autores apontam que a combinação de processos de oxidação avançados e filtração por membranas (nomeadamente UF) uma vez que apresentam resultados promissores no que respeita a redução de CQO, Carbono Orgânico Total (COT) e cor (Pintor, 2010).

3.2.2.1 Tratamento primário – processo de tratamento por membranas

Filtração é o processo de separação/remoção de matéria coloidal e particulada de um líquido. Na filtração por membranas, o intervalo do tamanho de partículas é extenso e inclui os constituintes dissolvidos de um líquido (gama de 0,0001 a 1,0 μm). O processo de filtração por membranas serve como uma barreira seletiva que permite a passagem de certos componentes e a retenção de outros que estão presentes no líquido.

A corrente da água de alimentação corresponde à entrada do líquido que se pretende tratar. O líquido que passa através da membrana semipermeável é designado de permeado e o restante que contém os componentes retidos é o concentrado.

O processo de filtração tem início com a pressurização da solução de alimentação, através de uma bomba que também fornece pressão para a circulação do líquido no sistema. Existe uma válvula que é usada para manter a pressão de retenção e a saída do permeado. Os constituintes da água de alimentação acumulam-se nas membranas, contribuindo para o aumento da pressão no lado da alimentação, que se irá refletir no fluxo da membrana (por exemplo, no caudal que passa através da membrana) que diminui, assim como, a quantidade de permeado obtido. Sempre que o desempenho da membrana é comprometido, é necessário iniciar um ciclo de lavagem e limpeza (Metcalf & Eddy, 2003).

Os processos de membranas incluem a MF, UF, NF, OI, diálise e eletrodialise (ED). As membranas são classificadas de acordo com: o tipo de material da membrana; a natureza da força motriz; mecanismos de separação e do tamanho a que se pretende a separação.

Microfiltração (MF)

As membranas de microfiltração são as mais comuns e são feitas de polipropileno, acrilonitrilo, nylon e politetrafluoretileno. A microfiltração é usada, geralmente, para

substituir a filtração em profundidade, para a redução da turvação, remoção de sólidos suspensos residuais e redução de bactérias que condicionam a desinfecção eficaz da água (Metcalf & Eddy, 2003).

Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração é usada para algumas das aplicações referidas na microfiltração. Algumas membranas de UF com pequenos tamanhos de poros têm sido usadas para remover componentes dissolvidos com elevado peso molecular, como os coloides, proteínas e carboidratos. Este tipo de membrana não remove açúcar ou sal. A ultrafiltração é tipicamente utilizada em processos industriais, os quais necessitam de água de lavagem de elevada pureza (Metcalf & Eddy, 2003).

Nanofiltração (NF)

A nanofiltração consegue rejeitar partículas muito pequenas, com tamanho de 0,001 µm. A NF é utilizada para remover componentes dissolvidos nas águas residuais, como iões metálicos multivalentes responsáveis pela dureza da água. As vantagens da NF são a possibilidade de produção de água que permite cumprir os requisitos mais rigorosos de reutilização de água de qualidade. Esta membrana permite a remoção de constituintes orgânicos e inorgânicos, bactérias e vírus, sendo assim necessária uma desinfecção mínima da água (Metcalf & Eddy, 2003).

Colmatação da membrana

A incrustação (ou colmatação) da membrana está relacionada com o potencial de deposição e acumulação dos constituintes da corrente de alimentação na membrana. Esta problemática afeta as necessidades de limpeza das membranas, condições de operação e desempenho dos sistemas de filtração por membranas. As incrustações da membrana podem ocorrer devido a: acumulação de componentes de água da alimentação na superfície da membrana; obstrução dos poros das membranas; formação de precipitados químicos devido aos componentes químicos da água de alimentação e danificação da membrana devido à presença de substâncias químicas que podem reagir nesta. Podem existir contaminantes resistentes (mesmo após a regeneração ou limpeza da membrana) que originam redução da permeabilidade, carga superficial e hidrofobicidade da superfície da membrana. Esta, também, pode ficar danificada por estar obstruída, provocando uma alteração do desempenho da membrana indicado pela diminuição do fluxo de caudal que passa através desta (Benítez, 2008; Metcalf & Eddy, 2008).

Contudo, pode-se controlar a colmatação da membrana através de pré-tratamento da água de alimentação, limpeza das membranas em contracorrente e limpeza química das membranas (Metcalf & Eddy).

Vantagens e Desvantagens da MF e UF

As vantagens do processo de tratamento por microfiltração e ultrafiltração são (Metcalf & Eddy, 2003):

- Permite a redução de produtos químicos para efetuar os tratamentos;
- Área de ocupação reduzida - o equipamento de membrana necessita de menos 50 a 80% do espaço ocupado por um equipamento convencional;
- Reduzida necessidade operacional - por ser facilmente automatizado;
- Novas membranas permitem a utilização de menor pressão; o custo do sistema pode ser competitivo com processo convencional de tratamento de águas residuais;
- Remove oócitos e cistos de protozoários e ovos de helmintos; Também permite a remoção de bactérias e vírus.

Por outro lado, as desvantagens do processo de tratamento por microfiltração e ultrafiltração são (Metcalf & Eddy, 2003):

- Necessita de mais energia; sistemas de pressão elevados podem ter uma energia intensa;
- Necessitam de pré-tratamento para prevenir a colmatação;
- Pode ser necessário manusear e eliminar o concentrado;
- Necessita de substituição das membranas de cada 3 a 5 anos;
- A velocidade de caudal (da água de alimentação através da membrana) diminui gradualmente ao longo do tempo. As percentagens de recuperação do permeado podem ser menores do que 100%.

Em síntese, as vantagens do tratamento com membranas estão relacionadas com a possibilidade de recuperação do permeado que apresenta boa qualidade para reutilização ou substituição do consumo de água fresca nas instalações industriais.

Relativamente às desvantagens, verificam-se custos de equipamento e consumos energéticos elevados e colmatação das membranas. Esta pode ser minimizada com pré-tratamentos químicos que originam uma redução do tempo de vida útil da membrana (Silva, W., 2013).

Tratamento primário (processo de membranas) aplicado às águas de cozedura da cortiça

Segundo Teixeira (2009), o processo por membranas de UF e MF não corresponde a uma eficiência satisfatória no tratamento de águas residuais, uma vez que impossibilita a descarga direta nos cursos de água, sendo por isso necessário um processo de tratamento adicional.

O mesmo autor efetuou estudos nos quais utilizou a NF como tratamento das águas de cozedura para possível reutilização e valorização. E concluiu que a NF é um processo de tratamento que permite a reutilização do efluente de acordo com o Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) e que o concentrado é rico em taninos que podem ser utilizados como agente de recurtimento no processo de curtimento do couro. Porém, sugeriu que em situações do efluente não apresentar conformidade com os requisitos pode-se utilizar outro processo de NF subjacente ou um processo de OI, para se conseguir um permeado com melhores qualidades.

Na Tabela 3-4 estão apresentadas as percentagens de remoção de alguns parâmetros determinados para o efluente tratado, obtido pelo tratamento da água de cozedura, por três métodos de filtração por membrana distintos. Pode-se verificar que a NF é o processo que apresenta percentagens de remoção mais elevadas, uma vez que esta membrana apresenta uma menor porosidade.

Tabela 3-4: Eficiência dos processos de tratamento por membranas para as águas residuais da indústria corticeira. Fonte: (Silva, W, 2013)

Parâmetro	Percentagens de Remoção		
	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração
CQO	17-41%	17-41% 40-91%	94-96%
CBO₅	-	37-88%	86-93%
Cor	47-85%	47-85% 61-99%	100%
Taninos	21-48%	21-48% 64-91%	90-94%
Ácido elágico	41-98%	41-98%	
COT	-	38-85%	94-96% 95%

3.2.2.2 Tratamento Secundário – Adsorção por carvão ativado

A adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em solução. É um processo físico-químico de transferência de massa onde o componente que está na fase líquida é transferido para a superfície da fase sólida. O adsorvato corresponde à substância que é removida da interface da fase líquida e que se une à fase sólida. O adsorvente é a fase líquida ou sólida onde se acumula o adsorvato. A dessorção corresponde à remoção das moléculas a partir da superfície do adsorvente. Os componentes passam de uma fase para a outra devido à diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvente (Metcalf & Eddy, 2003).

Carvão ativado

Os tipos de adsorventes mais comuns incluem o carvão ativado, polímeros e adsorventes à base de sílica. Porém os dois últimos são raramente usados para adsorção de contaminantes existentes em águas residuais devido aos elevados custos que apresentam.

O carvão ativado é um material de carbono com poros que se apresenta numa forma microcristalina, não grafítica e que sofreu um processo de tratamento de forma a aumentar a sua porosidade interna. É preparado a partir da pirólise de materiais orgânicos, por exemplo, casca de amêndoa, casca de coco, casca de noz. Outros materiais também são usados como a madeira e o carvão mineral. A carbonização destes materiais é efetuada a elevadas temperaturas, próximas de 700 °C, para que os hidrocarbonetos sejam expulsos da amostra, em atmosfera inerte.

Após a ativação o carvão apresenta uma elevada área superficial específica. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) os tamanhos de poros são classificados como:

- Macroporos – diâmetro > 50 nm;
- Mesoporos – diâmetro entre 2 e 50 nm;
- Microporos – diâmetro < 2 nm.

O tipo de material que é utilizado para produzir carvão ativado pode afetar a distribuição de tamanhos de poros e as características da sua regeneração. O carvão pode ser classificado em dois tipos: o carvão ativado em pó (em inglês, *powdered activated carbon* – PAC), com diâmetro de partícula inferior a 0,074 mm; e o carvão ativado granular (em inglês, *granular activated carbon* – GAC), que tem diâmetro de partícula superior a 0,1 mm. As propriedades essenciais do carvão ativado são a

distribuição de tamanho de poros e a área superficial específica (Metcalf & Eddy, 2003).

✓ **Métodos de Ativação do Carvão**

O carvão pode ser ativado por dois métodos distintos - ativação física ou ativação química. A ativação física é efetuada com agentes oxidantes que têm como objetivo a abertura dos poros do carvão, através da queima do material. A ativação física resulta no aumento de volume e do diâmetro dos poros obtidos no processo de carbonização. Neste método de ativação é necessário impregnar o material com um agente ativante (cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio), sendo posteriormente carbonizado a temperaturas próximas dos 700°C. A ativação química apresenta mais vantagens, porque pode ser efetuada num passo único, uma vez que a carbonização e a ativação podem ser efetuadas na mesma etapa e, também, é realizada a temperaturas mais baixas que a ativação física (Metcalf & Eddy, 2003).

Fundamentos da Adsorção – Cinética de Adsorção

O processo de adsorção consiste nas seguintes etapas (que estão apresentadas na Figura 3-1) (Metcalf & Eddy, 2003):

- Transporte no seio da solução – é o movimento da substância a ser adsorvida desde o seio da solução até a camada limite de líquido existente em redor da partícula sólida (adsorvente);
- Transporte por difusão através da camada limite – transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até à entrada nos poros do adsorvente (difusão externa);
- Transporte através do poro – transporte do adsorvato através dos poros da partícula, consiste na combinação de difusão molecular através do líquido que está contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);
- Adsorção – ligação do adsorvato num centro ativo do adsorvente.

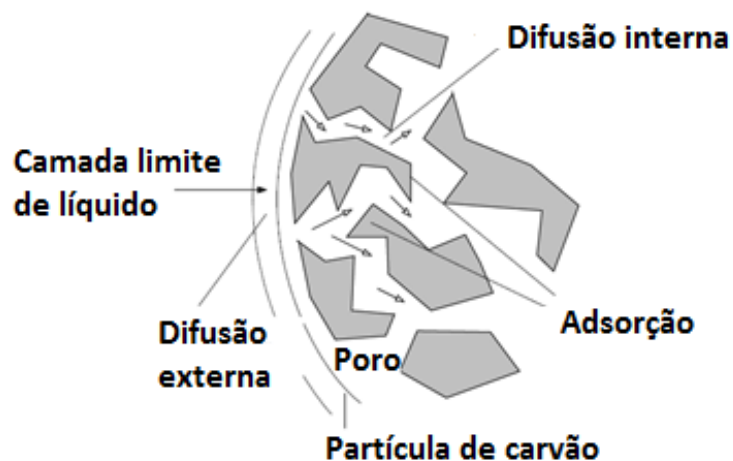


Figura 3-1: Mecanismos de transporte durante o processo de adsorção.

Fonte: (Armenante, s.d)

A transferência do soluto presente na solução até à superfície do adsorvente, pode ser explorada através da constante de velocidade de transferência de massa (k_s). Este valor pode ser determinado pela linearização de C/C_0 (concentração à saída/concentração à entrada) em função do tempo, e o declive corresponde à velocidade de transferência de massa.

Durante o processo de adsorção estão presentes forças químicas - ligações de hidrogénio, interações Dipolo-Dipolo e forças de Van der Waals, que permitem que os compostos fiquem adsorvidos à superfície do adsorvente. Na superfície da fase sólida cria-se um campo de forças (devido ao desequilíbrio das forças de Van der Waals) que atraem e retêm as moléculas quando estas estão próximas da superfície do adsorvente (Metcalf & Eddy, 2003).

Existem dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. Por vezes, sob determinadas situações podem ocorrer os dois tipos de adsorção simultaneamente. Na generalidade, a adsorção física ocorre devido à diferença de energia e/ou forças de atração (forças de Van der Waals). Neste tipo de adsorção os fatores limitantes são o transporte externo e a difusão através da estrutura porosa, pois são os responsáveis pela velocidade global do processo. A adsorção química ocorre devido a interações químicas (existe reordenação entre eletrões, moléculas e o sólido). Portanto, na adsorção química o fator limitante está relacionado com as interações químicas que se estabelecem na fase de adsorção (fase final do processo de adsorção). Como a adsorção é a etapa mais rápida do processo, pode-se assumir que o equilíbrio é atingido instantaneamente, podendo-se considerar que a

quantidade de soluto adsorvido na superfície está em equilíbrio com a quantidade de soluto presente na solução (Metcalf & Eddy, 2003).

São vários os fatores que afetam a capacidade de adsorção, nomeadamente – a concentração inicial de adsorvato, a temperatura do processo, o pH da solução, o tamanho da partícula, a quantidade de adsorvente e a natureza do soluto. Uma cinética de adsorção descreve a velocidade de adsorção do soluto no adsorvente, onde é possível prever a velocidade a que cada poluente é removido da solução. A quantidade de adsorvato adsorvido é determinada pela equação 3.1 (Metcalf & Eddy, 2003):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde: q_e – quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente, no equilíbrio (mg adsorvato / g adsorvente)

C_0 – concentração inicial de adsorvato (mg/L)

C_e – concentração final de equilíbrio de adsorvato em solução (mg/L)

V – volume de solução de adsorvato (L)

m – massa de adsorvente (g)

Isotérmicas de Adsorção

Uma das principais características do adsorvente é a quantidade de substância que consegue acumular e remover da sua superfície. Geralmente, a acumulação de substâncias é descrita pela quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração de adsorvato em solução – uma expressão deste tipo é definida de isotérmica de adsorção. Estas são elaboradas com base num volume de adsorvato fixo que contém o componente a ser adsorvido em contacto com quantidades variáveis de adsorventes, até que seja atingido o equilíbrio. Portanto, as isotérmicas de adsorção apresentam a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes, a uma determinada temperatura, e servem para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado para uma molécula específica. Os modelos de isotérmicas mais comuns para sistemas sólido-líquido são o modelo de Freundlich e o modelo de Langmuir (Metcalf & Eddy, 2003).

✓ **Isotérmica de Freundlich**

A isotérmica de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies energeticamente heterogêneas e não considera adsorção em monocamada. A isotérmica de Freundlich é definida pela equação 3.2:

$$q_e = K_{ad} \times C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde: q_e – quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg adsorvato / g carvão ativado)

K_{ad} – constante relacionada com a heterogeneidade energética da superfície do material (mg adsorvato / g carvão ativado) (L água/mg adsorvato)^{1/n}

C_e - concentração final de equilíbrio de adsorvato em solução (mg/L)

1/n – constante da intensidade de Freundlich (adimensional)

As constantes da isotérmica de Freundlich podem ser determinadas por linearização da equação 3.2 em que se aplica log (q_e) em função de log (C_e) e reescrevendo a equação obtém-se a equação 3.3:

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (\text{Equação 3.3})$$

✓ **Isotérmica de Langmuir**

A isotérmica de adsorção de Langmuir assume que a superfície é homogênea e energética, e tem como pressupostos: que a adsorção ocorre em lugares específicos no adsorvente; cada molécula tem um centro ativo não sendo possível a adsorção de outra molécula nesse centro e a energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção. Esta isotérmica de adsorção é definida pela equação 3.4 (Metcalf & Eddy, 2003):

$$q_e = \frac{q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde: q_e – quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg adsorvato/ g carvão ativado)

C_e – concentração final de equilíbrio de adsorvato em solução (mg/L)

b – constante de equilíbrio de adsorção (L/mg)

$q_{m\acute{a}x}$ – constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)

As constantes das isotérmicas de Langmuir podem ser determinadas pela linearização da expressão C_e/q_e em função de C_e e reescrevendo a equação 3.4 obtém-se a equação 3.5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \times b} + \frac{1}{q_{max}} \times C_e \quad (\text{Equação 3.5})$$

Representando C_e/q_e em função de C_e obtém-se uma linha reta cujo declive e ordenada na origem permitem determinar os valores dos parâmetros b e $q_{m\acute{a}x}$.

Adsorção em contínuo - curvas de rotura

A capacidade de adsorção do carvão ativado granular numa operação em coluna, de modo contínuo, pode ser estimada pelas curvas de rotura. Num processo de adsorção em leito fixo, podemos simular que o leito está dividido em três zonas – zona saturada (que tem o carvão saturado devido à adsorção dos contaminantes), depois a zona de adsorção (onde ocorre efetivamente a adsorção) e, por fim, a zona onde o carvão contém poucos componentes adsorvidos (Metcalf & Eddy, 2003).

A área do leito onde ocorre a adsorção do carvão ativado granular é designada de zona de transferência de massa (ZTM). Após a passagem da solução, contendo o componente a remover, através da região do leito cuja profundidade é igual a zona de transferência de massa, a concentração dos contaminantes na água será reduzida para o valor mínimo. Uma vez que, as camadas superiores de carvão ficam saturadas com material orgânico, a zona de transferência de massa deslocar-se-á para baixo no leito até ser adsorvido. Tipicamente diz-se que a rotura ocorreu quando a concentração do efluente está próximo de 5 % do valor do efluente de entrada. A exaustão (ou saturação) do leito de adsorção é assumida quando a concentração do efluente é igual a 95% da concentração do afluente, tal como apresentado na Figura 3-2. O comprimento da zona de transferência de massa está relacionado com o caudal de carga hidráulica aplicado à coluna de adsorção e as características do carvão (Metcalf & Eddy, 2003).

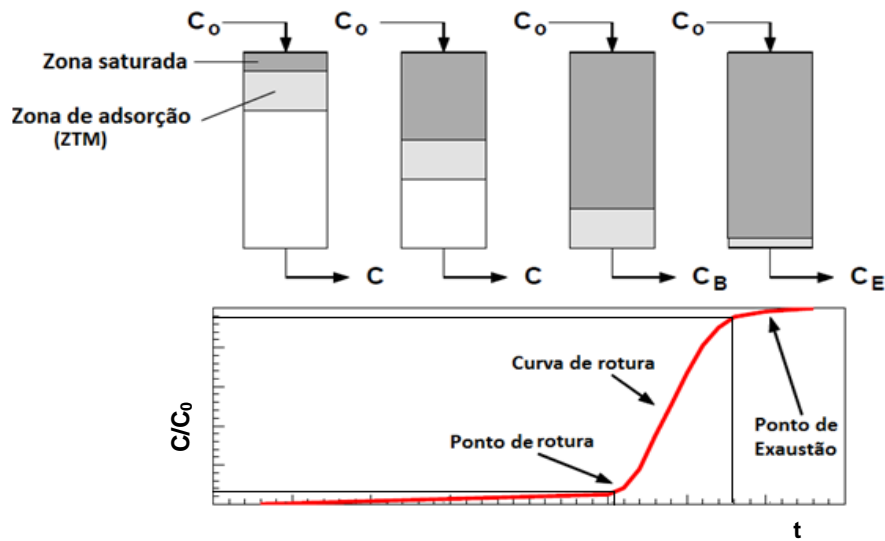


Figura 3-2: Curva típica de *Breakthrough* com a apresentação da zona de transferência de massa e de saturação do leito ao longo do tempo. Fonte: (Armenante, s.d)

A área acima da curva de rotura fornece a concentração de adsorvato removido ao longo do tempo ou volume, representando-se da seguinte forma, equação 3.6:

$$\int_0^V (C_0 - C) dV \quad (\text{Equação 3.6})$$

A altura da zona de transferência de massa varia com o caudal, pois este influencia a percolação, distribuição e difusão da solução ao longo da coluna e difusão no interior dos poros do carvão. Para uma curva de rotura simétrica é necessário mostrar que a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}) está relacionada com a altura da coluna (Z) e com os volumes correspondentes à rotura e exaustão (V_B e V_E), como representado na equação 3.7 (Metcalf & Eddy, 2003).

$$H_{ZTM} = Z \times \left[\frac{V_E - V_B}{V_E - 0,5 \times (V_E - V_B)} \right] \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde: H_{ZTM} – comprimento da zona de transferência de massa (m)

Z – altura da coluna de adsorção (m)

V_E – Volume de exaustão (m^3)

V_B – Volume de rotura (m^3)

3.2.2.3 Reutilização dos efluentes

Em 2009, Teixeira efetuou um estudo no qual propôs um processo de tratamento por membranas (MF e NF) e valorização das águas residuais da cortiça, no qual é produzido um permeado que é capaz de ser reutilizado no processo, promovendo o aumento da sustentabilidade ambiental do setor corticeiro.

Foi também produzido um concentrado do conteúdo fenólico destas águas, que poderá ser utilizado como agente tânico no setor do curtimento do couro. A água residual estudada apresentava elevado conteúdo fenólico, que é similar aos extratos de vegetais comuns dos castanheiros, eucaliptos, carvalhos, entre outros. O concentrado apenas terá de passar por alguns processos de tratamento químico e/ou biológico para que possa ser aplicado na indústria dos curtumes, sendo substituto dos taninos comerciais. Este trabalho vai de encontro com o projeto “Reciclar”, que foi desenvolvido de 2005 a 2007, resultou da parceira da APCOR e da Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes (APIC). Este projeto teve como objetivos o tratamento e a valorização dos resíduos provenientes da indústria corticeira, sendo possível efetuar uma gestão ambiental dos efluentes gerados, sem formação de lamas, e o incentivo da indústria para o cumprimento da legislação ambiental em vigor. Neste projeto conseguiu-se efetuar a transformação de um resíduo num produto subsidiário com potencial para aplicação na indústria dos curtumes (Teixeira, 2009; Silva, 2011).

No anexo A estão apresentados os valores dos parâmetros de água limpa estabelecidos pelo CIPR para utilização no processo de cozedura da cortiça. E os valores para a reutilização de águas industriais, de acordo com a ERSAR (Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos).

3.3 Trabalho Experimental

3.3.1 Amostragem

As amostras de água de cozedura analisadas neste estudo foram recolhidas no tanque de cozedura da cortiça, as quais foram fornecidas pelo CTCOR. Foram realizadas duas recolhas com 10 L cada, aproximadamente, no final da cozedura de uma determinada quantidade de pranchas de cortiça. Não se conhecem as condições exatas em que foram efetuadas as amostragens, quer isto dizer que não se sabe

quantas toneladas de cortiça foram cozidas para cada uma das amostras de água de cozedura fornecidas. Porém, estas foram devidamente acondicionadas e conservadas, de forma a garantir a sua preservação.

As amostras de refugo (ou raspa) de cortiça que foram utilizadas para a produção de carvão ativado e para a extração de suberina, também foram fornecidas pelo CTCOR. Os ensaios foram executados no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), situado no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

3.3.2 Descrição Experimental

O tratamento da água de cozedura consistiu numa etapa preliminar de filtração por vácuo, seguida por um tratamento primário de ultrafiltração, com membranas de 30.000 e 20.000 MWCO (*Molecular Weight Cut-Off*). As membranas MWCO referem-se ao menor peso molecular do soluto, do qual 90% é retido na membrana. O tratamento posterior (secundário) foi um processo de adsorção com carvão ativado.

A caracterização da água de cozedura industrial e do permeado obtido na UF consistiu na análise dos parâmetros: Cor, pH, Carência Química de Oxigénio, Fósforo Reativo, Turvação, Taninos e Lenhina, Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Inorgânico (CI), Carbono Orgânico (CO) e o Azoto Total. Relativamente ao tratamento secundário, foram analisados os parâmetros da cor e CQO. Para os parâmetros analisados foram calculadas as respetivas percentagens de remoção.

Para além do tratamento da água residual da cortiça foi produzido carvão ativado a partir de refugo de cortiça. Este processo engloba as seguintes etapas: pirólise, impregnação, ativação, neutralização e separação por tamanho de partícula através de peneiros com várias malhas (com diâmetros entre 125 e 354 μm). Posteriormente, o carvão ativado foi utilizado no processo de adsorção.

O carvão obtido a partir da pirólise de raspa de cortiça foi caracterizado em termos de em matéria mineral e orgânica. No carvão ativado foram determinados os valores do número de iodo e de azul-de-metileno.

3.3.3 Reagentes

Na caracterização da água de cozedura e dos permeados foram utilizadas: a solução digestora, contém dicromato de potássio (VWR), sulfato de mercúrio (Merck) e ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich), e a solução catalisadora, contém sulfato de prata (Merck) e ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) para a determinação da CQO. Para a determinação do fósforo reativo utilizaram-se o reagente Molibdato (Hach) e o reagente aminoácido (Hach). Para a determinação dos polifenóis foram utilizados o Reagente Tanino-Lenhina TanniVer™ 3 (Hach) e uma solução de Carbonato de sódio para taninos e lenhina (Hach). Durante os ensaios foi utilizada água desionizada sempre que necessário, sendo obtida por passagem numa resina de permuta iónica.

Para a ativação do carvão foi utilizado o hidróxido de potássio (Pronolab) na fase da impregnação e ácido clorídrico (Sigma-Aldrich) na fase de neutralização. Para determinação do número de iodo foram utilizadas as soluções padronizadas 0,1 N de tiosulfato de sódio (Merck), solução de iodo (Fisher Scientific), ácido clorídrico diluído a 5% (Sigma-Aldrich) e solução de amido. Na determinação do valor de azul-de-metileno foram utilizados os reagentes: azul-de-metileno e ácido acético (Sigma-Aldrich).

3.3.4 Métodos Analíticos

Para a caracterização dos efluentes, nomeadamente, da água de cozedura, do permeado e do efluente obtido no processo de adsorção, foram utilizados os métodos definidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) para a determinação dos vários parâmetros analisados. Os métodos de análise correspondentes a cada parâmetro estão apresentados na Tabela 3-5.

Tabela 3-5: Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros

Parâmetro	Método	Unidades
Cor	Método fotométrico - 8025 (DR 2000, 2001)	mg/L Pt-Co
pH	Método eletrométrico - 4500 B (Standard Methods, 2012)	Escala de Sørensen
CQO	Método de dicromato de potássio - 8000 (DR 2000, 2001)	mg/L O ₂
Fósforo Reativo	Método de aminoácido - 8114 (DR 2000, 2001)	mg/L P
Turvação	Método fotométrico - 8025 (DR 2000, 2001)	FTU
Taninos e Lenhina	Método de tirosina - 8193 (DR 2000, 2001)	mg/L ácido tânico
Sólidos Totais (ST)	Método gravimétrico 2540 B (Standard Methods, 2012)	mg/L ST
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Método gravimétrico - 2540 D (Standard Methods, 2012)	mg/L SST
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	Método gravimétrico - 2540 E (Standard Methods, 2012)	mg/L SSV
Carbono Orgânico Total (COT)	TOC – VCSN (Corporation, s.d)	mg/L COT
Carbono Inorgânico (CI)	TOC – VCSN (Corporation, s.d)	mg/L CI
Azoto Total	TOC - VCSN (Corporation, s.d)	mg/L N

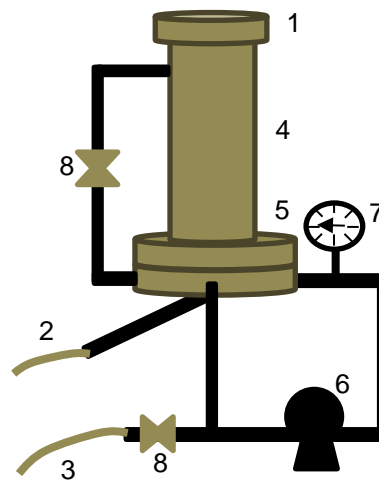
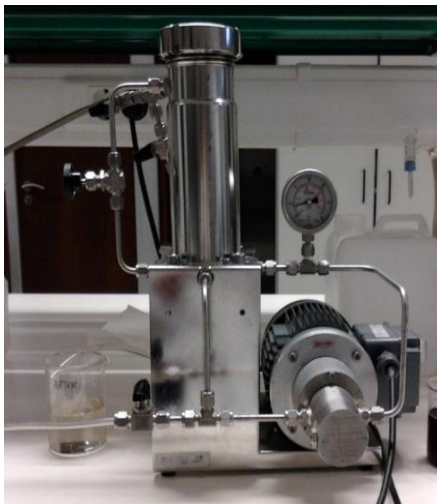
No Anexo B estão descritos de forma sucinta os princípios do método dos parâmetros determinados.

3.3.5 Caracterização dos ensaios

Tratamento da água de cozedura - UF

Após a sua caracterização, a água de cozedura foi inicialmente sujeita a um pré-tratamento de filtração por vácuo, através de um papel de filtro com poros de 4-12 μm , com o objetivo de remover os sólidos suspensos totais.

Posteriormente, a água de cozedura filtrada foi submetida a um tratamento por ultrafiltração (tratamento primário), no qual se utilizaram membranas de 30.000 MWCO e 20.000 MWCO. O equipamento utilizado foi um sistema de filtração tangencial (Sistema Koch), o qual foi pressurizado com azoto à pressão de 8 bar. O caudal de transferência de massa do fluido neste sistema não foi constante ao longo do tempo, devido à recirculação da solução na câmara de filtração que faz com que a membrana seja regenerada). O caudal de saída do permeado diminui com o fluxo de transferência de massa da solução através da membrana. Ou seja, quando a membrana é trocada ou regenerada o caudal do fluxo de permeado aumenta, caso a membrana esteja a ficar colmatada o caudal de saída de permeado diminui. Este processo de tratamento consiste numa entrada pontual e duas saídas, uma em contínuo e outra pontual. A entrada está relacionada com a alimentação da água de cozedura que se pretende tratar, a saída que se processa em contínuo corresponde ao permeado (que é o efluente que será caracterizado e novamente tratado para verificar a possibilidade de reutilização no processo industrial) e a outra saída é acionada quando se pretende recolher o concentrado. O funcionamento do sistema de ultrafiltração inicia-se com a introdução de 500 mL, no máximo, de água de cozedura, depois pressuriza-se o sistema à pressão desejada (8 bar) e efetua-se a recolha contínua do permeado. A filtração de determinada quantidade de alimentação termina quando é recolhido 80% de permeado e, posteriormente, após despressurização do sistema, é recolhido o condensado. De seguida pode-se iniciar um novo ciclo de filtração, executando-se da mesma forma que explicado anteriormente. Na Figura 3-3 está apresentada uma fotografia e um esquema do Sistema de filtração tangencial (Sistema Koch), no qual estão apresentadas a entrada, as saídas e a recirculação da solução de alimentação.



Legenda:

- 1: Entrada de água;
- 2: Saída de permeado;
- 3: Saída de concentrado;
- 4: Sistema de filtração
- 5: Membranas de UF
- 6: Bomba centrífuga
- 7: Manómetro de pressão
- 8: Válvulas ON-OFF

Figura 3-3: Fotografia e esquema do sistema de filtração tangencial (Sistema Koch) utilizado experimentalmente, com respetiva legenda.

Tratamento da água de cozedura – Adsorção com carvão ativado

O tratamento de adsorção em carvão ativado baseou-se no estudo em *batch* dos tempos de equilíbrio e isotérmicas de adsorção e, ainda, adsorção em contínuo em leito fixo, para dois tipos de carvão ativado, o comercial e o produzido a partir de raspa de cortiça.

Inicialmente efetuou-se um estudo do comportamento do permeado, obtido através da membrana de 30.000 MWCO, quando em contacto com os diferentes tipos de carvão. Neste estudo foram determinados os tempos de equilíbrio e as isotérmicas de adsorção. Para o tempo de equilíbrio, colocou-se em contato com 100 mL de permeado duas massas de carvão diferentes: 0,5 e 1 g, de modo a garantir a exequibilidade do ensaio. O ensaio foi realizado numa incubadora da marca Comecta, à temperatura de 25 °C e com rotação de 155 rpm. Foram recolhidas diariamente tomas de 5 mL de solução nas quais se determinou a cor e a CQO. O ensaio terminou quando se verificou que a concentração da solução (em termos de cor e CQO) se manteve constante, atingindo-se assim o tempo de equilíbrio.

Após a determinação do tempo de equilíbrio, estudaram-se as isotérmicas de adsorção, as quais envolveram o contato de determinado volume de permeado (50 mL) com massas crescentes de carvão ativado (entre 0,02 e 2 g) numa orbital da marca Comecta, à temperatura de 25°C e agitação de 155 rpm, durante aproximadamente 13 dias. Terminado o tempo de contato foram determinadas as concentrações da cor e CQO das soluções obtidas.

Nos ensaios de adsorção em coluna, o permeado utilizado foi o que resultou da ultrafiltração com membrana de 20.000 MWCO. Na adsorção em contínuo utilizaram-se diferentes bombas peristálticas (bomba Ismatec, ISM 846, caudal de trabalho: 0,0176 L/min; bomba masterflex, 7518-00, gamas de trabalho: 0,0116 L/min a 0,1514 L/min; bomba Ismatec, gamas de trabalho: 0,0051 L/min a 0,0143 L/min) que permitiram a entrada em contínuo de permeado. O permeado passou por uma determinada altura de leito (altura de carvão ativado), cujos volumes de leito variaram entre 7,75 cm³ e 29 cm³, e à saída foram recolhidas amostras consecutivas de solução. Na Figura 3-4 está apresentada uma imagem da montagem experimental e um esquema da mesma, no qual estão perceptíveis os constituintes do sistema de tratamento. As amostras recolhidas eram inicialmente incolores até adquirirem a tonalidade da alimentação, indicativo da saturação do carvão ativado, nestas foram analisadas a cor e CQO.

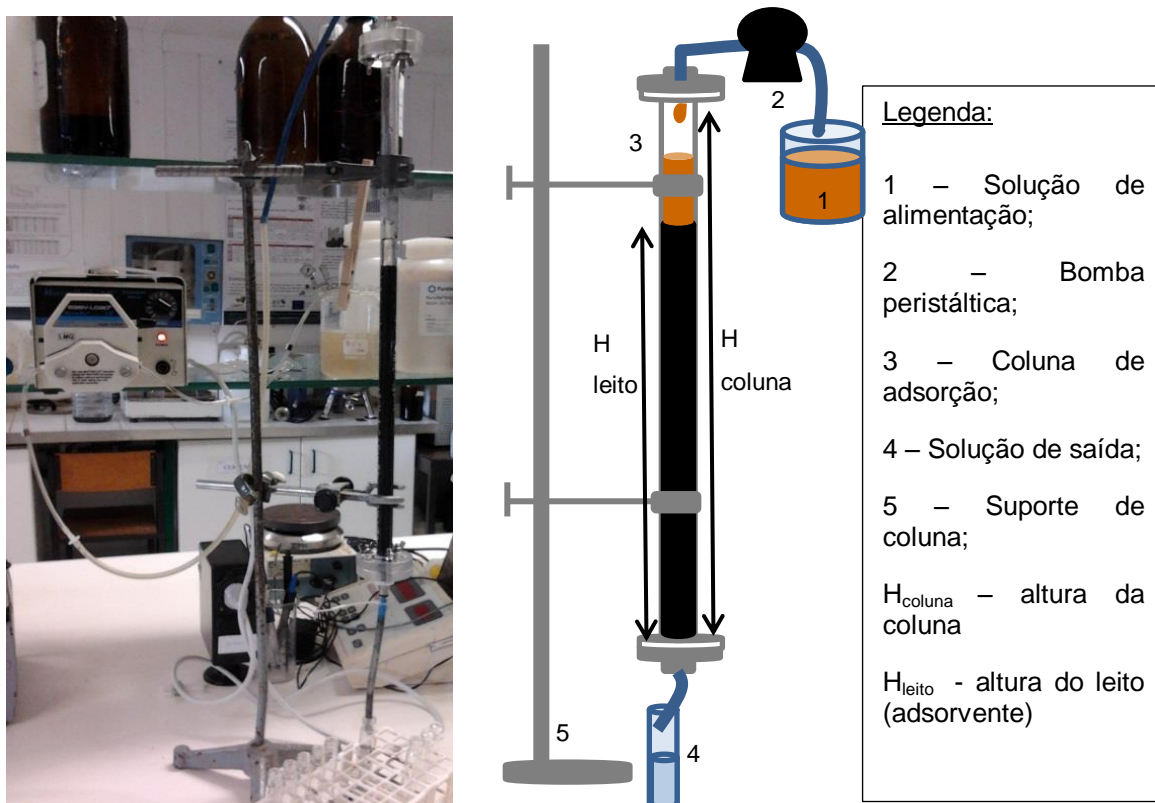


Figura 3-4: Montagem e esquema experimental do sistema de adsorção por carvão ativado, em contínuo, com respetiva legenda.

Caracterização da produção de carvão ativado a partir de raspa de cortiça

As aparas de cortiça foram submetidas a um processo de pirólise, a 600°C, num reator pirolítico (Figura 3-5 a) com uma rampa de aquecimento de 15 °C/min e na ausência de oxigénio. Utilizou-se um caudal de passagem de gás inerte (azoto) de 1170 cm³/min. Após a pirólise, foi efetuada a impregnação do carvão obtido com hidróxido de potássio diluído em água desionizada, nas proporções de 1:1 (massa de hidróxido de potássio : massa de carvão). Posteriormente à secagem do material impregnado, efetuou-se a ativação química do carvão, no reator pirolítico à temperatura de 850 °C, para uma rampa de aquecimento de 15 °C/min, usando um caudal de azoto de 19,5 cm³/s. Por fim, foi efetuada a neutralização do carvão ativado com ácido clorídrico (0,5 mol/L) e água desionizada, alternadamente, até pH neutro. Após secagem ao ar ambiente, o carvão ativado foi utilizado no processo de adsorção. Inicialmente efetuaram-se ensaios exploratórios, com temperaturas de ativação de 600 e 900 °C, em reator pirolítico (Figura 3-5 b) e razão de impregnação 2:1. Estes não demonstraram muita diferença em comparação com os resultados da razão de impregnação de 1:1, podendo ser consultados no Anexo C. Deste modo, foi avaliada a influência de temperaturas de ativação (700, 800 e 900 °C) e razão de impregnação 1:1, nas características do carvão ativado.

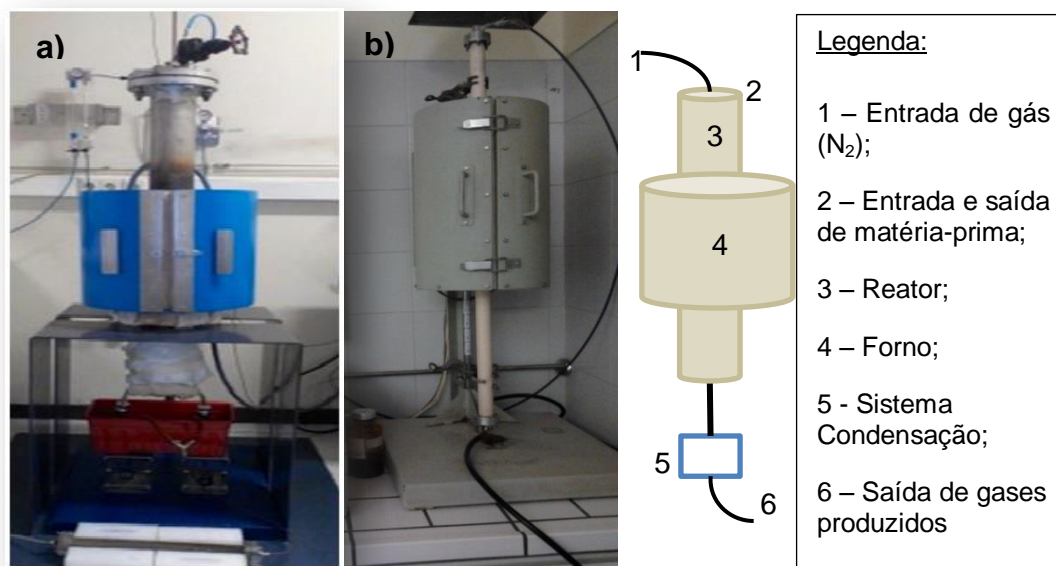


Figura 3-5: Fotografia dos reatores de pirólise utilizados nos ensaios experimentais: a) produção de carvão por pirólise das aparas de cortiça e b) estudo das temperaturas de ativação. E esquema da montagem experimental com respetiva legenda.

Para o carvão produzido a partir da raspa de cortiça foi determinada a sua humidade, matéria orgânica e mineral. E após a sua ativação foi avaliado o índice de iodo e de azul-de-metileno.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Caracterização da água de cozedura

A primeira amostra de água de cozedura foi inicialmente caracterizada pela determinação do pH, cor, CQO, taninos e lenhina. Não obstante a sua preservação por congelação a -15 °C verificou-se, visual e analiticamente, que após um período curto de tempo a amostra degradara-se. Deste modo, realizou-se uma nova colheita de amostra com a qual foram realizados os ensaios e as determinações foram efetuadas de acordo com os métodos descritos no ponto 3.3.4.

Na Tabela 3-6 estão apresentados os valores obtidos da caracterização de ambas as amostras. Pela comparação dos resultados verifica-se que a segunda amostra de água de cozedura apresenta valores mais baixos, para cada parâmetro analisado, em relação à primeira. Este facto deveu-se fundamentalmente à qualidade e/ou quantidade de pranchas de cortiça que foram cozidas com cada uma destas águas, que influenciam de forma significativa a concentração das águas de cozedura.

Tabela 3-6: Resultados da caracterização da primeira e segunda água de cozedura

	1º Água Cozedura	2º Água Cozedura	VLE (D.L 236/98)
pH (Escala Sörensen)	6,18	5,30	6,0-9,0
Cor (mg/L Pt-Co)	24 112,5	6 575,0	Não visível na diluição 1:20
CQO (mg/L O₂)	4 350,8	2 005,0	150
Taninos e Lenhina (mg/L ácido tânico)	1 200,0	475,0	-
Fenóis (mg/L C₆H₅OH)		-	0,5
Fósforo reativo (mg/L P)	-	22,1	-
Fósforo total (mg/L P)	-	-	10
Turvação (FTU)	-	1 182,5	-
Sólidos Totais (mg/L ST)	-	2 026,0	-
SDT (mg/L)	-	1 872,7	-
SST (mg/L)	-	153,3	60
SSV (mg/L)	-	112,0	-
Carbono Total (mg/L)	-	1 127,0	-
COT (mg/L)	-	1 126,2	-
Azoto Total (mg/L N)	-	33,0	15

Pela análise da Tabela 3-6 verificou-se que, à exceção do pH, os restantes parâmetros analisados, para ambas as amostras, apresentam valores superiores aos VLE impostos pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. De salientar que os parâmetros da cor, CQO, ST e CT são os parâmetros que apresentam valores mais

elevados comparativamente ao VLE. Pela sua importância, a cor e a CQO foram os parâmetros escolhidos para avaliar a eficiência dos tratamentos da água de cozedura. Os parâmetros dos compostos fenólicos (taninos e lenhina) e fósforo reativo não possuem valores limite de emissão, contudo foram comparados com os VLE dos fenóis e o fósforo total, respetivamente. Uma vez que os fenóis englobam todos os compostos fenólicos presentes na amostra (incluindo os taninos e lenhina), o seu valor tem de ser superior ou igual (no máximo) ao valor obtido para os taninos e lenhina, não se constatando essa situação considera-se que este parâmetro não cumpre os limites legais. O mesmo se aplica para o fósforo total, como este parâmetro engloba todo o fósforo reativo e não reativo, então o seu valor tem de ser superior ou igual (no máximo) ao fósforo reativo, situação que não se confirma logo este parâmetro também excede o valor limite de emissão (como referido inicialmente). Analisando os valores obtidos da caracterização das águas de cozedura verifica-se que estes estão dentro do intervalo de valores apresentados por Machado (2005) e Neto (1995). A segunda amostra apresenta valores inferiores aos referenciados na literatura.

3.4.2 Tratamento por Ultrafiltração

Os efluentes obtidos no processo de tratamento por ultrafiltração foram caracterizados e posteriormente determinaram-se as suas percentagens de remoção.

Na Tabela 3-7 estão apresentados os resultados obtidos dos diversos parâmetros para a membrana de 30.000 e 20.000 MWCO.

Tabela 3-7: Resultado dos parâmetros determinados nas amostras obtidas por membrana de 30.000 e 20.000 MWCO

	Membrana de 30.000 MWCO				Membrana de 20.000 MWCO	
	1º Água Cozedura (1ª amostra)	% remoção	2º Água Cozedura (2ª amostra)	% remoção	2º Água Cozedura (2ª amostra)	% remoção
Cor (mg/L Pt-Co)	6 056,25	74,8	970	85,2	462,8	93,0
CQO (mg/L O₂)	2 912,5	33,1	1 167,5	41,8	623,8	68,9
Taninos e Lenhina (mg/L ácido tânico)	-	-	-	-	55,0	88,4
Fósforo reativo (mg/L P)	-	-	-	-	3,84	82,6
SDT (mg/L)	-	-	-	-	546	70,8
Carbono Total (mg/L)	-	-	-	-	311,7	72,3
COT (mg/L)	-	-	-	-	311,5	72,3
Azoto Total (mg/L N)	-	-	-	-	18,8	43,0

Pela análise dos resultados obtidos, para a membrana de 30.000 MWCO, verificou-se que o parâmetro da cor é o que apresenta percentagens de remoção superiores, tanto para a primeira como para a segunda água de cozedura – com cerca de 75 % e 85 %, respetivamente. Em relação à percentagem de remoção da CQO obteve-se 33,1 % para a primeira amostra e 41,8 % para a segunda. Uma vez que a segunda água de cozedura apresentou menor carga poluente do que a primeira, era expectável que o permeado também apresentasse uma tendência similar. Também se pode observar

pela visualização da Tabela 3-7, que as percentagens de remoção da cor e da CQO foram superiores na segunda água de cozedura, pelo facto de menor quantidade de poluentes favorecem a retenção das substâncias dissolvidas pela membrana.

Pela observação dos valores obtidos experimentalmente, para a membrana de 20.000 MWCO, constatou-se, uma vez mais, que as percentagens de remoção foram superiores para o parâmetro da cor com 93 % de remoção, seguindo-se os fenóis (taninos e lenhina) com 88,4 % e, posteriormente, o fósforo reativo com 82,6 %, os restantes parâmetros apresentam percentagens de remoção mais baixas. As percentagens de remoção obtidas no tratamento por UF estão de acordo com os valores apresentados por Silva, W (2013). Pela análise dos resultados verificou-se que este processo de tratamento do efluente não é o suficiente para permitir a sua descarga no meio hídrico bem como a sua reutilização, sendo necessário adicionar outro processo de tratamento subsequente.

Relativamente às porosidades das membranas verificou-se, como aliás era expectável, que a membrana com porosidade menor, 20.000 MWCO apresentou melhor desempenho comparativamente com a membrana de porosidade superior, 30.000 MWCO. Comparando os valores obtidos das membranas com porosidades distintas, para a mesma amostra, é possível constatar, como seria de esperar, que os valores dos parâmetros determinados são bastante inferiores utilizando a membrana de 20.000 MWCO em comparação com os resultados obtidos com a membrana de 30.000 MWCO.

Como foi mencionado anteriormente, a concentração de permeado que se obtém após o processo de ultrafiltração é variável para cada ensaio que foi efetuado. Portanto, praticamente nenhum dos ensaios executados adquiriu reprodutibilidade em relação às concentrações de permeado. Porém, estas encontram-se na mesma ordem de grandeza para as várias amostras recolhidas.

3.4.3 Tratamento por adsorção com carvão ativado

3.4.3.1 Tempo de equilíbrio e Isotérmicas de adsorção

O tempo de equilíbrio corresponde ao tempo no qual a quantidade de matéria adsorvida no carvão ativado está em equilíbrio com a quantidade de matéria que está presente em solução. Ou seja, este é atingido quando a concentração permanece constante com o passar do tempo. Nos ensaios do carvão ativado comercial,

verificou-se através da Figura 3-6 que o tempo de equilíbrio foi atingido por volta das 310 horas (que equivale a cerca de 13 dias), tanto para o parâmetro da cor como para o da CQO. Apesar da cor apresentar uma subida ligeira nas últimas amostras (que estão rodeadas por um círculo), consideraram-se oscilações naturais provocadas por interferências na leitura ou na amostragem, uma vez que a CQO se mantém, praticamente, constante por volta das 200 horas.

A acidificação do permeado a pH 3 resultou numa maior oscilação dos parâmetros comparativamente ao permeado não acidificado.

Em relação ao ensaio com diferentes massas de carvão não se verificaram diferenças significativas, para além da concentração da solução se apresentar superior no ensaio com 0,5 g de carvão (devido há menor quantidade de carvão disponível para adsorção), os resultados estão apresentados no Apêndice C.

Adsorvente - carvão ativado comercial

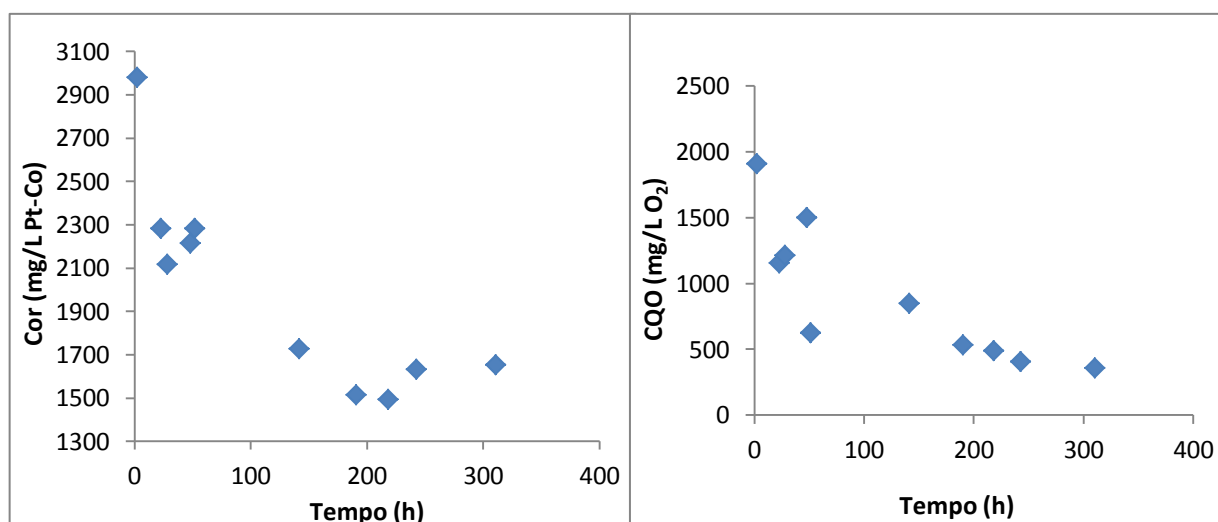


Figura 3-6: Evolução da concentração em função do tempo.

O tempo de equilíbrio do carvão ativado produzido através da raspa da cortiça foi de 403 horas (correspondente a, aproximadamente, 17 dias), ainda que se verifiquem pequenas oscilações entre as 300 e as 400 horas. Na Figura 3-7 estão apresentados os resultados obtidos do tempo de equilíbrio onde se verificou que os parâmetros da cor e CQO apresentaram um comportamento mais instável do que os ensaios com o carvão ativado comercial.

Adsorvente - carvão ativado proveniente da raspa

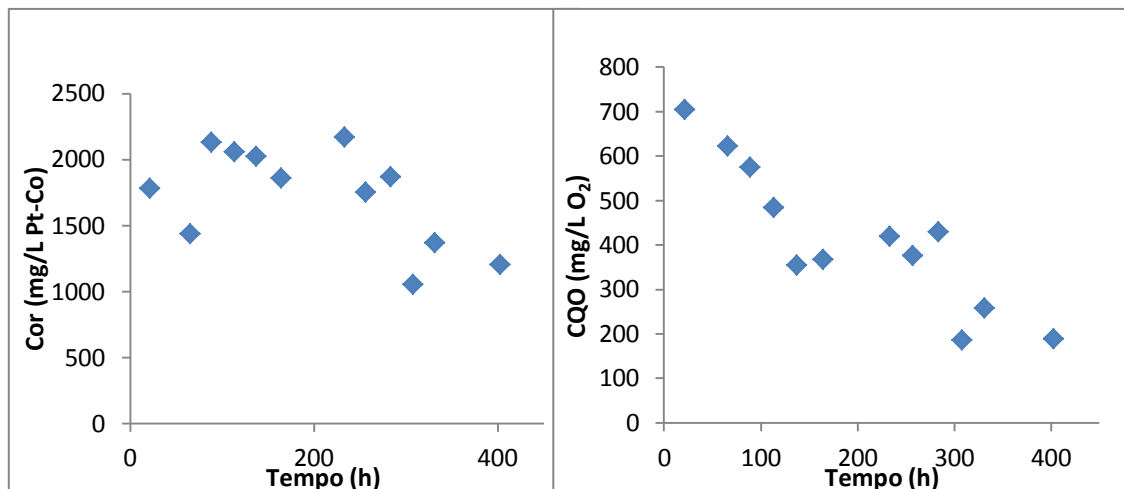


Figura 3-7: Evolução da concentração em função do tempo.

Após a determinação dos tempos de equilíbrio estudaram-se as isotérmicas de adsorção. A capacidade de adsorção no equilíbrio é determinada pela equação 3.1, apresentada no capítulo 3.2.2.2. As equações dos modelos de Langmuir e de Freundlich foram determinadas através das equações 3.4 e 3.2, respetivamente. A capacidade máxima de adsorção na monocamada ($q_{m\acute{a}x}$), constante de equilíbrio de adsorção (b) (constantes da isotérmica de Langmuir), constante da capacidade de adsorção (K_{ad}) e a constante da intensidade de adsorção (n) (constantes da isotérmica de Freundlich), foram estimadas através do método dos mínimos quadrados, usando a ferramenta “Solver” disponível no programa “Excel”, pelas quais foi determinado o mínimo do somatório do quadrado dos resíduos. Na Tabela 3-8 estão apresentados os resultados obtidos para cada uma das constantes referentes às equações dos modelos de isotérmicas estudadas, para cada um dos parâmetros analisados (cor e CQO), assim como para cada adsorvente estudado.

A isotérmica de adsorção do carvão ativado comercial, referente ao parâmetro da cor, apresenta bom ajuste dos valores experimentais para ambos os modelos de isotérmicas (Langmuir e Freundlich). Uma vez que os dois modelos seguem a mesma tendência, a seleção do modelo que melhor se adapta aos resultados obtidos teve por base o menor valor do somatório do quadrado dos resíduos. Ainda que os resultados do somatório do quadrado dos resíduos sejam da mesma ordem de grandeza, o modelo de Freundlich foi o que apresentou um resultado ligeiramente inferior.

Tabela 3-8: Resultados obtidos do ajuste dos modelos de isotérmicas para os carvões ativados estudados, para a cor e CQO

		Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg adsorvato/ g adsorvente)	b (L/mg)	Somatório do quadrado dos resíduos (ΣR^2)	K_{ad} [(mg adsorvato/g carvão) (L água/mg adsorvato) ^{1/n}]	n (adimensio nal)	Somatóri o do quadrad o dos resíduos (ΣR^2)
Carvão ativado comercial	Cor	153,70	0,0012	3,76	1,62	1,76	3,49
	CQO	2440,03	0,00029	5,66	1,91	1,22	1,51
Carvão ativado produzid o através da raspa	Cor	-	-	-	-	-	-
	CQO	5100,48	0,00014	3,22	0,18	0,82	2,54

Portanto, o modelo de Freundlich foi o que reuniu as condições de melhor ajuste dos pontos experimentais (para o parâmetro da cor), no qual se obteve uma constante de capacidade de adsorção (K_{ad}) de 1,62 (mg_{adsorvato}/g_{carvão})(L_{água}/mg_{adsorvato})^{1/n} e uma constante de intensidade de adsorção (n) de 1,76. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, também, aos pontos experimentais da isotérmica de adsorção da CQO do carvão ativado comercial, com um menor valor de ΣR^2 . Os parâmetros ajustados foram de 1,91 para o K_{ad} e 1,22 para o n. No gráfico apresentado na Figura 3-8, também se verifica a mesma situação que na cor, ambos os modelos seguem a mesma tendência, tornando-se difícil escolher qual o melhor modelo face aos resultados experimentais, através da visualização do ajuste dos pontos no gráfico.

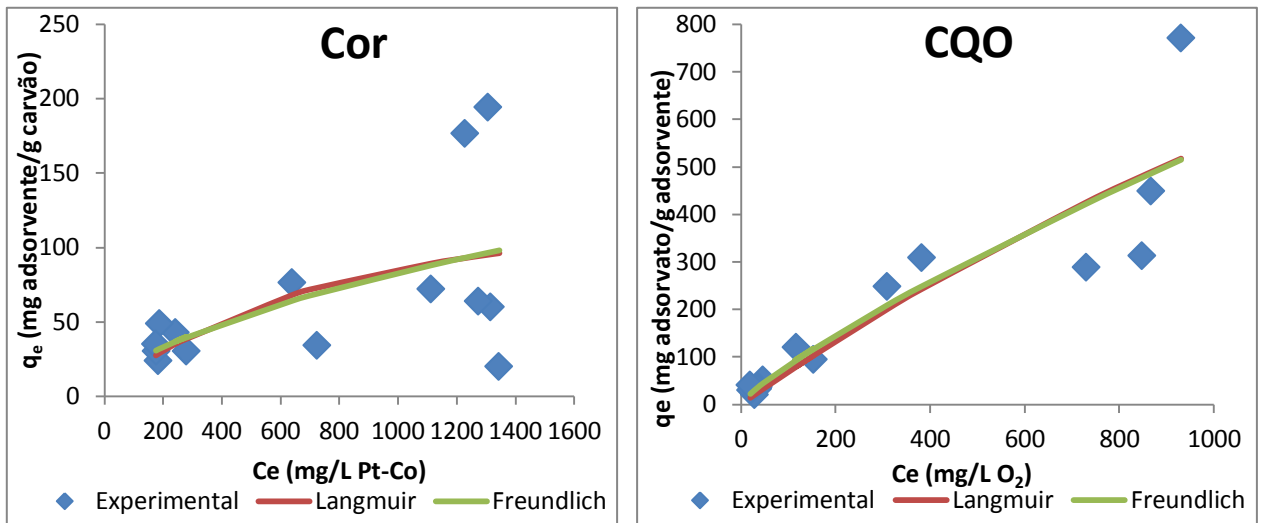


Figura 3-8: Ajuste dos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich aos pontos experimentais, utilizando como adsorvente o carvão ativado comercial.

Relativamente aos ensaios de isotérmicas efetuados para o carvão ativado produzido a partir da raspa, constatou-se que o parâmetro da cor não foi possível determinar qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, uma vez que a maioria dos ensaios efetuados apresentaram cor superior à cor inicial do permeado. Tal facto deveu-se, provavelmente, à dissolução de carvão ativado pela amostra alterando a tonalidade da solução e, assim, foi impossível efetuar estudos de modelos de isotérmicas para estes pontos experimentais. Na Figura 3-9 é possível observar o gráfico no qual estão apresentadas as concentrações de equilíbrio em função da capacidade de adsorção no equilíbrio, no qual se verificam valores de q_e negativos.

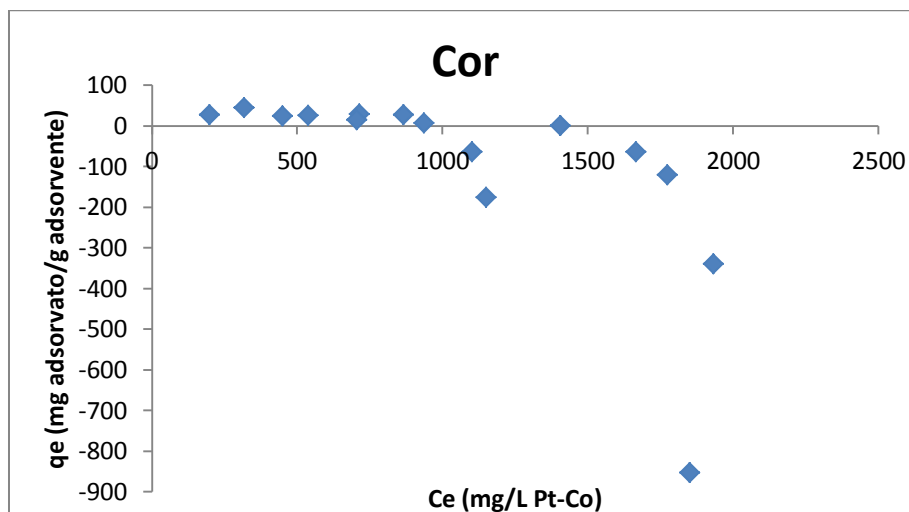


Figura 3-9: Resultados obtidos da capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio, utilizando como adsorvente o carvão ativado produzido a partir de raspa de cortiça.

Em relação ao parâmetro da CQO, a isotérmica com carvão ativado produzido a partir da raspa de cortiça, verificou-se através dos valores apresentados na Tabela 3-8 que o modelo que melhor ajusta os pontos experimentais foi o modelo de Freundlich, uma vez que apresenta um menor somatório do quadrado dos resíduos de 2,54, no qual se obtiveram como parâmetros ajustáveis para o K_{ad} e o n , de 0,18 e 0,82, respetivamente. Pela observação das isotérmicas de ambos os modelos ajustáveis aos pontos experimentais, verificou-se na

Figura 3-10 que ambas as isotérmicas apresentam, praticamente, os pontos sobrepostos. Observou-se que a isotérmica do modelo de Langmuir ajustada aos pontos experimentais está a tender para um patamar (como a representação teórica apresenta). A isotérmica ajustada ao modelo de Freundlich parece que está continuamente a crescer, tal e qual como o modelo teórico explicita.

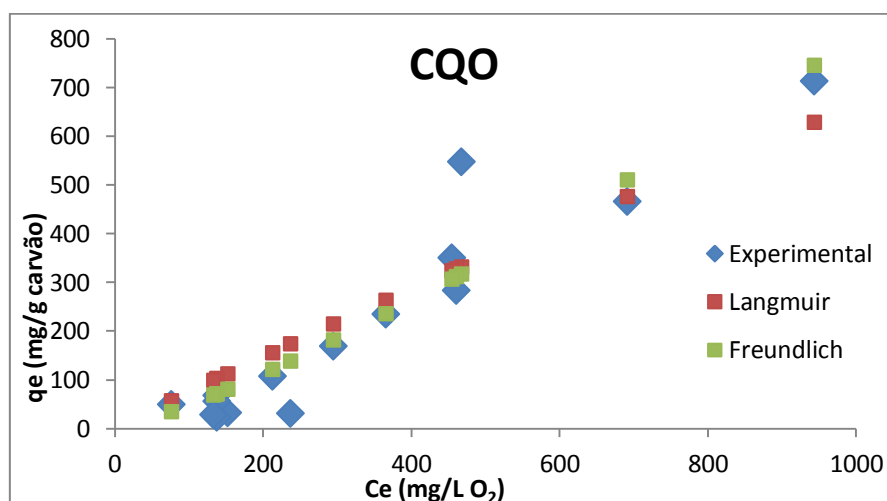


Figura 3-10: Ajuste dos modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlich aos pontos experimentais, utilizando como adsorvente o carvão ativado produzido a partir de raspa de cortiça.

3.4.3.2 Adsorção com carvão ativado em contínuo

O tratamento do efluente por adsorção em contínuo foi realizado com o carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido a partir da raspa da cortiça. Também foram efetuados ensaios, para os dois adsorventes, com água de cozedura sem tratamento por ultrafiltração, com a finalidade de se perceber se esta água poderia ser apenas tratada pelo processo de adsorção.

Durante os ensaios foram utilizadas diferentes colunas (com diâmetros distintos) e bombas com diferentes gamas de caudais. O carvão ativado produzido que foi utilizado nos ensaios apresentava um diâmetro superior a 125 μm , à exceção do ensaio 4, o qual utilizou diâmetro superior a 354 μm .

Adsorção com carvão ativado comercial

✓ Ensaio com permeado

No ensaio de adsorção de permeado (resultante da membrana de 20.000 MWCO) com o carvão ativado comercial foi usada uma coluna com 0,89 cm (diâmetro interno), 12,6 cm (altura de leito), 9,78 g (carvão ativado) e 0,012 L/min (caudal de passagem do fluido). À entrada o efluente apresentava uma concentração de 330,00 mg/L Pt-Co, para a cor, e 451,75 mg/L O₂, para a CQO.

Na Figura 3-11 está apresentada a evolução da concentração do fluido à saída (em termos de CQO e cor) em função do tempo. Os parâmetros da cor e da CQO aparentam fuga muito cedo, esta normalmente está associada com a dificuldade de transferência de massa entre o líquido e o sólido. A fuga é um “fenómeno” que ocorre quando a concentração da solução à saída começa a ser não nula. Segundo a literatura, uma curva de rotura apresenta valores próximos de zero durante períodos de tempos longos, após o início do ensaio, e depois sofre uma subida abrupta na concentração até que a concentração à saída seja aproximadamente igual à concentração de entrada.

Idealmente o carvão atingiria a saturação no momento em que a concentração do efluente à saída fosse similar à concentração do efluente à entrada. Em relação à cor pode-se visualizar que esta situação acontece, aliás em determinado momento uma das amostras recolhidas excede o valor da concentração inicial do permeado. Isto provavelmente aconteceu, como já explicado anteriormente, devido à dissolução de partículas mais pequenas de carvão pela solução, provocando um aumento da cor da amostra. No entanto, verifica-se no gráfico que as últimas amostras recolhidas permanecem constantes e num valor próximo da concentração inicial, o que leva a concluir que o carvão atingiu a saturação. No entanto, pela observação dos valores obtidos para a CQO, não se constata a mesma situação, uma vez que as últimas amostras apresentam uma concentração inferior (cerca de 350 mg/L O₂) à inicial (451,75 mg/L O₂).

Com os pontos obtidos experimentalmente é difícil concluir acerca do tempo de rotura e de saturação, uma vez que a representação gráfica foi bastante diferente da curva teórica. No entanto pode-se fazer uma estimativa do tempo ao fim do qual se conseguiria atingir a capacidade máxima de adsorção, através do parâmetro da capacidade de adsorção máxima ($q_{máx}$) obtido através do método dos mínimos quadrados (usando o Solver) para a modelo de Langmuir, determinado nos ensaios das isotérmicas. Utilizando os dados fornecidos inicialmente da massa de carvão, caudal de fluido de passagem pelo leito, concentração de entrada (cor e CQO) e considerando os valores obtidos da capacidade máxima de adsorção de 153,70 $mg_{adsorvato}/g_{adsorvente}$ (para a cor) e 2 440,03 $mg_{adsorvato}/g_{adsorvente}$ (para a CQO), obtém-se o tempo de saturação do carvão ativado – 6h16min (para a cor) e 72h48min (para a CQO). Através da observação do gráfico da Figura 3-11, pode-se visualizar que o tempo de saturação não foi atingido, quer para o parâmetro da cor como o da CQO, uma vez que o ensaio decorreu apenas durante 2h40min e não se verificou uma estabilidade das amostras recolhidas. De acordo com a literatura, o tempo de rotura é atingido quando a concentração do efluente à saída é 5% da concentração da alimentação, desta forma pode-se estimar que o tempo de rotura (para a cor) foi atingido aos 6 minutos (aproximadamente) correspondendo a 6,67% da concentração de alimentação. Para a CQO o tempo de rotura foi detetado após 1 minuto do início do ensaio, que corresponde a 16,4% da concentração inicial. Apesar da curva não apresentar a mesma tendência da curva teórica é possível constatar que o processo de adsorção por carvão ativado tem capacidade para tratar o permeado. Para que este efluente possa ser reutilizado no processo produtivo, se forem consideradas as condições nas quais foi efetuado o ensaio, a adsorção deverá ser efetuada até aos 11 minutos aos quais foi atingida uma concentração de CQO de 111,50 $mg/L O_2$ (tendo como referência o valor limite de emissão do efluente no meio hídrico de 150 $mg/L O_2$, que consta do D.L nº236/98 de 1 de Agosto). Em relação à cor, esta não foi verificada numa diluição de 1:20 para um tempo de ensaio de 11 minutos. Sendo assim, constatou-se que é possível efetuar a descarregar do efluente no meio hídrico como também a sua reutilização no processo industrial, tendo em consideração estes parâmetros.

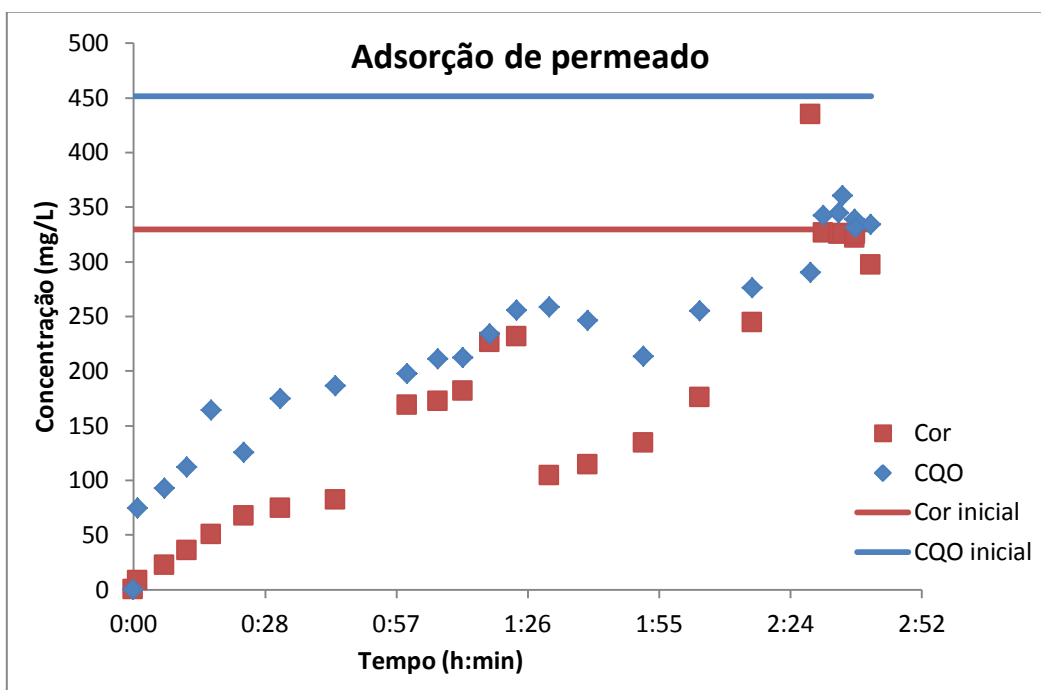


Figura 3-11: Resultados obtidos para o ensaio de adsorção de permeado com carvão ativado comercial, em contínuo

✓ **Ensaio com água de cozedura de cortiça**

Efetou-se outro ensaio de adsorção com o carvão ativado comercial, no qual se utilizou água de cozedura na alimentação.

Neste ensaio usou-se uma coluna com diâmetro interno (Di) de 1,57 cm, altura de leito de 9,10 cm, massa de carvão ativado de 15,80 g e caudal igual a 0,019 L/min. A concentração da água de cozedura à entrada foi de 6 381,25 mg/L Pt-Co (para a cor) e 3 831,25 mg/L O₂, para a CQO.

Na Figura 3-12 está apresentado o gráfico da concentração à saída da coluna ao longo do tempo de ensaio. Verificou-se que houve fuga no início do processo de adsorção, uma vez que as concentrações (a poucos minutos de decorrido o ensaio) apresentavam valores de 271,25 e 46,25 mg/L para a cor e CQO, respetivamente. Constatou-se que, para o parâmetro da cor, a partir dos 14 minutos (aproximadamente) a concentração à saída foi constante ao longo do tempo e que o carvão pode ter saturado, uma vez que a concentração das amostras está próxima da concentração da alimentação (6 381,25 mg/L Pt-Co). Porém, pela análise da CQO, para as amostras recolhidas, verificou-se que a concentração aumenta com o decorrer do tempo, apresentando valores bastante inferiores (em torno dos 127 mg/L O₂) à concentração de alimentação (3 831,25 mg/L O₂). Logo, pode-se concluir que o

carvão ativado ainda tinha capacidade para adsorção de mais constituintes de CQO presentes na água de cozedura. O tempo de saturação pode ser determinado através da capacidade máxima de adsorção da cor e CQO, $153,70 \text{ mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ e $2440,03 \text{ mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, considerando a massa de carvão, caudal de transferência de massa e concentração da CQO e cor apresentadas inicialmente, a partir da qual se obtém 20,57 min (para a cor) e 9,07 h (para a CQO). Comparando os valores obtidos através de cálculo com a representação gráfica, verifica-se que a cor apresenta um comportamento constante por volta dos 20 minutos, no qual a concentração foi de 6300 mg/L Pt-Co, aproximadamente., podendo-se considerar que o carvão saturou. No entanto, a CQO tem um comportamento crescente no qual não se verifica a saturação do carvão, uma vez que o ensaio apenas decorreu até aos 44 minutos e segundo os cálculos efetuados a saturação deveria ocorrer após 9 horas de ensaio. Em relação ao tempo de rotura, pode-se considerar que este é atingido aos 2 minutos (no que respeita à cor) para uma concentração de 346 mg/L Pt-Co (correspondendo 5,42% da concentração inicial). Relativamente ao parâmetro da CQO, o tempo de rotura não foi atingido uma vez que 5% da concentração de alimentação é equivalente a 191,56 mg/L O₂ e durante o ensaio a concentração máxima atingida foi de 126,00 mg/L O₂.

Relativamente à viabilidade do ensaio, constata-se que (nestas condições, de caudal, altura de leito e diâmetro de coluna) é possível uma boa remoção da CQO, onde as concentrações foram inferiores ao VLE do Decreto-Lei nº236/98 de 1 de Agosto. No entanto, a cor apresenta concentrações bastante elevadas, impossibilitando a descarga do efluente no meio hídrico ou a sua reutilização na indústria sem outro processo de tratamento complementar.

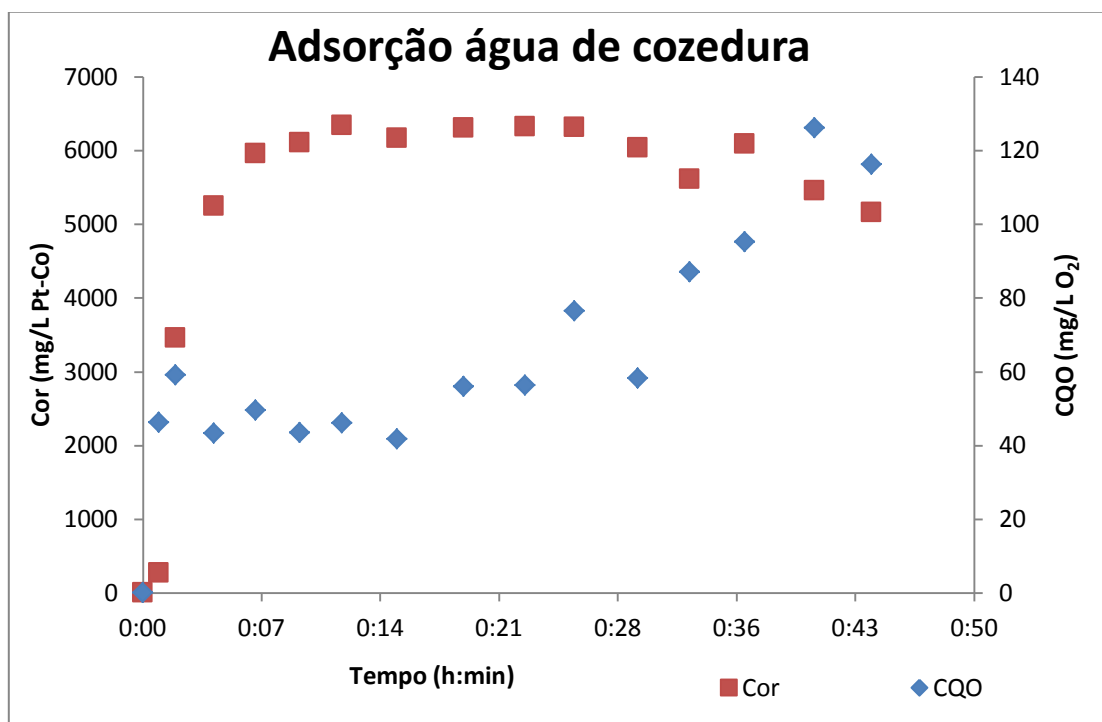


Figura 3-12: Resultados obtidos para o ensaio de adsorção da água de cozedura da cortiça com carvão ativado comercial, em contínuo

Adsorção com carvão ativado produzido através da raspa de cortiça

✓ Ensaio com permeado

Os ensaios efetuados para o tratamento do permeado (resultante da ultrafiltração com membrana de 20.000 MWCO) por adsorção com carvão ativado, a partir da raspa de cortiça, demonstraram que este processo é viável, contudo os resultados não foram reprodutíveis.

Os ensaios 1, 2 e 3 foram realizados numa coluna com Di de 0,885 cm e caudal de 0,0121 L/min. Relativamente à altura de leito e à massa de carvão usou-se 12,6 cm e 6,83 g, 21 cm e 10,4 g, 29,5 cm e 15,0 g, para os ensaios 1, 2 e 3, respetivamente. A coluna utilizada no ensaio 4 era constituída por: Di de 1,5 cm, altura de leito de 16,4 cm, massa de carvão de 10,81 g e usou-se um caudal de 0,004101 L/min. Durante este estudo deveria ter-se trabalhado nas mesmas condições (utilizando a mesma coluna de adsorção, o mesmo caudal de circulação do fluido e a mesma altura de leito), porém estes equipamentos são muito solicitados o que originou as suas substituições.

Pela observação dos gráficos apresentados nas Figura 3-13 e 3-14, verificou-se que as concentrações iniciais de cor e CQO são variáveis entre os ensaios, o que pode

estar associado à colmatação da membrana que provoca alterações na composição do permeado.

Através da análise da Figura 3-13 verificou-se que os ensaios 1 e 2 apresentaram uma dispersão dos resultados idêntica, que pode estar relacionada com caminhos preferenciais no leito, variações de caudal de passagem pelo leito ou perdas de carga (que ocorrem normalmente quando o leito tem pouca altura). Instantes após o início do processo de adsorção a concentração aumentou ligeiramente no caso da cor e gradualmente para a CQO, idealmente as amostras recolhidas inicialmente devem apresentar uma concentração nula durante longos períodos de tempo, assim sendo nestes ensaios provavelmente ocorreram algumas das situações referidas anteriormente.

O ensaio 1 foi efetuado com uma alimentação de 221,25 mg/L Pt-Co e 423,50 mg/L O₂. Neste verificou-se um aumento praticamente linear da cor até à concentração de 400 mg/L, na qual permaneceu constante. No ensaio foi notório o aumento da concentração da cor das amostras em relação à concentração da solução de alimentação (221,25 mg/L Pt-Co), devido à dissolução do carvão na solução. Relativamente à CQO verifica-se um aumento acentuado da concentração até aos 300 mg/L O₂, permanecendo constante a essa concentração no decorrer do ensaio. Através da capacidade máxima de adsorção ($5\ 100,48\ \text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), referente ao parâmetro da CQO, ajustado para o modelo de Langmuir nos ensaios das isotérmicas conseguiu-se determinar o tempo de saturação do carvão ativado (considerando as condições do ensaio de massa de carvão, caudal de fluido e concentração da alimentação) de 113,3 h (4 dias e meio, aproximadamente). Desta forma, consegue-se perceber que o carvão ativado não atingiu a saturação neste ensaio, uma vez que este teve uma duração de 1h55min e que a concentração final se encontrou entre os 331 e 333 mg/L O₂, sendo a concentração da alimentação de 423,50 mg/L O₂. A cor é inconclusiva em relação à saturação do carvão ativado pois nos ensaios das isotérmicas não se conseguiu determinar a capacidade máxima de adsorção. Graficamente também não se conseguiu retirar estas informações devido ao aumento das concentrações de saída em relação à concentração do permeado. A rotura do carvão ativado foi detetada logo após o instante de tempo zero (para a CQO), uma vez que 5% da alimentação corresponde a 21,18 mg/L O₂ e ao fim de 2 minutos a solução à saída apresentava 100 mg/L O₂. Como frisado anteriormente, esta situação deve estar relacionada com a existência de caminhos preferenciais ou perdas de carga ao longo da coluna. Esta situação também se verificou para a cor,

sendo que 5% da concentração da alimentação correspondente a 11,06 mg/L Pt-Co é atingida logo após o tempo 0h00min, apresentando-se com 18,25 mg/L Pt-Co ao fim de 2 minutos.

A alimentação do ensaio 2 é constituída por 291 mg/L Pt-Co (relativamente à cor) e 421,4 mg/L O₂, para a CQO. A representação gráfica do ensaio 2 é justificada da mesma forma que o ensaio 1. A única diferença é que neste caso não se observa a formação de um patamar de concentrações. Pode-se constatar que as concentrações (tanto de cor como de CQO) aumentam ao longo do tempo, até ao final do ensaio. Neste caso, não resta dúvidas que o carvão ativado não saturou nas 7 horas de ensaio. Contudo, pode-se determinar qual o tempo de saturação estimado utilizando a capacidade máxima de adsorção de 5 100,48 mg_{adsorvato}/g_{adsorvente}. Este corresponde a 173,4 h, que corresponde a cerca de 7 dias, assim está claramente confirmado que não se atingiu a saturação do carvão (para o parâmetro da CQO). Em relação à cor não é possível relacionar o ensaio com a capacidade máxima de adsorção (devido à impossibilidade de obtenção de resultados nos ensaios de isotérmicas). Portanto pode-se constatar através do gráfico que o carvão não atingiu a saturação, uma vez que as concentrações apresentam-se sempre crescentes. O tempo de rotura obtido foi de 5 minutos para a CQO, correspondendo a 4,75% da concentração inicial, e entre 0 e 5 minutos para a cor (uma vez que ao fim de 5 minutos a concentração da amostra correspondeu a 6,87% da concentração inicial).

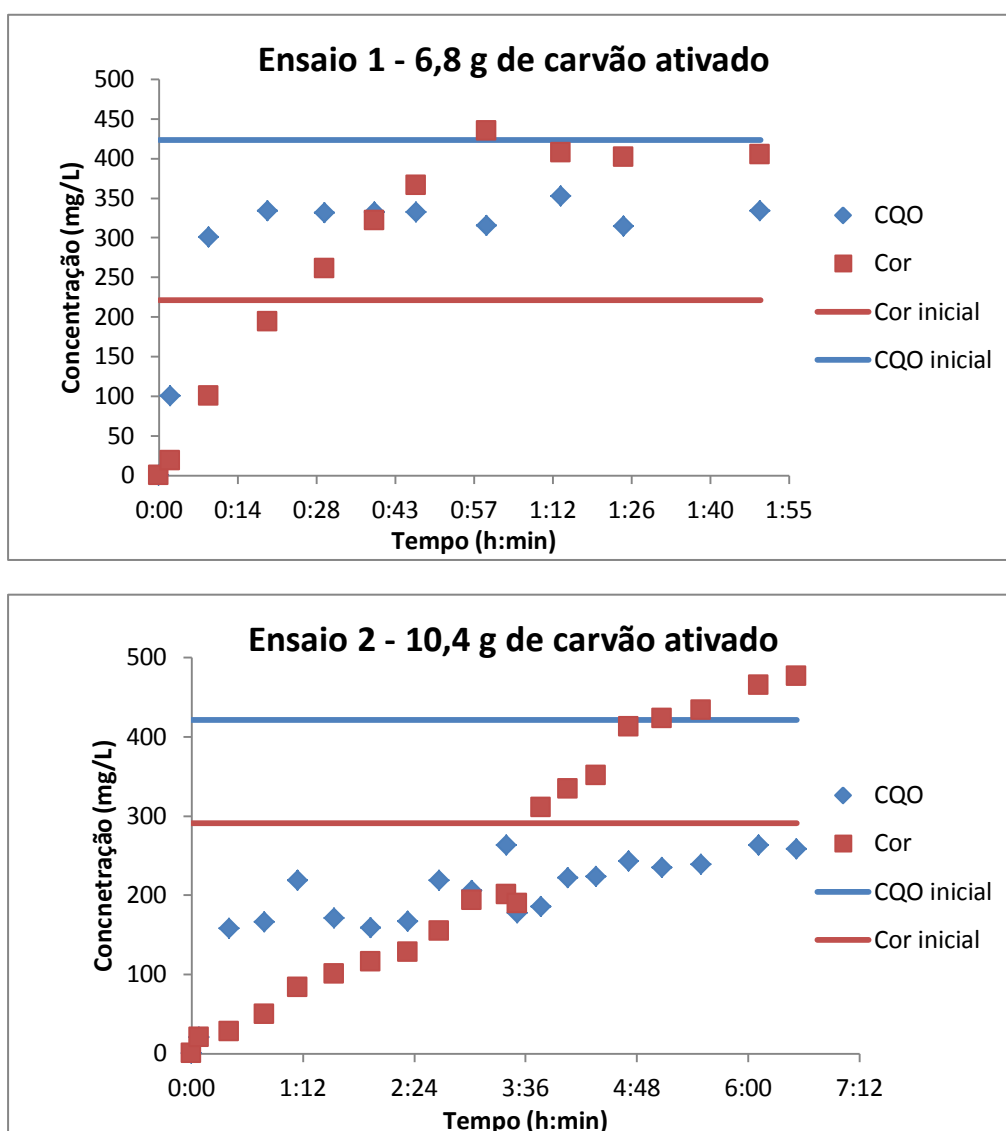


Figura 3-13: Resultados obtidos para o ensaio 1 e 2 da adsorção (em contínuo) de permeado com carvão ativado produzido

Os resultados experimentais dos ensaios 3 e 4 estão apresentados na Figura 3-14. No ensaio 3 utilizaram-se à entrada concentrações para o permeado de 413,5 mg/L O₂ e 260,13 mg/L Pt-Co. O ensaio 3 demonstra uma concentração inicial próxima dos 0 mg/L, durante 5 horas e 19 minutos, para o parâmetro da cor. Na CQO a concentração passa de 0 para 211 mg/L O₂, após 44 minutos de ensaio. Quando as concentrações ultrapassam o valor de zero verifica-se uma grande dispersão dos pontos, tornando-se impossível concluir assertivamente em relação à formação de um patamar (no qual a concentração de saída é igual a da entrada) e à saturação do carvão (no que diz respeito à representação gráfica). O tempo de saturação do carvão foi estimado em 10,6 dias (para a CQO), tendo em consideração uma capacidade

máxima de adsorção de $5\ 100,48\ \text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, o que indica que o carvão não atingiu a saturação porque o ensaio teve duração de 8 horas. O tempo de saturação do carvão ativado em relação à cor não pode ser determinado, contudo visualiza-se graficamente que (para estas condições de ensaio) este não foi atingido. O carvão verificou rotura, para o parâmetro da CQO, entre os 44 e os 53 minutos (correspondendo 0 e $211\ \text{mg/L O}_2$), entre os quais se encontra uma concentração de $20,6\ \text{mg/L O}_2$, que equivale a 5% da concentração de alimentação. Relativamente à cor, o tempo de rotura considerou-se inferior a 5h29min, uma vez que a partir deste instante de tempo a concentração situa-se nos $98,00\ \text{mg/L Pt-Co}$.

A concentração de permeado, à entrada da coluna, para o ensaio 4 foi de $471,25\ \text{mg/L O}_2$ e $204\ \text{mg/L Pt-Co}$. Neste ensaio, verificou-se que num determinado período de tempo (vinte e um minutos iniciais) a concentração de CQO é nula. Para o parâmetro da cor a concentração foi nula apenas nos primeiros 10 minutos. A CQO vai aumentando ao longo do tempo, após os 21 minutos, atinge um máximo para os $420\ \text{mg/L O}_2$ (este pico provavelmente está associado a erros experimentais), posteriormente diminui e mantém-se aproximadamente constante nos $256,5\ \text{mg/L O}_2$, no entanto as amostras não atingem o valor da concentração da solução à entrada ($471,25\ \text{mg/L O}_2$). A cor também apresenta um comportamento crescente até, por volta dos, $252,75\ \text{mg/L Pt-Co}$ e a partir daí a concentração mantém-se aproximadamente constante. No entanto, a representação gráfica da cor apresentou valores superiores à concentração de permeado ($204\ \text{mg/L Pt-Co}$), como já foi verificado noutros ensaios. O tempo de saturação do carvão (para o ensaio em causa) foi determinado tendo em consideração uma capacidade máxima de adsorção de $5\ 100,48\ \text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ e atingiu 19,8 dias (em relação à CQO), assim pode-se constatar que o carvão não ficou saturado no decorrer deste ensaio pois a sua duração foi de 3h43min. Graficamente também se observa que a concentração final ($260\ \text{mg/L O}_2$), à saída, estava bastante distante da concentração de permeado inicial ($471,25\ \text{mg/L O}_2$). A representação gráfica da cor revela que os últimos pontos são passíveis de formar um patamar, porém não foi possível concluir sobre a saturação do leite, uma vez que não se obteve a capacidade máxima de adsorção que daria uma informação válida acerca deste tempo. A rotura é atingida aos 25 minutos, que corresponde a $23,5\ \text{mg/L O}_2$ (equivalente a 5% da alimentação), relativamente à CQO. A cor apresenta um tempo de rotura inferior a 10 minutos, uma vez que a partir desse tempo a concentração aumentou para $22,75\ \text{mg/L Pt-Co}$, apresentando 11,15% da concentração inicial.

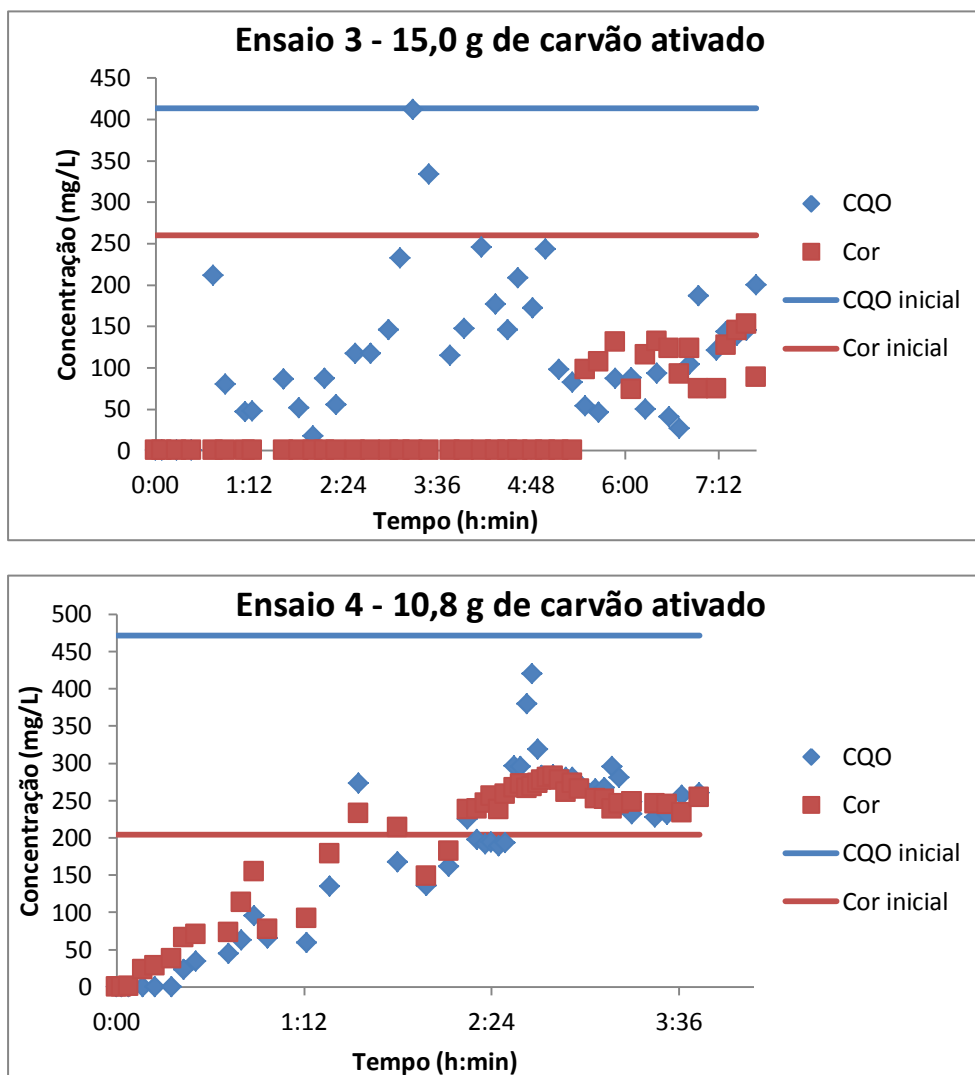


Figura 3-14: Resultados obtidos para os ensaios 3 e 4 da adsorção (em contínuo) de permeado com carvão ativado produzido

De uma maneira geral, foi possível constatar que o carvão ativado produzido a partir da raspa de cortiça apresenta uma capacidade de adsorção elevada e nos ensaios efetuados não foi possível obter a sua saturação, considerando o tempo de saturação necessário o calculado a partir da capacidade máxima de adsorção. O tempo de rotura do carvão é conseguido logo após o instante de tempo zero para praticamente todos os ensaios.

Em relação à reutilização do efluente, verificou-se que, à exceção do ensaio 4, os restantes ensaios atingiram concentrações de CQO superiores a 150 mg/L O₂, num instante de tempo bastante reduzido, e as amostras apresentaram coloração logo após os primeiros instantes, evidenciando que o processo de adsorção para as

condições de operação destes ensaios não é viável. O ensaio 4 foi o que demonstrou melhores resultados, uma vez que ao fim de 1h22min atingiu uma concentração de 134,5 mg/L O₂ (relativamente à CQO), evidenciando que este processo de tratamento é viável, de acordo com as condições de operação utilizadas. A cor apresenta-se quase transparente, numa diluição de 1:20, ao fim de 1h22min. Concluindo, de acordo com os resultados obtidos para o ensaio 4, pode-se constatar que o efluente resultante pode ser reutilizado nos processos produtivos (considerando como valor de referência o VLE da CQO de 150 mg/L O₂, presente no D.L nº 236/98 de 1 de Agosto).

✓ **Ensaio com água de cozedura de cortiça**

Executou-se um ensaio de adsorção da água de cozedura com carvão ativado proveniente da raspa. A coluna usada tinha Di de 1,50 cm, altura de leito de 22,5 cm, massa de carvão de 12,25 g e um caudal de 0,0051 L/min.

Na Figura 3-15 estão apresentados os resultados experimentais obtidos, onde foi possível verificar que a concentração é nula durante os primeiros 4 minutos, para ambos os parâmetros. À medida que o tempo do ensaio decorre a concentração aumenta gradualmente até permanecer constante, atingindo um patamar. Na cor verifica-se que as concentrações no patamar aumentam ligeiramente mas a última amostra apresenta uma concentração menor, que pode ter sido originada por oscilações naturais.

Na CQO verificam-se algumas flutuações entre os 7 e 10 minutos que podem estar relacionadas com oscilações naturais, uma vez que na cor não se verificam essas oscilações (o que significa que não é a amostra que está alterada, ou seja, não deve ter ocorrido caminhos preferenciais ou perdas de carga ao longo do leito). O ponto recolhido por volta dos 8 minutos que apresenta uma concentração de CQO à saída de 765,75 mg/L O₂ está completamente desfasado dos restantes, indicando claramente que está afetado de erros experimentais associados com a preparação da solução de CQO ou simplesmente execução experimental.

O tempo de saturação previsto através da capacidade máxima de adsorção de 5 100,48 mg_{adsorvato}/g_{adsorvente} foi de 5,28 dias, para a CQO. Em relação à cor não foi possível especular sobre qual o tempo de saturação que se poderia obter com o valor da capacidade máxima de adsorção. Graficamente constatou-se que o carvão ativado não atingiu a saturação, para ambos os parâmetros, uma vez que às concentrações de água de cozedura (efluente à entrada) foram de 1 612,5 mg/L O₂ e 3 565,0 mg/L Pt-Co, para a CQO e cor, respetivamente. As concentrações atingidas nos patamares

apresentaram valores por volta dos 435,5 mg/L Pt-Co, para a cor, e 202 mg/L O₂, para a CQO. Como a saturação do carvão era atingida ao fim de 5 dias, aproximadamente, e como a duração do ensaio foi de 2h:30min, concluiu-se que não ocorreu a saturação do carvão ativado. O tempo de rotura foi atingido antes dos 7 minutos (para uma concentração de 371,75 mg/L O₂), uma vez que 5% da concentração da alimentação corresponde a 80,63 mg/L O₂. Relativamente à cor, conseguiu-se atingir um tempo de rotura de 8 minutos, correspondendo a 187 mg/L Pt-Co (5,25% da concentração de alimentação).

Pela análise efetuada dos valores experimentais obtidos, pode-se concluir que a água de cozedura necessita de outro processo de tratamento adicional ao tratamento por adsorção. Uma vez que a poucos minutos do início do ensaio as amostras apresentavam concentrações, tanto de cor e CQO, superiores aos VLE impostos pelo DL nº236/98 de 1 de Agosto. Assim, apenas com este processo de tratamento não é possível efetuar a descarga do efluente no meio hídrico, bem como proceder à sua reutilização nos processos industriais.

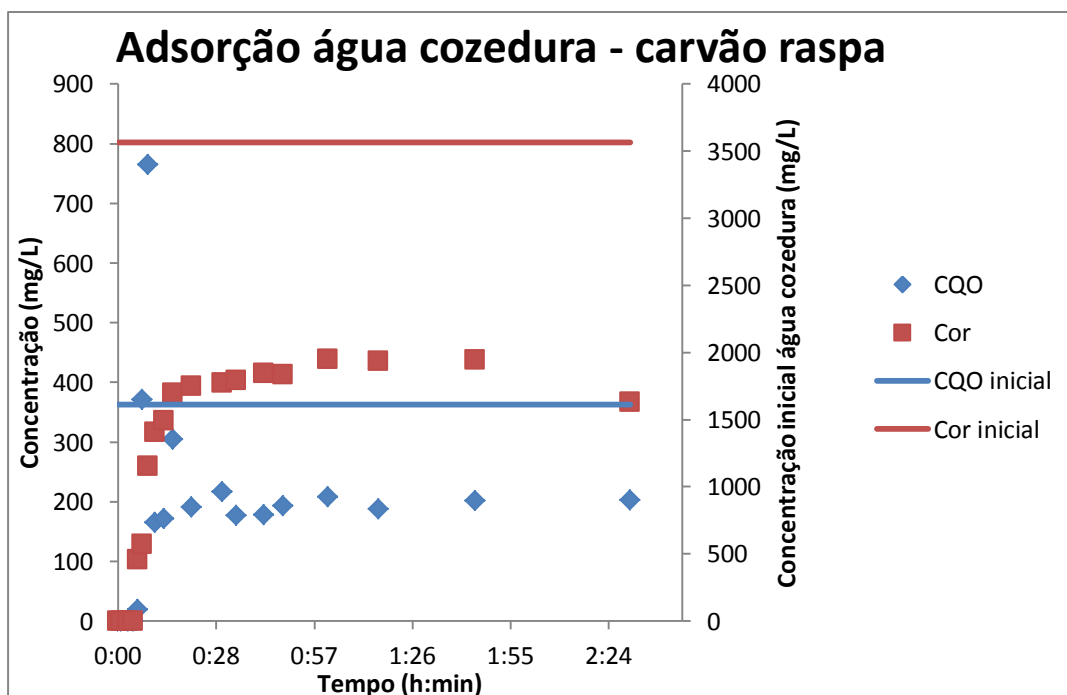


Figura 3-15: Resultados obtidos da adsorção (em contínuo) de água de cozedura com carvão ativado produzido

3.4.4 Estudo da influência da temperatura de ativação do carvão

A temperatura de ativação é um parâmetro com influência no tipo de carvão ativado obtido. A temperatura de ativação do carvão obtido a partir de raspa de cortiça foi determinada a partir da caracterização do carvão resultante do processo de pirólise a diferentes temperaturas. A área superficial específica (número de iodo) foi calculada pelas equações 3.8, 3.9 e 3.10, apresentadas no anexo C.

No estudo das temperaturas de ativação de 700 e 900 °C do carvão ativado não foi possível determinar a área superficial específica, devido ao valor da normalidade do filtrado residual calculado não estar compreendido no intervalo definido. Como a quantidade de amostra disponível nos ensaios da temperatura de ativação era limitada não foi possível a determinação do número de iodo com uma massa de carvão superior. Desta forma, os ensaios para as diferentes temperaturas de ativação foram comparados através do valor obtido para o X/M, sendo um parâmetro legítimo para verificar qual das temperaturas apresentou uma área superficial maior.

Na Tabela 3-9 estão apresentados os resultados obtidos do estudo da temperatura de ativação, assim como os valores obtidos para o carvão ativado produzido e para o carvão ativado comercial.

Tabela 3-9: Resultados obtidos do estudo da temperatura de ativação do carvão produzido da raspa e da caracterização do carvão ativado produzido e carvão ativado comercial

	Estudo da temperatura de ativação			Carvão ativado produzido	Carvão ativado comercial
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
Temperatura ativação (°C)	700	800	900	850	-
Rendimento de carvão ativado (%)	82,45	79,93	68,14	74,17	-
C (N)	0,0641	0,0265	0,0064	0,0186	0,0273
X/M (mg/g)	321	657	817	854	694
D (Fator de correção)	-	0,9582	-	1,0188	0,9526
Número de iodo (m²/g)	-	629	-	870	661

Através dos resultados apresentados na Tabela 3-9 foi possível constatar que quanto maior a temperatura de ativação, maior a quantidade de iodo adsorvido por grama de carvão ativado.

Pela análise dos valores obtidos optou-se por uma temperatura de ativação de 850 °C, uma vez que o X/M é intermédio entre 657 e 817 mg/g. Contudo, para o ensaio efetuado do número de iodo do carvão ativado produzido (a 850 °C) obteve-se um X/M de 854 mg/g, cujo valor excede o resultado obtido para o X/M da temperatura de ativação de 900°C. Esta variação pode estar associada a diferenças no processo de ativação, nomeadamente na temperatura efetiva atingida no reator (visto que os ensaios para o estudo da temperatura foram efetuados num reator diferente do utilizado para a produção de carvão ativado usado no processo de adsorção).

Comparando o resultado obtido para o carvão ativado produzido e o carvão ativado comercial verificou-se que a área superficial específica foi superior para o carvão ativado produzido, correspondendo a 870 m²/g. Sendo que o número de iodo obtido para o carvão ativado comercial foi de 661 m²/g.

O carvão ativado produzido a 850 °C foi caracterizado após a pirólise a 600 °C e após a neutralização como se apresenta na Tabela 3-10.

Tabela 3-10: Resultados da caracterização do carvão após pirólise e carvão ativado após neutralização

	Carvão após pirólise	Carvão ativado após neutralização
Matéria seca (%)	99,37	77,27
Matéria húmida (%)	0,63	22,73
Matéria mineral (base seca) (%)	63,84	65,96
Matéria orgânica (base seca) (%)	32,81	34,04
Valor de azul-de-metileno (mg equiv. azul-de-metileno/100 g carvão)	-	26

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 3-10 constatou-se que o carvão apresenta pouca humidade, cerca de 0,63 %, e é constituído maioritariamente por matéria mineral, sendo a matéria mineral - 63,84 % (em base seca). Relativamente à

caracterização do carvão ativado após neutralização, verificou-se que este apresenta uma percentagem de humidade superior em relação ao carvão obtido inicialmente. A percentagem de matéria mineral é superior, 65,96 (%), apresentando, portanto, maior quantidade de matéria orgânica. O carvão ativado também foi caracterizado segundo o valor de azul-de-metileno que indica qual a capacidade do carvão ativado para a adsorção de moléculas complexas. O valor de azul-de-metileno obtido foi de 26 mg equivalente de azul-de-metileno/100 g de carvão. A curva de calibração do azul-de-metileno, apresentada no anexo C, está compreendida entre 5 e 25 mg equiv. de azul-de-metileno/100g de carvão, sendo portanto necessário fazer uma extrapolação uma vez que o valor não era muito distante do limite máximo da curva de calibração.

3.5 Conclusões Gerais

As amostras de água de cozedura demonstraram, através da sua caracterização, valores distintos. A primeira água de cozedura apresentou valores bastante superiores de cor e CQO em comparação com a segunda. Os parâmetros analisados, para ambas as amostras, demonstraram que este efluente não pode ser descarregado no meio hídrico sem tratamento, tendo em consideração os VLE do Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de Agosto.

O tratamento por UF, utilizando a membrana de 30.000 MWCO, permitiu a redução de 74,8 % da cor e 33,1 % da CQO, para a primeira água de cozedura e de 85,2 % e 41,8 % para a segunda amostra. No tratamento por UF, com a membrana de 20.000 MWCO, obtiveram-se percentagens de remoção de 93 % para a cor e 68,9 % para a CQO. Porém após este tratamento, o permeado ainda apresentava concentrações superiores aos valores estabelecidos na legislação em vigor que não permitem a sua descarga para o meio ambiente. Verificou-se a necessidade de adicionar outra etapa no processo de tratamento deste efluente.

O tratamento do permeado por adsorção foi efetuado para dois tipos de adsorventes – carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido através da raspa de cortiça.

Neste tratamento efetuaram-se estudos do tempo de equilíbrio, isotérmicas de adsorção e ajuste dos modelos teóricos aos dados experimentais e adsorção em contínuo. Nos ensaios das isotérmicas de adsorção verificou-se que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) apresentavam um ajuste semelhante aos valores experimentais. Os ensaios de adsorção em contínuo demonstraram que ambos os carvões ativados não atingiram a saturação e que, na maioria, os ensaios

apresentaram fuga (a qual pode ser interpretada como a zona de transferência de massa maior do que a altura de leito) logo no início destes ensaios. O tempo de saturação estimado para o carvão ativado comercial é bastante inferior ao tempo de saturação dos ensaios de carvão ativado produzido da raspa, o que indica que o carvão ativado produzido tem uma capacidade de adsorção superior. Com estes ensaios verificou-se que era possível reutilizar o efluente no processo de cozedura da indústria ou descarrega-lo no meio hídrico.

Relativamente à produção do carvão ativado proveniente da raspa de cortiça, determinou-se que a temperatura de ativação ótima seria aos 850 °C. Na caracterização dos carvões ativados obtiveram-se 870 m²/g e 661 m²/g de área superficial, para o carvão ativado produzido e para o carvão ativado comercial, respetivamente. Pela determinação do valor de azul-de-metileno do carvão ativado produzido obteve-se 26 mg equivalente de azul-de-metileno por 100 g de carvão, indicando que este carvão tem capacidade de adsorção para moléculas grandes.

4. Valorização da suberina

4.1 Introdução

A produção de resíduos é uma presença evidente na indústria. Durante o processo produtivo são produzidas quantidades significativas de resíduos que, posteriormente, têm de ser eliminados com recurso a diferentes estratégias de gestão de resíduos tais como a valorização, reciclagem, incineração ou deposição em aterro.

Na indústria corticeira, durante o processo de fabrico, são produzidas elevadas quantidades de resíduos de cortiça (refugo e falca) que podem ser valorizados, uma vez que, apresentam características ímpares.

4.2 Estado de arte

4.2.1 Suberina – Caracterização

A cortiça é constituída por suberina, lenhina, polissacarídeos e extractáveis, com referido no capítulo 2.3. A suberina é o principal constituinte da cortiça, representado cerca de 40 % da massa da cortiça do sobreiro. A suberina é um biopolímero e protege a cortiça de ataques microbianos e ambientais. É um polímero misto constituído por monómeros aromáticos e alifáticos ligados entre si por ligações éster. A composição monomérica da parte alifática contém o glicerol e ácidos carboxílicos, principalmente ω -hidroxiácidos e α,ω -diácidos de cadeia longa. Os ácidos carboxílicos estão esterificados com resíduos fenólicos, com ligações éster entrecruzadas. Relativamente à parte aromática a informação disponível na literatura ainda é muito escassa, devido à impossibilidade do seu estudo *in situ* (Silva, 2010; Rios, 2011; Sem, 2012).

Os monómeros alifáticos foram bastante explorados por vários autores, que procederam à identificação e quantificação dos ácidos gordos presentes na suberina: ácido fenólico (22-hidroxidocosanóico), ácido felogénico (docosanodióico), ácido floionólico (9,10,8 – trihidroxioctadecanóico), ácido 9 – octadecenodióico, ácido 18-hidroxi-9-octadecenóico, ácido 9-hidroxioctadecanodióico, ácido 9,10,epóxi-18-hidroxioctadecanóico, ácido 9,10-epoxioctadecanodióico. Os álcoois de C_{22} a C_{28} fazem parte da fração neutra, na qual é possível encontrar o n-docosanol. Relativamente à composição dos monómeros aromáticos presentes na suberina a

informação é escassa, como já referido, contudo foi identificado e quantificado um resíduo fenólico – o ácido ferúlico, que corresponde a 1,5 – 4 % da suberina (Costa, 2001).

Os ácidos gordos que apresentam cadeia mais pequena normalmente são associados a lípidos, já os ácidos de cadeia longa estão associados a ceras (Costa, 2001).

A suberina apresenta uma estrutura bastante complexa, que confere à cortiça elevada resistência à degradação pelo calor. Quando a cortiça é submetida a tratamento térmico, a suberina é o último componente a sofrer degradação, devido à sua composição (Silva, M., 2013).

Este composto é praticamente infusível, insolúvel em água, no álcool e na maioria dos solventes orgânicos mas saponificável por bases fortes. Vários estudos foram efetuados cujo foco foi a separação e solubilização da suberina recorrendo a: oxidação química, hidrólise básica em meio aquoso, alcoólise catalítica e hidrogenólise (Costa, 2001). Atualmente os processos de despolimerização (rotura das ligações éster) têm sido utilizados com maior frequência para possibilitar a determinação da suberina, uma vez que a suberina não é solúvel em vários solventes (Silva, 2010).

A suberina é solúvel em diclorometano, acetona, clorofórmio, tetrahidrofurano (THF) e acetato de etilo. Apresenta solubilidade parcial em éter etílico e tetracloreto de carbono. A suberina é insolúvel em metanol, etanol, ciclo hexano, n-hexano e em água (Cordeiro, 1998).

4.2.2 Processos de extração da suberina na cortiça

Segundo (Sousa, 2011), os fragmentos alifáticos que constituem a suberina podem ser isolados através de hidrólise alcalina ou metanólise.

Normalmente, a suberina é obtida por reações de despolimerização que provocam a quebra das moléculas de ésteres, seguida do isolamento dos fragmentos alifáticos seguintes. Três métodos têm vindo a ser utilizados: hidrólise alcalina, transesterificação com trifluoreto de boro (BF_3) ou metóxido de sódio em metanol e hidrogenólise com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) (Cordeiro, 1998).

O processo de despolimerização mais comum é a de metanólise alcalina, embora outros métodos tenham sido apresentados, como a hidrólise alcalina e a alcoólise.

O processo de metanólise é efetuado, por norma, com metóxido de sódio metanólico. Se não for necessário uma forte despolimerização então o metóxido pode ser

substituído por óxido ou hidróxido de cálcio. A hidrólise alcalina pode ser usada com hidróxido de sódio numa solução de etanol/água. Novamente pode-se optar pelo hidróxido de potássio em vez do hidróxido de sódio sempre que se pretender uma hidrólise fraca. Apesar de os tempos de reação serem mais curtos é possível obter-se uma completa despolimerização da suberina. Este processo é frequente quando se pretende evitar uma separação indesejada dos grupos de anéis epóxi.

4.2.3 Utilização e aplicação da suberina em produtos

Os monómeros alifáticos da suberina da cortiça conferem propriedades de aderência a vernizes, podem ser aplicados na estabilização do látex e podem ser usados como materiais cerosos. Podem, também, ser usados como ligante de partículas em aglomerados e em produtos de perfumaria (a partir do ácido floiónico).

Após despolimerização da suberina, obtém-se uma mistura de ceróides, que dão origem a uma matéria designada “*suberac*”, que podem ser utilizados em bruto como primeira camada em pinturas e em formulações de látex. Uma mistura de ácidos e esterres gordos da cortiça originam o material “*subelat*” que é aplicado como aditivo em emulsões de látex e borracha artificial, fornecendo um aumento da sua estabilidade e poder de impregnação (Costa, 2001).

A suberina da cortiça, nomeadamente, os sais dos ácidos gordos têm aplicação no fabrico de sabões. A suberina também pode ser utilizada como cera em produtos de manutenção, por exemplo para lubrificação, e em domínios industriais (Costa, 2001). Uma das frações de ácidos gordos, constituída maioritariamente por ácido fenólico pode originar, após polimerização e aquecimento, um material ceroso que poderá substituir a cera de Carnaúba e de Candellila (Gil, 1995). A suberina devido à sua natureza alifática pode conter insaturações e grupos hidroxilo e carboxilo que podem ser usados em diversas reações formando poliésteres, poliéteres ou poliuretanos (Cordeiro, 1998).

A cera, obtida por despolimerização, da cortiça será aplicada em peles em detrimento da cera de Carnaúba aplicada atualmente na indústria dos curtumes.

4.3 Trabalho Experimental

4.3.1 Descrição Experimental

A raspa de cortiça utilizada para a extração de suberina foi caracterizada quanto à percentagem de humidade e de matéria mineral.

Inicialmente foi determinada a quantidade de extraíveis da raspa de cortiça. Na raspa de cortiça sem extraíveis foi quantificada a percentagem de suberina extraída, com o objetivo de se comparar a quantidade de suberina que se conseguiu obter a partir da raspa sem extraíveis e da raspa sem nenhum processo de tratamento.

A extração da suberina da raspa de cortiça foi estudada por dois processos distintos, um por metanólise alcalina e outro por hidrólise alcalina. Para cada método, foi adicionado um solvente com capacidade de dissolução da suberina. Posteriormente efetuou-se a evaporação do solvente da solução resultante, da qual resultou um produto sólido constituído por ceras. Cada um dos produtos, obtidos para cada um dos métodos de extração, foi analisado por FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), usando como ferramenta o ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

Foram estudadas as condições ótimas de hidrólise, para o processo de extração da suberina por hidrólise alcalina, onde se pretendeu conhecer qual a quantidade de hidróxido de sódio que permitiu uma maior dissolução da raspa de cortiça durante este processo.

A extração de suberina, em scale-up, foi efetuada através de hidrólise alcalina. Sendo, posteriormente, adicionado um solvente miscível (acetato de etilo) com a suberina a fim de se conseguir obter um produto sólido constituído por cera. Com a cera sólida foram efetuadas emulsões que permitiram a sua aplicação em diferentes tipos de couros.

4.3.2 Reagentes e Métodos Analíticos

Para a determinação dos extraíveis foram utilizados os solventes: água desionizada, diclorometano (Fisher) e etanol (Panreac).

Nos ensaios de extração da suberina por hidrólise alcalina utilizou-se hidróxido de sódio (Carlo Erba), ácido sulfúrico a 10% (Panreac), acetato de etilo (Sigma Aldrich). Na extração por metanólise alcalina utilizou-se metanol (Fisher Scientific), hidróxido

de sódio, clorofórmio (Sigma Aldrich), sulfato de sódio anidro (Scharlau), ácido sulfúrico 2 M (Panreac).

4.3.3 Caracterização dos ensaios

O processo de extração dos componentes solúveis da cortiça e a extração da suberina tiveram como base o trabalho desenvolvido por Nereida Cordeiro, em 1998. A amostra de raspa de cortiça, fornecida pelo CTCOR, foi separada por diâmetros de partículas, através de peneiros. O intervalo do diâmetro de partículas de raspa de cortiça utilizada durante os ensaios de extração era entre 500 e 710 μm .

A quantidade de extraíveis da raspa de cortiça foi determinada em extratores tipo Soxhlet, utilizando uma sequência de três extrações consecutivas (com diclorometano, etanol e água), durante 8 horas, à temperatura de ebulição. Entre cada extração foi efetuada a secagem do cartucho com a amostra, a 40 °C. Os extraíveis que resultaram foram quantificados por gravimetria após a evaporação do solvente e respetiva secagem.

A extração da suberina, a partir de raspa de cortiça sem extraíveis, foi efetuada por metanólise alcalina, que se baseia em raspa de cortiça com uma solução de metóxido de sódio a 3 % em metanol, entre 3 a 5 horas, à temperatura de ebulição. Posteriormente, a solução é filtrada e acidificada com H_2SO_4 (2 M) a pH, aproximadamente, 5. Sucede-se a evaporação do solvente e ao resíduo obtido foi adicionado água e clorofórmio. Promoveu-se uma agitação intensa da mistura para promover a separação das fases. À fase mais densa (que corresponde à dissolução das ceras no clorofórmio) foi adicionado sulfato de sódio anidro, seguido de agitação e filtração. A quantidade de suberina foi determinada por gravimetria após evaporação do clorofórmio resultante da filtração e secagem apropriada. Este ensaio foi efetuado com o objetivo de se quantificar a diferença entre a extração da suberina com raspa de cortiça com extraíveis e raspa de cortiça sem extraíveis.

Outro processo de extração de suberina, da raspa de cortiça com extraíveis, foi efetuado através de hidrólise alcalina, usando hidróxido de sódio como catalisador, durante 6 horas, à temperatura de ebulição. Posteriormente é efetuada uma acidificação do hidrolisado a pH, aproximadamente, 2,5. Sucede-se a filtração da solução, para aproveitamento do sólido (raspa de cortiça hidrolisada e precipitado) que é sujeito a secagem. Foi adicionado acetato de etilo ao sólido seco, promoveu-se agitação intensa da solução e efetuou-se a filtração por gravidade da mesma. A

suberina obtida foi quantificada por gravimetria após a evaporação do acetato de etilo. Este processo foi efetuado, inicialmente, em pequenas quantidades sendo posteriormente (após conhecimento das condições ótimas de funcionamento) realizado num ensaio para quantidades superiores (em scale-up). Este ensaio foi efetuado num reator com capacidade para 10 L, constituído por dupla camisa por onde circula água que permite o aquecimento do sistema. As condições do ensaio foram: volume de solução de 7,5 L; massa de raspa de cortiça de 500,12 g; razão de NaOH/massa cortiça de 0,60; agitação do ensaio de 30 rpm (rotações por minuto); temperatura de 80 °C e tempo de hidrólise de 6 horas.

A Figura 4-1 apresenta uma fotografia do reator utilizado, assim como o seu esquema de funcionamento.

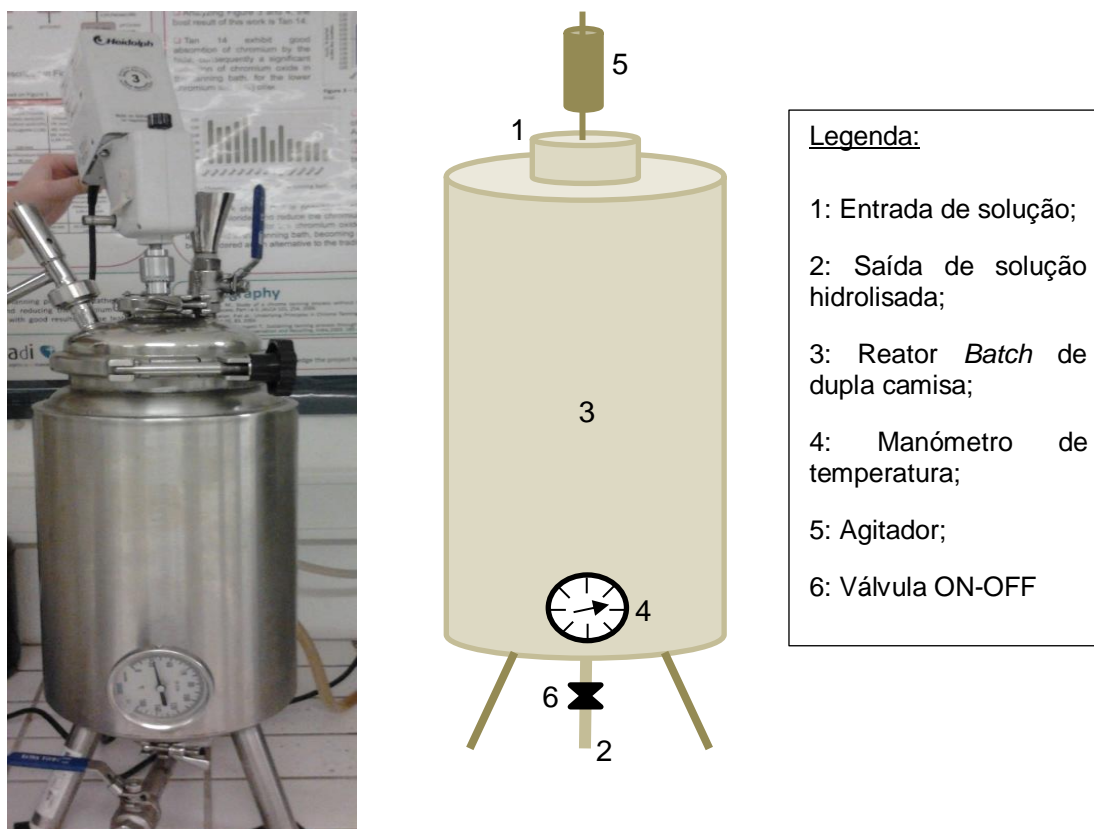


Figura 4-1: Montagem e esquema experimental utilizado (em scale-up) para extração da suberina por hidrólise alcalina.

Foi efetuada uma aplicação prévia da suberina, obtida nos ensaios iniciais, na pele, na qual se fizeram emulsões com clorofórmio e acetato de etilo. A pele foi dividida em várias partes nas quais se efetuou a aplicação das duas emulsões preparadas e uma aplicação da suberina fundida. Sucedeu-se a secagem da pele e após esta foi efetuada uma prensagem a quente da respetiva pele. Por fim, foi avaliada a

aplicabilidade da cera na pele e as suas características. A aplicação da cera na pele em maior quantidade foi efetuada com a suberina obtida do ensaio em scale-up. A cera foi aplicada em diferentes tipos de pele, através de emulsão com tolueno e acetato de etilo. O restante procedimento foi efetuado de forma análoga à aplicação prévia.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Caracterização da raspa de cortiça

A raspa de cortiça foi caracterizada em termos de quantidade de humidade e matéria mineral, sendo possível relacionar com estas informações a quantidade de matéria seca e de matéria orgânica, respetivamente. Os resultados da caracterização da raspa de cortiça, com tamanho de partículas compreendido entre 710 e 500 µm, foram:

- Matéria seca = 87,83 %;
- Matéria húmida = 12,17 %;
- Matéria mineral (em base seca) = 11,12 %;
- Matéria orgânica (em base seca) = 88,88 %.

Constatou-se que a raspa de cortiça é constituída por 87,83 % de matéria seca e que apresenta (maioritariamente) matéria orgânica na sua composição, correspondendo a 88,88 %.

4.4.2 Percentagem de extraíveis da raspa de cortiça

Na extração dos componentes solúveis da raspa de cortiça obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 4-1. Pela análise dos resultados obtidos, verificou-se que este produto é constituído por 12,66 % de extraíveis totais. Relativamente às percentagens de remoção obtidas para cada solvente, constatou-se que o diclorometano foi o solvente mais eficaz, com a remoção de 7,56 % de extraíveis. O etanol extraiu 3,36 % de compostos solúveis e a água 1,74%.

Tabela 4-1: Resultados obtidos da extração dos componentes solúveis da raspa de cortiça

Extraíveis	%
Diclorometano	7,56
Etanol	3,36
Água	1,74
Total	12,66

Na literatura, a percentagem de extraíveis totais corresponde a 14,2 % (Cordeiro, 1998) e 12 % (Gil, s.d), para a cortiça amadia. Segundo Cordeiro (1998), o diclorometano é o solvente mais eficaz na remoção dos extraíveis. Com uma percentagem de 5,4 %, seguido do etanol com 4,8% e da água com 4 %. Compararam-se os valores obtidos com os apresentados na literatura e verificou-se que os compostos da cortiça eram bastante solúveis com o diclorometano e pouco solúveis com a água, como é facilmente visível através das percentagens de remoção de extraíveis.

4.4.3 Extração da suberina da raspa de cortiça

A extração da suberina da raspa de cortiça foi efetuada por dois métodos, como referido anteriormente, por metanólise alcalina e por hidrólise alcalina.

4.4.3.1 Método da metanólise alcalina

A extração da suberina pelo método da metanólise alcalina foi efetuada para cortiça com e sem extraíveis, com o objetivo de se verificar se os extraíveis podem influenciar no processo de extração da suberina.

Na Tabela 4-2 estão apresentados os resultados relativos à extração da suberina a partir de raspa de cortiça com extraíveis, para ambos os ensaios efetuados, e de raspa de cortiça sem extraíveis. Verificou-se que a extração da suberina utilizando cortiça sem extraíveis apresenta percentagens mais elevadas (de 15,4 %) do que utilizando a cortiça com extraíveis, conseguindo-se 7,16 % e 8,55 %, ao contrário do que é encontrado na literatura.

Tabela 4-2: Resultados da percentagem de suberina obtida pelo método da metanólise alcalina, para cortiça com e sem extraíveis

	Raspa de cortiça c/extraíveis		Raspa de cortiça s/extraíveis
	Ensaio 1	Ensaio 2	
Massa raspa cortiça inicial (g)	15,00	45,01	2,03
Massa suberina (g)	1,07	3,84	0,307
Suberina extraída (%)	7,16	8,55	15,14

Na literatura, da cortiça sem extraíveis consegue-se uma percentagem de suberina de 39,4 % (Cordeiro, 1998) e 45 % (Gil, sd.). Cordeiro (1998), desenvolveu um trabalho no qual obteve 44,7 % de suberina, a partir de cortiça com extraíveis.

Constatou-se, portanto, que a percentagem de suberina obtida nos ensaios experimentais foi bastante inferior ao referido na literatura, quer utilizando cortiça com ou sem extraíveis. Contudo, a diferença entre os resultados experimentais e os valores da literatura é superior para a cortiça com extraíveis, na qual se obtiveram percentagens relativamente baixas e nas quais seria expectável uma percentagem de suberina superior à da raspa de cortiça sem extraíveis.

4.4.3.2 Método da hidrólise alcalina

Foram efetuados dois ensaios de extração da suberina pelo método da hidrólise alcalina. Nestes ensaios utilizaram-se as razões de 1:1 (massa NaOH : massa cortiça com extraíveis) e 1:20 (massa cortiça com extraíveis : volume solução de NaOH). Os ensaios 1 e 2 são réplicas a fim de se obter reprodutibilidade dos ensaios, não se efetuaram alterações de um ensaio para o outro no processo de extração.

Na Tabela 4-3 estão apresentados os resultados obtidos para os dois ensaios efetuados. Conseguiram-se 5,06% e 3,52 % (média de 4,29%) de suberina extraída, para o ensaio 1 e ensaio 2, respetivamente.

Tabela 4-3: Resultados da percentagem de suberina obtida pelo método da hidrólise alcalina, usando raspa de cortiça com extraíveis

	Ensaio 1	Ensaio 2
Massa raspa cortiça inicial (g)	15,05	15,13
Massa suberina (g)	0,76	0,53
Suberina extraída (%)	5,06	3,52

Comparando ambos os métodos de extração para a cortiça com extraíveis verificou-se que o método que envolve o metóxido de sódio apresenta percentagens de suberina extraída superiores relativamente ao método de hidrólise alcalina.

Portanto, é legítimo afirmar que o método do metóxido de sódio foi o mais eficiente para a extração da suberina. Contudo, este método apresenta problemáticas relacionadas com as questões ambientais, devido à utilização de solventes tóxicos (por exemplo, metanol e clorofórmio) durante o processo de extração. Por estas razões e apesar de o método de hidrólise alcalina apresentar percentagens de remoção mais baixas foi efetuada a extração de maiores quantidades de cortiça (em scale-up) para este método de extração.

✓ **Extração da suberina em scale-up**

Os resultados obtidos para o processo de extração em scale-up estão apresentados na Tabela 4-4, onde estão apresentados os pH's inicial e final, massa de raspa seca e massa de suberina obtida.

Tabela 4-4: Resultados obtidos da extração da suberina, em scale-up

pH inicial (Escala Sörensen)	pH final (Escala Sörensen)	m raspa seca, após hidrólise (g)	m suberina obtida (g)	% extração suberina
13,1	2,72	359,07	13,4872	3,10

Neste ensaio obtiveram-se 3,10 % de suberina, correspondendo a 13,49 g de uma massa de cortiça inicial de 439,27 g (base seca). Da massa de cortiça inicial obteve-se 359,07 g depois da hidrólise, acidificação e secagem da mesma.

Verificou-se que a percentagem de suberina extraída é bastante baixa em comparação com a percentagem obtida no processo de metanólise alcalina e com a literatura. E comparando, ainda, com os resultados obtidos para os ensaios efetuados para as hidrólises com pequenas quantidades, onde se obtiveram percentagens de remoção ligeiramente superiores.

4.4.4 Caracterização da Suberina por FTIR

A suberina obtida através dos ensaios de metanólise e hidrólise alcalina foi caracterizada por FTIR (usando a ferramenta de ATR), para conhecimento das ligações químicas presentes neste produto. A análise do espectro, nomeadamente dos seus picos, foi efetuada com auxílio de tabelas de Colthup. Com esta análise também foi possível verificar a existência de diferenças significativas na suberina obtida para cada um dos ensaios. O espectro de FTIR obtido está apresentado na Figura 4-2.

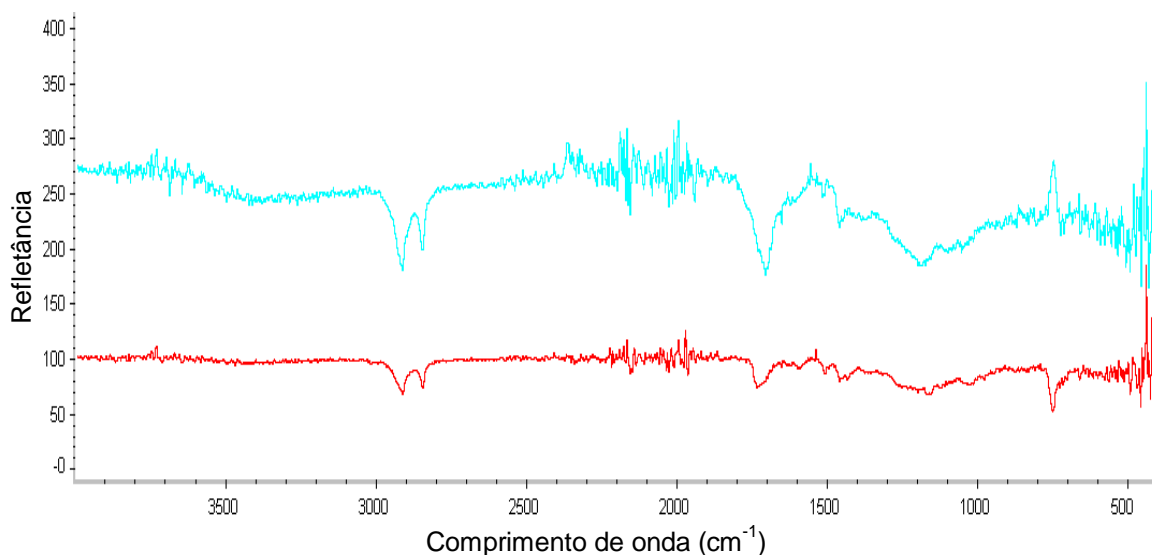


Figura 4-2: Espectro de FTIR da suberina para o processo de metanólise (representado a vermelho) e hidrólise alcalina (representado a azul), analisada através de ATR.

Os espectros obtidos apresentam-se bastante similares no que respeita aos comprimentos de onda dos picos, a diferença maior está presente no comprimento da

banda. Nos resultados obtidos para cada um dos ensaios, observa-se que apenas um dos picos apresenta comportamento inverso, aproximadamente aos 750 cm^{-1} .

Entre os 3000 e 2800 cm^{-1} verifica-se uma elongação simétrica de grupos C-H, e juntando as deformações verificadas entre, aproximadamente, 1500 e 1400 cm^{-1} que correspondem a grupos CH_2 , pôde-se verificar a presença de compostos alifáticos na suberina.

Em 2150 cm^{-1} verificam-se bandas fracas para ambos os espectros que indicam a presença de ligações triplas na suberina. Próximo de 1600 cm^{-1} estão presentes bandas que correspondem a ligações duplas e anéis aromáticos.

As bandas fortes apresentadas a 1650 cm^{-1} , aproximadamente, estão relacionadas com a presença de ésteres. O grupo carbonilo também está presente através de uma banda forte aos 1600 cm^{-1} , aproximadamente.

O espectro do FTIR demonstra que a suberina é constituída por cadeias alifáticas, aromáticas, grupos éster e hidroxilo.

4.4.5 Aplicação da suberina em couro

O objetivo da extração da suberina da cortiça foi a sua aplicação em couro, uma vez que na indústria dos curtumes é efetuada a aplicação de ceras nos couros, por uma questão estética e de proteção deste produto.

Com a suberina obtida nos ensaios de metanólise e hidrólise alcalinas, usando pequenas quantidades de amostra, efetuou-se uma aplicação preliminar dessa suberina numa amostra de couro, com a finalidade de verificar qual seria a sua aplicabilidade neste produto.

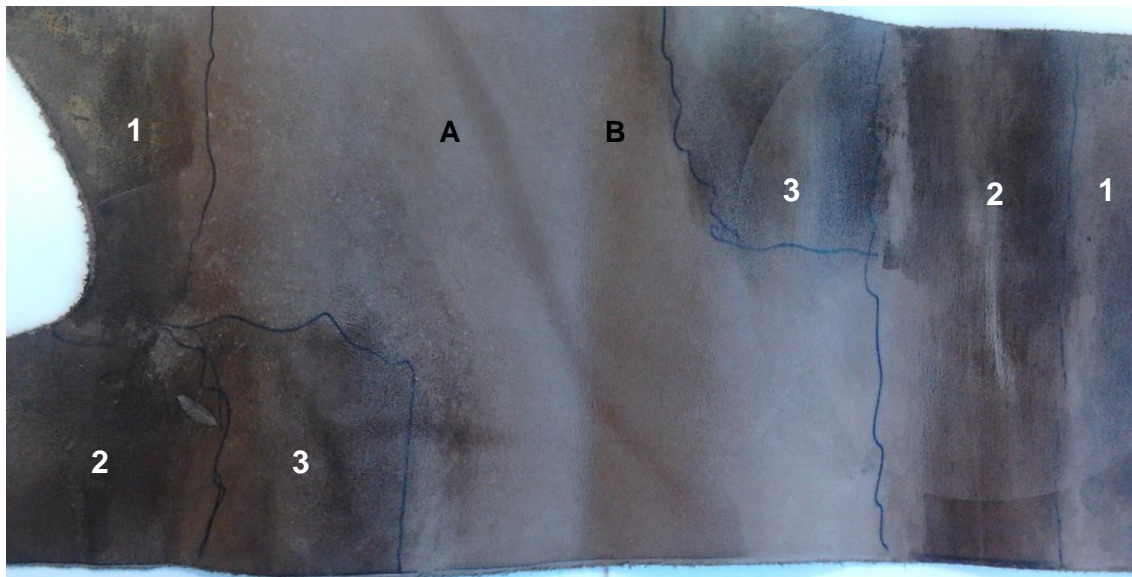


Figura 4-3: Aplicação preliminar da suberina em pele. Sendo A – pele não lixada, B – pele lixada, 1 – suberina fundida, 2 – suberina dissolvida em clorofórmio e 3 – suberina dissolvida em acetato de etilo.

O couro com a aplicação da suberina está apresentado na Figura 4-3. Com esta aplicação verificou-se que a suberina tem elevado potencial quanto à obtenção do efeito de “queimar” e do efeito “pull-up”. Contudo tem de se utilizar uma emulsão apropriada para este género de aplicações uma vez que permite uma melhor aplicabilidade do produto no couro.

A aplicação da suberina obtida no reator em scale-up foi efetuada em diferentes amostras de couro. Cada amostra foi dividida em duas, nas quais se efetuou a aplicação da cera no couro, exceto a primeira amostra em que numa das amostras foi aplicada cera fundida e na outra foi aplicada cera em emulsão. As amostras são diferentes tipos de couro com diferentes tratamentos. A primeira e segunda amostras são couros nubuck (couros lixados) e a terceira amostra é pele não lixada.

As emulsões foram preparadas com base em conselhos de profissionais do setor dos curtumes e estes consistiam em: primeira aplicação – 12,5 % de cera, 37,5 % de acetato de etilo e 50 % de tolueno e segunda aplicação - 25 % de cera, 25 % de acetato de etilo e 50 % de tolueno.

As emulsões foram aplicadas no couro de forma artesanal, através de um rolo, e (após secagem ao ar ambiente) foram prensadas a quente.

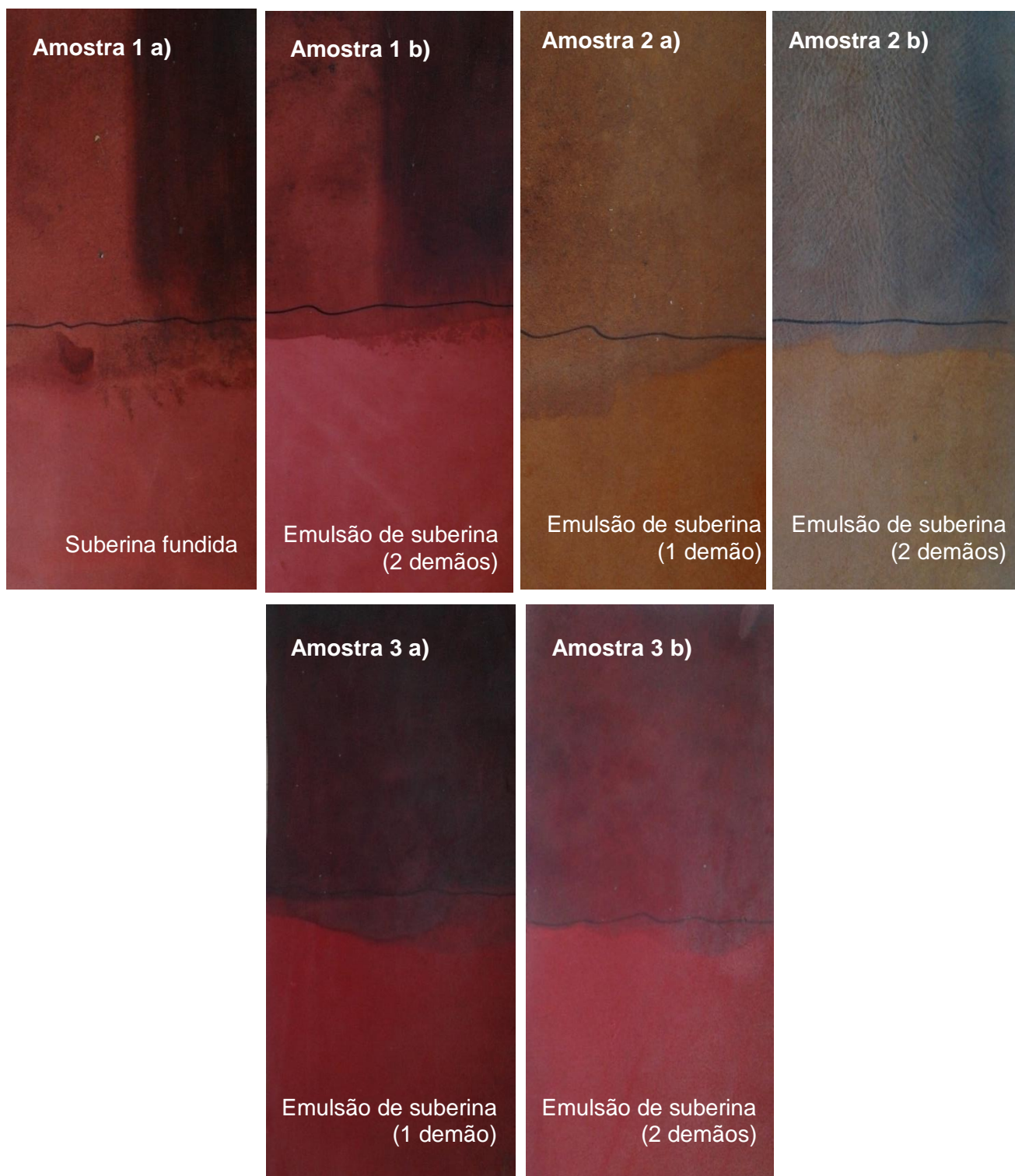


Figura 4-4: Resultados da aplicação da suberina em três amostras de couros, sob diferentes condições de emulsão e após prensagem a quente

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4-4 verificou-se que a suberina apresentou melhor aplicabilidade nas amostras de couro nubuck (amostra 1 e 2), uma

vez que a penetração da cera nos poros foi maior. Verificou-se que o couro ficou mais escuro devido à prensagem a quente efetuada sobre a cera. Os resultados foram melhores para o couro após duas demãos, uma vez que a quantidade de cera presente é maior originando um resultado mais sedoso e com mais brilho (ou seja, forma-se um produto mais atraente a nível de mercado por questões estéticas).

Pela observação destas aplicações constatou-se que a cera produzida através da raspa de cortiça fornece ao couro um efeito “pull-up”, que permite a visualização da cor original da pele (por dobra ou quebra do couro) e após polimento a pele volta à cor atual (a que está à superfície e é mais escura ou queimada).

Na segunda amostra após a aplicação de duas demãos conseguiu-se obter um aspeto de couro “envelhecido” devido à sua quebra e manuseamento, dando origem a um produto completamente diferente em termos de aspeto que também pode adquirir o efeito de “queimar” por polimento.

4.5 Conclusões gerais

A extração de suberina presente na raspa de cortiça permitiu quantificar uma percentagem de extraíveis presentes de 12,66 %, sendo que o diclorometano foi o solvente mais eficaz na sua extração seguido do etanol e da água.

A extração da suberina foi efetuada recorrendo a dois processos – metóxido de sódio e hidróxido de sódio. O processo que reuniu maior quantidade de suberina extraída foi o do metóxido de sódio. Neste, foi efetuada a extração da suberina a partir de raspa com e sem extraíveis, verificando-se que a extração de suberina foi superior para o ensaio efetuado com raspa sem extraíveis, 15, 14 %, comparativamente à raspa com extraíveis que foi entre 7 e 8 %.

Em relação ao processo de extração através de hidróxido de sódio obtiveram-se percentagens entre 5 e 3 %. Concluiu-se que este processo apresenta menor eficiência em comparação com o processo do metóxido de sódio. No entanto, foi a partir da hidrólise alcalina que se efetuou o ensaio em scale-up, no qual se obteve 3 % de suberina, aproximadamente.

A suberina obtida e as emulsões preparadas apresentaram boa aplicabilidade nas diversas amostras de couro, tendo-se verificado a obtenção brilho, suavidade, efeito de “queimar” e efeito “pull-up”. Concluiu-se que as amostras de couro em nubuck foram as que melhor refletiram o efeito da aplicação da cera e que sobressai quando aplicadas duas demãos.

5. Considerações Finais

A minimização do consumo de água fresca, tratamento dos efluentes líquidos e a valorização dos resíduos sólidos da indústria corticeira foram os principais objetivos deste trabalho. A avaliação do impacto ambiental da indústria rolheira também apresentou um papel relevante.

Foi efetuada a ACV da rolha de cortiça natural, a qual decorreu desde a extração da cortiça no montado de sobro, processo produtivo e possíveis fins de vida da rolha. Na ACV efetuou-se o inventário nos processos de: gestão florestal, preparação da cortiça, produção da rolha, acabamento e fim de vida. Uma das fases desta análise é a AIA, na qual foram selecionadas as seguintes categorias de impacto ambiental – Aquecimento Global, Acidificação, Dessecação, Toxicidade e Ecotoxicidade, eutrofização, Consumo de recursos não renováveis e Oxidação Foto-química.

A primeira amostra de água de cozedura fornecida pelo CTCOR foi caracterizada em termos de pH, cor, CQO, taninos e lenhina, obtendo-se respetivamente – 6,18 unidades de pH; 24 112,5 mg/L Pt-Co; 4 350,8 mg/L O₂ e 1 200,0 mg/L ácido tânico. Devido à sua degradação, foi necessário proceder a uma nova amostragem. A segunda amostra de água de cozedura apresentava pH de 5,5 unidades; cor de 6 575,0 mg/L Pt-Co; CQO de 2 005,0 mg/L O₂; 475,0 mg/L ácido tânico; 153,3 mg/L SST; 33 mg/L N, entre outros. As diferenças apresentadas nas águas de cozedura estão possivelmente relacionadas com a amostragem. Os valores obtidos para os parâmetros analisados na primeira água de cozedura encontram-se de acordo com os intervalos descritos na literatura: 4,5-5,5 unidades de pH; 4 500 - 5 500 mg/L O₂; 500 - 1000 mg/L SST e 600 - 900 mg/L de polifenóis. Ao contrário da segunda amostragem, em que os parâmetros encontram-se relativamente inferiores. Ainda assim, ambas as amostras não poderiam ser descarregadas no meio hídrico, sem tratamento, uma vez que os valores obtidos na caracterização são superiores aos valores limite de emissão impostos pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

No tratamento por ultrafiltração, com membranas de 30.000 MWCO, efetuado para as duas amostras de água de cozedura conseguiram-se percentagens de remoção de 74,8 % de cor, 33,1 % de CQO para a primeira água de cozedura e 85,2 % e 41,8 % para a segunda. Por outro lado, no tratamento por UF com membrana de 20.000 MWCO, apenas para a segunda água de cozedura, obtiveram-se percentagens de remoção de 93 % para a cor, 68,9 % de CQO, 88,4 % de taninos e lenhina e 43 % de azoto total. Como expectável, verificam-se percentagens de remoção superiores, para

a segunda água de cozedura filtrada com a membrana de porosidade menor. As percentagens de remoção obtidas, para ambas as membranas e para as duas amostras de água de cozedura, são as esperadas uma vez que se encontram dentro dos intervalos de valores referenciados na literatura, para este tratamento. O permeado obtido foi posteriormente tratado e o concentrado poderá ser alvo de valorização pela elevada concentração de taninos que apresenta.

O tratamento do permeado consistiu na adsorção com carvão ativado, onde se estudou a adsorção para dois carvões ativados distintos – o carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido a partir da raspa de cortiça. Inicialmente estudou-se o tempo de equilíbrio e as isotérmicas de adsorção, posteriormente efetuou-se o tratamento do efluente por adsorção com carvão ativado em leito fixo (para ambos os carvões ativados). Em cada ensaio foram determinadas as concentrações da cor e da CQO das soluções.

O tempo de equilíbrio foi atingido ao fim de 310 horas, para o carvão ativado comercial, e de 403 horas, para o carvão ativado produzido através da raspa. Posteriormente iniciou-se o estudo das isotérmicas de adsorção, uma vez que já se tinha conhecimento do tempo de equilíbrio para cada um dos carvões. Com os resultados obtidos fizeram-se ajustes dos pontos experimentais aos modelos de isotérmicas de Langmuir e de Freundlich. Para o carvão ativado comercial (segundo o parâmetro da cor) obtiveram-se os somatórios dos quadrados dos resíduos de 3,76 e 3,49 para o modelo de Langmuir e de Freundlich, respetivamente. Para a CQO os modelos de isotérmicas de Langmuir e de Freundlich apresentaram valores dos somatórios dos quadrados dos resíduos de 5,66 e 1,51, respetivamente. Analisando os resultados obtidos, para cada um dos parâmetros, verificou-se que ambos os modelos se ajustam de igual forma aos pontos experimentais, como se verifica graficamente. No entanto, o modelo de Freundlich é o que apresenta um ΣR^2 com um valor ligeiramente inferior. Os valores dos parâmetros obtidos para este modelo foram: para a constante de capacidade de adsorção - 1,62 e 1,91 $(\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{carvão}})(\text{L}_{\text{água}}/\text{mg}_{\text{adsorvato}})^{1/n}$ e para a constante de intensidade de adsorção - 1,76 e 1,22, para a cor e CQO, respetivamente. No que respeita às isotérmicas de adsorção do carvão ativado produzido não foi possível ajustar os pontos experimentais da concentração da cor, uma vez que as soluções analisadas apresentavam uma cor superior à alimentação. No entanto, os valores do somatório do quadrado dos resíduos para a CQO foram de 3,22 e 2,54, para o modelo de Langmuir e de Freundlich, respetivamente. O modelo que apresenta um ΣR^2 mínimo é

o modelo de Freundlich, em que os valores dos parâmetros foram de 0,18 $(\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{carvão}})(\text{L}_{\text{água}}/\text{mg}_{\text{adsorvato}})^{1/n}$ para o K_{ad} e 0,82 para o n .

O ensaio de adsorção em contínuo de permeado com o carvão ativado comercial indicou que o carvão não ficou saturado. Uma vez que os tempos de saturação estimados (através da constante de capacidade de adsorção máxima obtida para o modelo de Langmuir) foram de 6h16min e 72h48min, para a cor e CQO, respetivamente, e o ensaio teve a duração de 2h40min. O tempo de rotura foi de 6 min, para a cor, correspondendo a 6,67 % e inferior a 1 min, para a CQO, que equivale a menos de 16,40 %. Este ensaio indicou que é possível reutilizar ou efetuar a descarga do efluente até aos 11 min de ensaio, em que se verifica uma CQO de 111,50 mg/L O_2 e cor não visível numa diluição de 1:20.

Nos ensaios de adsorção em contínuo de permeado com carvão ativado produzido estimaram-se tempos de saturação (para a CQO) do carvão de 113,3 h, 173,4 h, 10,6 dias, 19,8 dias para o ensaio 1, 2, 3 e 4, respetivamente. Sendo que em nenhum ensaio foi atingida a saturação do carvão. No que respeita à cor, não foi possível estimar o tempo de saturação, contudo pela análise dos gráficos verificou-se que a saturação também não foi atingida. Em relação aos tempos de rotura conseguiram-se: 0 min (para ambos os parâmetros) relativamente ao ensaio 1; 5 min para a CQO (correspondendo a 4,75 % da $\text{CQO}_{\text{inicial}}$) e inferior a 5 min para a cor (sendo equivalente a menos de 6,87 % da $\text{cor}_{\text{inicial}}$), para o ensaio 2; entre 44 e 53 min para a CQO (que corresponde a menos de 5 % da $\text{CQO}_{\text{inicial}}$) e inferior a 5h29 min para a cor (sendo a concentração inicial inferior a 37,7 %), para o ensaio 3 e, por último, 25 min para a CQO (correspondendo a 5 % da $\text{CQO}_{\text{inicial}}$) e inferior a 10 min para a cor (que corresponde a menos de 11,15 % da $\text{cor}_{\text{inicial}}$), para o ensaio 4. Concluiu-se que apenas o ensaio 4 apresentou condições de reutilização e descarga do efluente no meio hídrico. Considerando até 1h22min de decorrido o ensaio, ao qual corresponde uma concentração de 134,5 mg/L O_2 e cor não visível numa diluição de 1:20.

Relativamente aos ensaios efetuados de adsorção de água de cozedura com carvão ativado (comercial e produzido), constatou-se que os efluentes produzidos não apresentavam condições que os permitissem ser reutilizados ou descarregados no meio hídrico. Devido às concentrações de saída serem superiores aos valores limite de emissão impostos pelo DL. n.º 236/98 de 1 de Agosto.

A produção do carvão ativado a partir da raspa de cortiça foi efetuada a 850 °C, uma vez que os ensaios da temperatura de ativação ótima apontaram para um valor entre os 800 e 900 °C. O carvão produzido apresentou uma área interna superficial de 870

m²/g, superior à do carvão ativado comercial que foi de 661 m²/g. Para o carvão ativado produzido determinou-se o número de azul-de-metileno que foi de 26 mg equivalente de azul/100g carvão, indicando uma capacidade de adsorção elevada para moléculas grandes.

Os processos de extração da suberina demonstraram que se obteve maior quantidade de suberina (15,14 %) a partir do processo efetuado por metanólise alcalina e utilizando a raspa de cortiça sem extraíveis. Conseguiu-se uma percentagem de extraíveis da raspa de 12,66 %, sendo 7,56 % solúveis com diclorometano, 3,36 % solúveis com etanol e 1,74 % solúveis com água. Com o processo de metanólise alcalina conseguiu-se uma extração de suberina de 7,86 % a partir da raspa de cortiça com extraíveis. As percentagens de extração obtidas para raspa de cortiça com e sem extraíveis foram inferiores às apresentadas na literatura. Com o processo de hidrólise alcalina obtiveram-se percentagens de 5,06 % e 3,52 % de extração de suberina da raspa de cortiça com extraíveis. No processo de hidrólise alcalina efetuado em scale-up extraiu-se 3,10 % de suberina da raspa.

Pela análise da suberina, obtida por metanólise alcalina e hidrólise alcalina, no FTIR foi possível conhecer que este produto era constituído por cadeias aromáticas e alifáticas, grupos éster e hidroxilo.

A aplicação da suberina no couro demonstrou como principais resultados: mais brilho e suavidade com duas demãos. O couro em nubuck apresentou uma aderência superior da suberina em relação ao outro tipo de couro. A aplicação desta cera neste material apresentou o efeito “pull-up”, que aparece aquando da dobra do couro e desaparece após polimento deste, e o de “queimar” por polimento.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalhos e desenvolver no futuro sugerem-se:

- Continuação do tratamento da água de cozedura por adsorção com carvão ativado;
- Remoção dos TCA's nas águas de cozedura;
- Estudar mais pormenorizadamente o processo de extração da suberina, nomeadamente o processo de hidrólise enzimática;
- Aplicação da suberina noutros produtos.

Referências

- Amorim. (s.d). Liderança Global. Corticeira Amorim. Disponível em: <http://www.amorim.com/lideranca-global/reciclagem/>. Acedido em 17 de Março de 2015.
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente. (2012). Programa Nacional para o Uso de Água Eficiente.
- APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça. (2011). Cortiça – Estudo e Caracterização Setorial.
- APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça. (2014). Cortiça, Anuário APCOR.
- APCOR– Associação Portuguesa de Cortiça. (2015). Sobre a cortiça. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/sobre-a-cortiça.htm>. Acedido em 5 de Março de 2015.
- Armenante, P. (s.d). Adsorption with Granular Activated Carbon (GAC). NJIT.
- Benítez, F., et al., (2008). Treatment of wastewater from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Journal of Desalination* 229, 156-169.
- Bessa, P. (2008). Análise do Ciclo de Vida – Ferramenta de suporte à criação de valor. Corticeira Amorim.
- CIPR – Código Internacional de Práticas Rolheiras. (2013). Confédération Européenne du Liège (CELIEGE). Versão 6.05.
- Cordeiro, N. (1998). Fraccionamento da Cortiça e Caracterização dos seus componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina. Tese de Doutoramento em Química, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Corticeira Amorim. (2006). Relatório de Sustentabilidade. Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. Disponível em: <http://www.sustentabilidade.amorim.com/xms/files/RELATORIOS/rs06port.pdf>. Acedido em 10 de Março de 2015.
- Corticeira Amorim. (2012). Relatório de Sustentabilidade. Disponível em: http://www.sustentabilidade.amorim.com/xms/files/RELATORIOS/RSustentabilidade_CA_2012.pdf. Acedido em 30 de Março de 2015.
- Corticeira Amorim. (2014). A Arte da Cortiça. 2º Edição. Porto. Disponível em: http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Brochura_Arte_Cortica_PT_Small.pdf. Acedido em 23 de Março de 2015.
- Corticeira Amorim. (s.d). Cortiça Natural – Cortiça e Vinho, Inseparáveis por Natureza. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/natural-cork/cork-and-wine/>. Acedido em 16 de Março de 2015.
- Costa, C., Peixoto, R., (2001). Projeto de um Hidrolisador/Precipitador para Transformar o Pó de Cortiça numa Resina, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal.
- Direito, D. (2011). A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal.
- DR 2000. (2001). Spectrophotometer Procedures Manual for Water and Wastewater, 11th edition.
- Ferreira, B. (2014). A Indústria da Cortiça: Perspectivas de crescimento no mercado global. Cortiça – Cultura, Natureza e Futuro.

- Gil, L. (1993). A Química da Cortiça: ponto da situação. Artigos Química.
- Gil, L. (1995). A Suberina da Cortiça. Silva Lusitana, Revista da estação florestal nacional. Vol. 3.
- Gil, L. (1998). Cortiça – Produção, Tecnologia e Aplicação, Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), Lisboa.
- Gil, L. (s.d). A cortiça como material de construção, Manual Técnico. APCOR, Santa Maria de Lamas.
- Gonçalves, J., Amaro, A., et al. (2005). A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Setor da Cortiça. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Lisboa, Vol. III.
- Graça, J. (s.d). Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- Green, C. (s.d). Escolha e recicle a cortiça – Projeto de reciclagem de rolhas de cortiça. Disponível em: <http://www.greencork.org/escolha-e-recicle-a-cortica/>. Acedido em: 17 de Março de 2015.
- Guia Técnico. (2011). Indústria da Cortiça. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Lisboa.
- Guinée, J. B., Gorrée. M., et al. (2001) Life Cycle Assessment: An operational guide to the ISO standards.
- Junqueira, C. (2012). Valorização das águas corticeiras: extração de antioxidantes. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Machado, M. (2005). DEgradação Biológica de Polifenóis – Isolamento e Caracterização de Bactérias Mesofílicas e Termofílicas de Água de Cozedura de Cortiça. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater Engineering – Treatment and Reuse, 4th edit. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Monte, H., Albuquerque, A. (2010) Reutilização de água residuais. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR), Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Neto, P., Barreiros, A., (1995). Caracterização dos efluentes líquidos da indústria rolheira. CTCOR, Santa Maria de Lamas.
- Nunes, P. (2013). Análise do Fluxo de Processo Industrial e do Respetivo Plano de Inspeção e Ensaios. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Patacho, D. (s.d). A Floresta, a Cortiça e a Rolha, Projeto de Reciclagem de Rolhas de Cortiça. Disponível em: <http://www.greencork.org/a-floresta-a-cortica-e-a-rolha/montado-de-sobre-e-o-sobreiral/>. Acedido em: 9 de Março de 2015.
- Perdigão, M. (2013). Análise do Ciclo de Vida de duas soluções de ETICS, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Pintor, A. (2010). Tratamento de Águas Residuais da Indústria Corticeira por Processos Combinados Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Rios, P. (2011). Estrutura Anatómica e Caracterização Química da Cortiça de Árvores de *Kielmeyera coriacea* Mart (Pau-Santo), Universidade Federal de Lavras.

- Sen, A. (2012). Caracterização e fracionamento da casca de *Quercus cerris* para separação da cortiça tendo em vista a sua utilização em aglomerados, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia.
- Shimadzu Corporation. (s.d). Total Organic Carbon Analyser. TOC-VCSH/CSN User Manual. Kyoto, Japan.
- Silva, M. (2010). Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais. A cortiça – suas características e propriedades.
- Silva, M. (2013). O 2,4,6 – triclóroanisol extraído de rolhas de cortiça para solução etanólica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Silva, P. (2009). Avaliação do Ciclo de Vida da Rolha de Cortiça Natural, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Silva, T. (2011). Avaliação dos antioxidantes presentes nas águas de processo da indústria corticeira, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Silva, W. (2013). Tratamento de águas da cozedura da cortiça através de Leito Macrófilas, Ciências da Universidade da Beira Interior.
- Sousa, P. (2011). Upgrading of suberin from cork and birch outer bark, Universidade de Aveiro.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2012). 22st edition. American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- Teixeira, A., et al. (2009). Sustainable membrane-based process for valorization of cork boiling wastewaters. *Journal of Separation and Purification Technology* 66, 35-44.

Anexos

Anexo A – Reutilização de água

Segundo o Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR), a água utilizada durante o processo da cozedura das pranchas de cortiça deve estar em conformidade com os parâmetros apresentados na Tabela A-5-1.

Tabela A-5-1: Parâmetros de análise das águas utilizadas na indústria, com os respetivos valores paramétricos. Fonte: (CIPR, 2013)

Parâmetro	Valor Paramétrico	Unidades
pH	5,5 - 9,5	Unidades de pH
Odor (a 25°C)	3	Fator de diluição
Turbidez	4	UNT
Oxidabilidade	5,0	mg/L O ₂
Cloro residual disponível	0,1	mg/L Cl ₂
Ferro	200	µg/L
Manganêsio	50	µg/L
Pesticida organoclorado (individual)	0,10	µg/L
Pesticida organoclorado (total)	0,50	µg/L
2,4,6 – Tricloroanisol	2	µg/L
2,4,6 – Triclorofenol	0,10	µg/L
2,3,4,6 – Tetraclorofenol	0,10	µg/L
Pentaclorofenol	0,10	µg/L

De acordo com Marecos do Monte e Albuquerque, em 2010, os critérios de qualidade para a reutilização de águas residuais tratadas, à escala industrial, estão apresentados na Tabela A-5-2.

Tabela A-5-2: Critérios de qualidade recomendados para a reutilização de águas residuais tratadas. Fonte: (Monte, 2010)

	Uso industrial não restrito		Uso industrial restrito		
	Sistemas de arrefecimento	Sistemas de aquecimento	Têxtil	Papel	Processo e de Lavagem
CBO₅ (mg/L)	25				-
SST (mg/L)	5-30		0 - 5	10-40	35
SDT (mg/L)	500		100 – 200	275 - 1000	-
Azoto (mg/L)	NR-20	0,1			
Dureza (mg/L CaCO₃)		0,5 - 1	0 – 50	100-200	
Alcalinidade (mg/L CaCO₃)		100		75-150	
Fe	0,5	0,01-1	0,1-0,3	0,1-0,3	
SiO₂	25-50	10		10-100	
Turvação (UNT)	1-50		0,3-5		
Coliformes fecais (UFC/100mL)	0 – 2x10 ³				
Ovos de helmintas (nº/L)	NR – 0,1				

Anexo B – Princípios dos métodos

Cor

A coloração apresentada em águas superficiais ou residuais pode ter origem na presença de matéria orgânica (dissolvida, coloidal ou em suspensão), iões metálicos, algas ou descarga de poluentes. A cor normalmente é característica de determinadas indústrias. O parâmetro da cor é determinado no espectrofotómetro Hach, DR/2000, cujo comprimento de onda corresponde a 455 nm.

pH

O pH é um parâmetro que interfere na eficiência dos processos de tratamento, por isso demonstra elevada importância, sendo necessária a sua monitorização. Na presença de pH fortemente ácido verifica-se um aumento da toxicidade de alguns poluentes, corrosão nos materiais de distribuição (através da dissolução de iões metálicos). Contrariamente, se o pH for fortemente alcalino origina o aumento da toxicidade do solo (em águas de rega) e a formação de carbonatos e bicarbonatos. A determinação deste parâmetro foi efetuada utilizando um medidor de pH Metrohm, 632, a qual é quantificada em unidades de pH.

CQO

A carência química de oxigénio (CQO) determina a quantidade de matéria orgânica e inorgânica presente numa amostra que é suscetível de ser oxidada quimicamente. Este método baseia-se na reação de oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio (forte agente oxidante) em meio fortemente ácido (ácido sulfúrico) a elevada temperatura, na presença de um catalisador (sulfato de prata) e um inibidor de cloretos (sulfato de mercúrio). Após a reação, é determinado o equivalente à quantidade de oxigénio necessária à oxidação da matéria. A determinação deste parâmetro foi efetuada recorrendo ao método do dicromato de potássio, sendo efetuada a sua quantificação (em mg/L O₂) no espectrofotómetro Hach, DR/2000, com o comprimento de onda de 620 nm.

Fósforo Reativo

O fósforo pode ter origem natural, devido a erosão e lixiviação de minerais, decomposição de animais e vegetais, ou pode estar associado com a poluição, provocada por adubos, águas residuais com detergentes contendo fosfato e águas residuais domésticas. O fósforo atua como inibidor de incrustações e corrosão,

contribui para a fertilidade do solo, provoca toxicidade (dos pesticidas organofosforados) e origina a eutrofização. O fósforo pode aparecer nas águas sob a forma de minerais dissolvidos (ortofosfatos e polifosfatos), fósforo orgânico dissolvido (organofosforados), partículas minerais e partículas orgânicas. A determinação do fósforo reativo é efetuada na amostra não filtrada e é executado no espectrofotómetro Hach, DR/2000, cujo comprimento de onda corresponde a 530 nm.

Turvação

A turvação de um efluente está associada à presença de partículas coloidais e/ou em suspensão, que provocam uma dispersão da luz durante o percurso ótico. A turvação é obtida através da quantidade de luz dispersa pelas moléculas e é expressa em unidades FTU, correspondente a *Formazine Turbidity Unit*. A turvação é determinada no espectrofotómetro Hach, DR/2000, com o comprimento de onda de 450 nm.

Taninos e Lenhina

A lenhina e o tanino são constituintes naturais das plantas. A lenhina é um dos principais constituintes presentes no processo de fabrico do papel, sendo portanto um dos contaminantes existentes nas águas residuais. Os taninos podem aparecer nas águas de abastecimento devido aos processos de degradação da matéria vegetal ou como resíduo da indústria de produção de taninos. Este método consiste na redução dos ácidos do reagente tanniver pelos compostos fenólicos presentes na amostra. A reação origina a produção de um complexo de cor esverdeada e ocorre em meio alcalino, devido à adição de solução de carbonato de sódio. A determinação dos fenóis totais (taninos e lenhina) foi efetuada recorrendo ao método de tirosina, sendo efetuada a sua quantificação (em mg/L ácido tânico) no espectrofotómetro Hach, DR/2000, com o comprimento de onda de 700 nm.

Sólidos Totais

A concentração de sólidos totais numa água é definida como a matéria que permanece como resíduo sólido após evaporação à temperatura compreendida entre 103 a 105 °C, na estufa Binder, ED-53. Os sólidos totais englobam os sólidos suspensos totais e os sólidos dissolvidos totais. Relativamente aos sólidos dissolvidos totais fazem parte as moléculas orgânicas e as inorgânicas que estão em solução na água.

Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais são considerados como toda a matéria, excluindo os gases, que não está dissolvida nem no estado líquido e cuja dispersão na água origina uma mistura heterogênea. Os sólidos em suspensão têm origem em fenômenos de erosão natural e arrastamento de detritos orgânicos ou minerais para a água. Os SST correspondem à soma da quantidade de sólidos suspensos fixos (SSF) (corresponde à matéria mineral presente na amostra) e de sólidos suspensos voláteis (SSV). Os SST são determinados por método gravimétrico e são quantificados por pesagem dos filtros secos numa balança analítica Kern, ALF 220-4NM. Para a determinação deste parâmetro foi utilizada a estufa Binder, ED-53, a temperatura de 103 – 105 °C. Os SSF foram determinados por método gravimétrico e foram quantificados por pesagem dos filtros na balança analítica, após passagem pela mufla Nabertherm, LE 14/11/B150, a temperatura de 550 °C. Os SSV são quantificados através da diferença entre o valor obtido para os SST e os SSF.

Carbono Orgânico Total (COT)

O COT corresponde ao carbono contido na matéria orgânica, que pode ser ou não biodegradável. É determinado através da combustão rápida, a elevadas temperaturas, e tem como base a conversão do carbono nas moléculas em dióxido de carbono, que é quantificado num detetor de infravermelhos não dispersível. O COT é determinado pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). O CT é determinado pela oxidação de todo o carbono presente na amostra, e o CI é quantificado pela conversão do carbono inorgânico da amostra em dióxido de carbono (para o CI as amostras devem ser acidificadas a pH=2 para eliminar possíveis interferências). O parâmetro do COT foi determinado no equipamento TOC – Vcsn Shimadzu Corporation, TNM-1, (Unidade de Líquidos).

Azoto Total

O azoto pode estar sob a forma de composto orgânico (aminoácidos e proteínas), azoto amoniacal (em águas residuais domésticas e industriais e produto da degradação de composto orgânicos e azotados), nitritos (em efluentes da indústria química de tratamento de superfícies e corantes) e nitratos (águas residuais domésticas e escorrências de terrenos com fertilizantes). O azoto total corresponde a todas as formas de azoto – azoto Kjeldahl (azoto amoniacal e o azoto orgânico), azoto amoniacal, nitritos e nitratos.

O parâmetro do azoto total foi determinado no equipamento TOC – Vcsn Shimadzu Corporation, TNM-1, (Unidade de Líquidos).

Humidade

O conteúdo de humidade de uma amostra é determinado pela diferença de massa da amostra inicial e após secagem numa estufa a 103-105°C. O carvão obtido na pirólise foi colocado numa estufa Binder, ED-53, a 105°C e posteriormente foi quantificado na balança analítica Kern, ALF 220-4NM. A determinação da percentagem de humidade foi efetuada de acordo com a norma Europeia (EN 14774-3:2009).

Matéria mineral (cinzas)

A quantidade de cinzas é determinada através de cálculo da massa de resíduo remanescente, que sofre aquecimento na presença de ar. As condições de tempo, massa de amostra e temperatura são controladas rigorosamente. O carvão resultante do processo de pirólise foi colocado na mufla Nabertherm, LE 14/11/B150, a temperaturas de 250 e 550°C, consecutivamente. A quantificação da matéria mineral presente no carvão é efetuada por pesagem da amostra final na balança analítica Kern, ALF 220-4NM. A quantidade de matéria volátil presente no carvão foi determinada pela diferença de massa verificada pela amostra. A determinação da quantidade de matéria mineral foi executada de acordo com o descrito pela norma Europeia (EN 14775:2009).

Número de iodo

O número de iodo é definido como os miligramas de iodo adsorvido por uma grama de carbono, quando a concentração de iodo do filtrado residual é 0,02 N. A determinação do número de iodo é fácil, simples e permite saber qual é a área de superfície interna do carvão ativado. O número de iodo foi determinado de acordo com o procedimento descrito pela norma ASTM, D 4607-94 (2006).

Valor de Azul-de-Metileno

O valor de azul-de-metileno é definido como os mililitros de uma solução de azul-de-metileno descolorada por 0,1 grama de carvão ativado (em base seca). O valor de azul-de-metileno dá a indicação da capacidade de adsorção que o azul-de-metileno tem para moléculas grandes (ou seja para moléculas que apresentem dimensões idênticas às do indicador).

Anexo C – Resultados experimentais

Tempo de equilíbrio e isotérmicas de adsorção

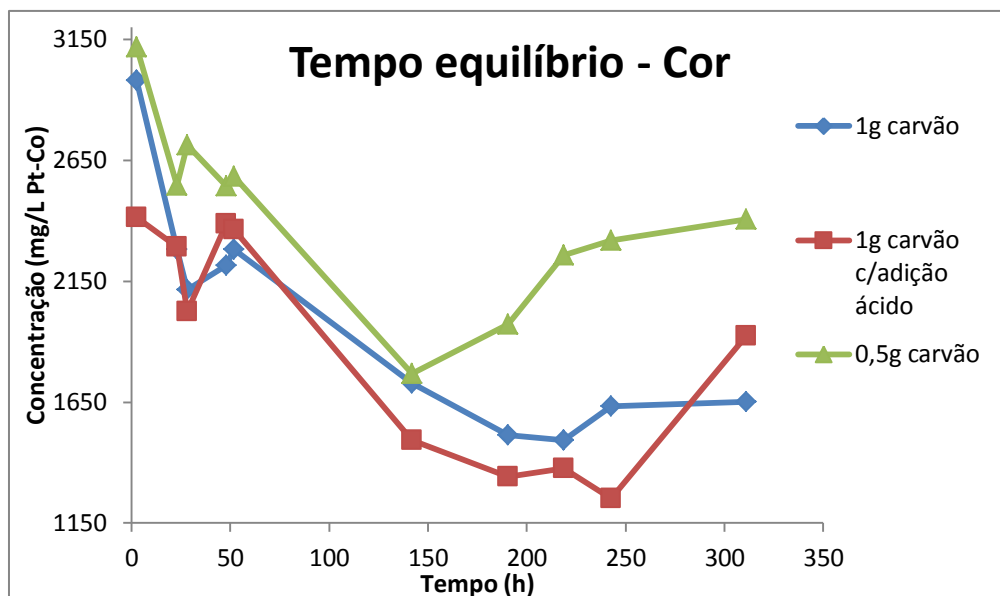


Figura C-1: Resultados do tempo de equilíbrio para o carvão ativado comercial, para o parâmetro da cor

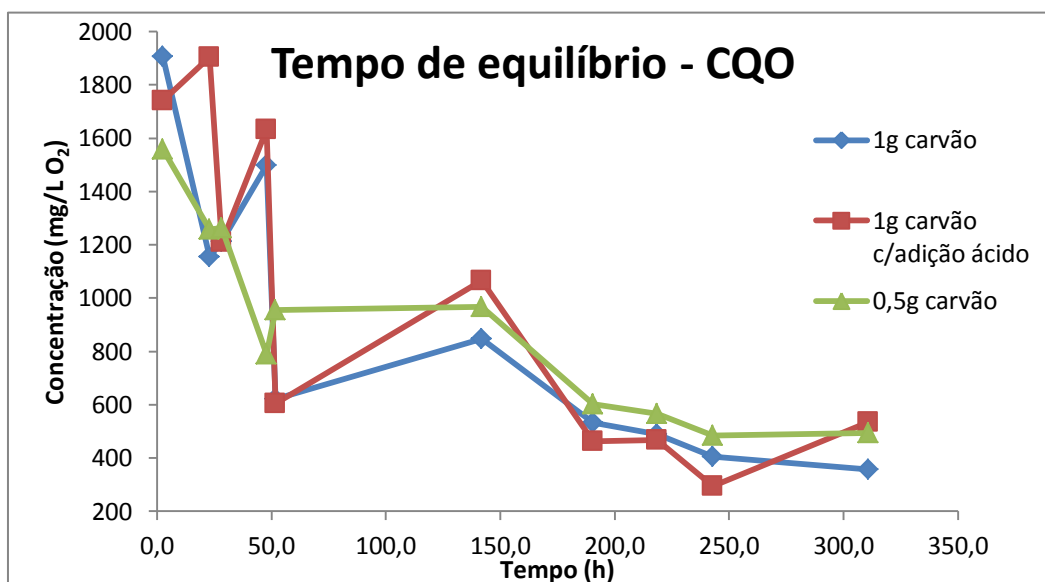


Figura C-2: Resultados do tempo de equilíbrio para o carvão ativado comercial, para o parâmetro da CQO

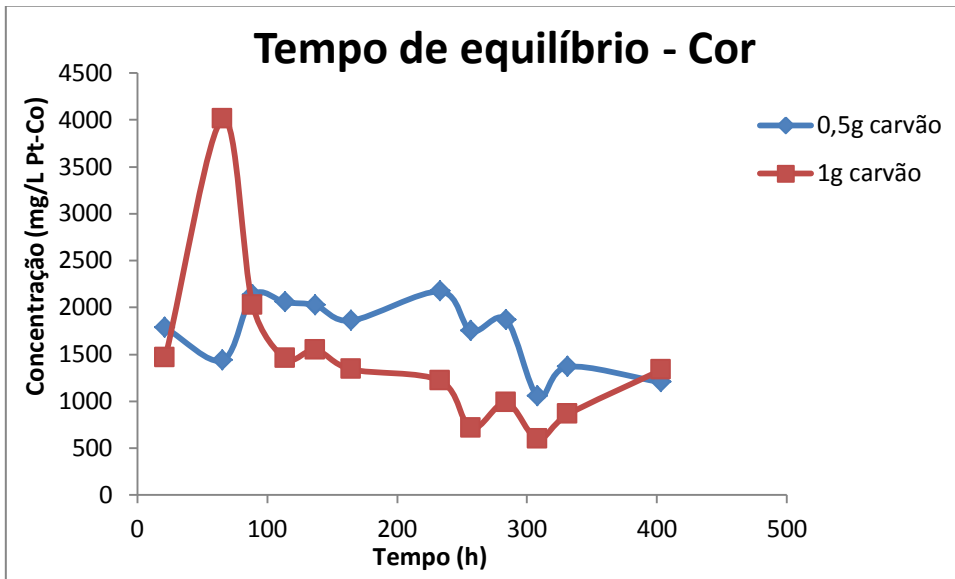


Figura C-3: Resultados do tempo de equilíbrio para o carvão ativado produzido, para o parâmetro da cor

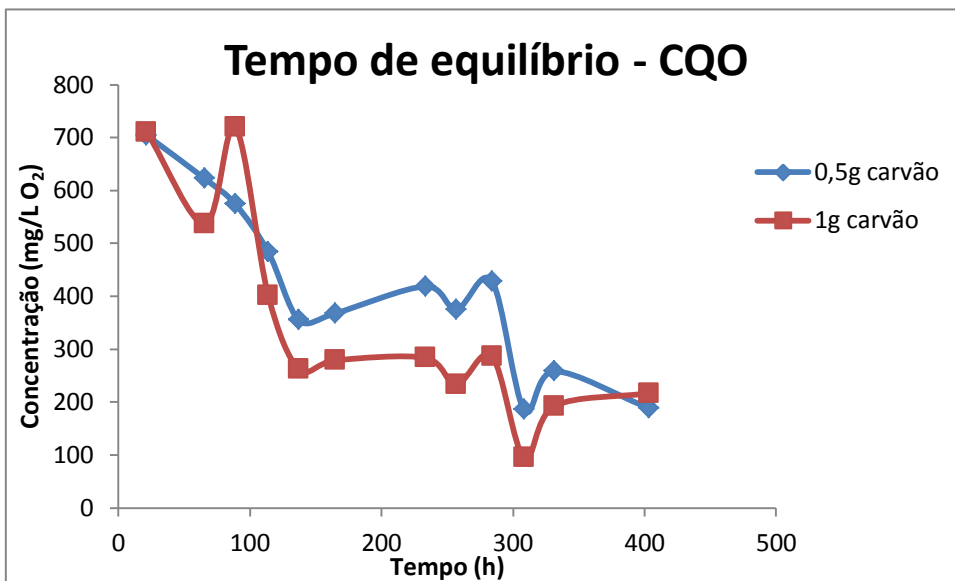


Figura C-4: Resultados do tempo de equilíbrio para o carvão ativado produzido, para o parâmetro da CQO

Tabela C-1: Resultados experimentais das isotérmicas de adsorção, para o carvão ativado comercial, parâmetro da CQO

Massa carvão (g)	Conc final (mg/L)	q _e	q langmuir	Quadrados dos resíduos	q freundlich	Quadrados dos resíduos
0,0251	930,75	770,42	517,43	0,24	514,94	0,25
0,0503	866,5	448,31	488,86	0,01	485,64	0,01
0,0753	848	311,75	480,48	0,12	477,14	0,12
0,102	730,5	287,75	425,52	0,10	422,28	0,10
0,1519	383	307,60	243,28	0,07	248,88	0,06
0,204	309,5	247,06	200,43	0,05	209,04	0,03
0,5035	117,5	119,17	80,18	0,24	94,58	0,07
0,2518	153,25	93,29	103,54	0,01	117,56	0,04
1,2512	47,25	50,76	32,89	0,30	44,86	0,02
1,7583	37,75	36,39	26,35	0,15	37,38	0,00
2,0482	36,5	31,27	25,48	0,05	36,31	0,02
1,5064	29	19,72	20,29	0,00	30,08	0,12
1,0199	20,75	29,52	14,55	1,06	22,87	0,08
0,7657	20	39,38	14,03	3,26	22,19	0,60
Somatório				5,66		1,51

Tabela C-2: Resultados experimentais das isotérmicas de adsorção, para o carvão ativado comercial, parâmetro da cor

Massa carvão (g)	Conc final (mg/L)	q _e	q langmuir	Quadrados dos resíduos	q freundlich	Quadrados dos resíduos
0,0251	1307,5	194,22	95,19	1,08	96,52	1,02
0,1519	1345,0	19,75	96,21	0,63	98,09	0,64
0,0753	1315,0	59,76	95,40	0,14	96,84	0,15
0,102	1275,0	63,73	94,27	0,11	95,15	0,11
0,0503	1227,5	176,44	92,88	0,81	93,11	0,80
0,204	1112,5	71,69	89,23	0,04	88,04	0,03
0,2518	725,0	33,76	72,89	0,29	68,98	0,26
0,5035	640,0	75,97	68,14	0,01	64,25	0,03
0,7657	242,5	42,61	35,63	0,04	36,96	0,02
1,0199	279,0	30,20	39,61	0,06	40,04	0,06
1,2512	188,3	48,62	29,17	0,44	31,99	0,27
1,5064	184,3	23,59	28,66	0,03	31,61	0,06
2,0482	178,0	29,95	27,87	0,01	30,99	0,00
1,7583	175,3	34,97	27,52	0,07	30,72	0,02
Somatório				3,76		3,49

Tabela C-3: Resultados experimentais das isotérmicas de adsorção, para o carvão ativado produzido, parâmetro da CQO

Massa carvão (g)	Conc final	q _e	q langmuir	Quadrados dos resíduos	q freundlich	Quadrados dos resíduos
0,0262	943,75	713,26	629,05	0,02	745,1	0,002
0,0511	691,25	465,99	476,47	0,00	510,71	0,01
0,0776	467,75	547,52	332,46	0,42	317,96	0,52
0,1513	460,75	283,13	327,80	0,02	312,20	0,01
0,1019	454,25	349,98	323,47	0,01	306,86	0,02
0,203	365,25	234,54	263,37	0,01	235,53	0,00
0,2574	295,25	169,43	215,02	0,04	181,94	0,00
1,5024	237,00	30,97	174,05	0,68	139,36	0,60
0,5155	212,50	107,18	156,61	0,10	122,08	0,01
1,7584	152,25	33,13	113,19	0,50	81,46	0,35
2,5034	138,00	23,56	102,81	0,59	72,31	0,45
0,7558	137,75	68,12	102,63	0,11	72,15	0,00
1,0431	137,50	56,56	102,44	0,20	71,99	0,05
2,0426	133,25	28,99	99,34	0,50	69,30	0,34
1,2513	76,25	49,59	57,32	0,02	35,20	0,17
Somatório				3,22		2,54

Adsorção com carvão ativado em contínuo

Tabela C-4: Resultados experimentais do ensaio de adsorção de permeado em contínuo, para o carvão ativado comercial

Tempo	CQO (mg/L)				CQO méd	Cor (mg/L)				Cor méd
00:00:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:01:00	73	73	75	76	74,25	8	8	8	9	8,25
00:06:46	93	97	93	87	92,50	21	22	23	22	22,00
00:11:46	111	112	111	112	111,50	36	35	36	35	35,50
00:17:06	166	154	168	167	163,75	50	50	51	51	50,50
00:24:15	126	123	126	126	125,25	67	67	68	68	67,50
00:32:12	177	171	177	173	174,50	74	74	74	75	74,25
00:44:19	186	184	188	186	186,00	80	81	83	83	81,75
00:59:59	192	205	202	190	197,25	171	166	168	170	168,75
01:06:43	222	209	208	204	210,75	177	170	166	176	172,25
01:12:11	217	209	210	212	212,00	172	184	184	187	181,75
01:18:05	229	239	232	234	233,50	223	235	222	223	225,75
01:24:01	260	256	259	247	255,50	234	231	230	231	231,50
01:31:16	256	260	258	258	258,00	106	106	105	99	104,00
01:39:41	258	245	241	240	246,00	116	111	111	119	114,25
01:51:51	215	211	211	215	213,00	134	133	135	135	134,25
02:04:08	252	255	253	259	254,75	179	176	171	177	175,75
02:15:46	277	273	276	277	275,75	239	246	246	246	244,25
02:28:28	289	282	292	296	289,75	433	435	435	435	434,50
02:31:19	340	340	342	346	342,00	328	327	325	325	326,25
02:34:42	345	348	342	342	344,25	327	325	323	325	325,00
02:35:30	359	360	361	360	360,00	326	325	325	326	325,50
02:38:12	339	340	338	338	338,75	332	327	314	314	321,75
02:38:19	332	329	330	332	330,75	326	325	327	323	325,25
02:41:41	339	330	333	334	334,00	168	178	186	180	296,67

Tabela C-5: Resultados experimentais do ensaio de adsorção de água de cozedura em contínuo, para o carvão ativado comercial

	CQO (mg/L)				CQO méd	Cor (mg/L)				Cor méd
00:00:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:01:00	47	50	45	43	46,25	52	54	57	54	54,25
00:02:00	59	62	54	61	59,00	343	346	346	349	346,00
00:04:20	49	40	40	44	43,25	209	209	210	211	209,75
00:06:50	49	51	47	51	49,50	237	239	239	238	238,25
00:09:32	44	43	44	43	43,50	244	245	245	243	244,25
00:12:06	46	46	47	45	46,00	256	259	250	249	253,50
00:15:27	44	40	41	42	41,75	248	249	244	245	246,50
00:19:29	54	55	54	61	56,00	251	252	252	253	252,00
00:23:13	61	56	58	50	56,25	254	256	255	247	253,00
00:26:12	75	77	78	76	76,50	250	254	251	255	252,50
00:30:01	56	60	59	58	58,25	244	244	240	238	241,50
00:33:10	86	89	88	85	87,00	224	226	223	225	224,50
00:36:30	94	93	95	99	95,25	245	243	241	245	243,50
00:40:45	124	126	127	127	126,00	219	217	219	218	218,25
00:44:13	113	119	108	125	116,25	213	202	202	209	206,50

Tabela C-6: Resultados experimentais do ensaio 1 de adsorção de permeado em contínuo, para o carvão ativado produzido

Tempo (h:min:seg)	CQO (mg/L)				CQO média	Cor (mg/L)				Cor média
00:00:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:02:00	100	100	100	100	100,0	18	18	19	18	18,3
00:09:03	300	290	310	300	300,0	99	100	102	100	100,3
00:19:53	322	335	338	339	333,5	193	194	194	193	193,5
00:30:17	321	320	340	343	331,0	260	261	260	263	261,0
00:39:26	324	328	342	335	332,3	322	320	320	322	321,0
00:47:06	334	339	337	317	331,8	366	366	366	366	366,0
00:59:57	314	315	315	315	314,8	434	435	433	436	434,5
01:13:32	349	351	354	354	352,0	408	407	408	405	407,0
01:24:59	314	310	313	320	314,3	401	400	403	402	401,5
01:50:00	334	333	334	332	333,3	403	405	406	406	405

Tabela C-7: Resultados experimentais do ensaio 2 de adsorção de permeado em contínuo, para o carvão ativado produzido

Tempo	CQO				CQO méd	Cor				Cor méd
00:00:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:05:00	20	20	20	20	20,00	20	20	20	21	20,00
00:24:35	160	153	157	161	157,75	24	28	30	26	27,00
00:47:08	163	165	166	167	165,25	49	48	49	49	48,75
01:08:52	217	218	219	217	217,75	83	81	83	85	83,00
01:32:17	172	170	170	169	170,25	97	102	102	100	100,25
01:55:52	157	157	157	161	158,00	114	115	115	116	115,00
02:20:07	164	166	166	168	166,00	129	128	128	125	127,50
02:40:17	218	218	217	219	218,00	152	152	157	155	154,00
03:01:27	210	213	196	202	205,25	193	192	194	194	193,25
03:23:46	262	263	263	263	262,75	190	200	210	200	200,00
03:30:51	178	178	176	176	177,00	186	188	190	192	189,00
03:46:19	184	183	187	185	184,75	307	310	311	312	310,00
04:03:37	223	221	221	221	221,50	333	333	334	336	334,00
04:21:55	225	224	223	221	223,25	350	350	351	351	350,50
04:42:49	244	241	241	242	242,00	410	411	413	413	411,75
05:04:16	234	233	233	237	234,25	420	421	425	423	422,25
05:29:40	238	238	239	239	238,50	432	432	435	432	432,75
06:06:47	262	263	263	262	262,50	463	464	465	466	464,50
06:31:20	257	257	258	259	257,75	474	475	476	478	475,75

Tabela C-8: Resultados experimentais do ensaio 3 de adsorção de permeado em contínuo, para o carvão ativado produzido

Tempo	CQO				CQO méd	Cor				Cor méd
00:00:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:05:00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:16:15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:27:29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
00:44:21	211	211	212	210	211,00	0	0	0	0	0
00:53:31	78	80	80	81	79,75	0	0	0	0	0
01:09:00	47	47	45	48	46,75	0	0	0	0	0
01:14:13	48	48	47	46	47,25	0	0	0	0	0
01:38:40	85	85	86	87	85,75	0	0	0	0	0
01:50:09	51	51	52	51	51,25	0	0	0	0	0
02:00:49	17	17	17	17	17,00	0	0	0	0	0
02:09:49	87	87	87	88	87,25	0	0	0	0	0
02:18:40	55	55	55	56	55,25	0	0	0	0	0

02:33:13	117	116	117	118	117,00	0	0	0	0	0
02:45:15	118	118	117	116	117,25	0	0	0	0	0
02:58:58	145	145	146	147	145,75	0	0	0	0	0
03:07:54	232	232	232	233	232,25	0	0	0	0	0
03:17:30	411	412	412	412	411,75	0	0	0	0	0
03:29:48	339	336	331	329	333,75	0	0	0	0	0
03:46:11	115	115	114	114	114,50	0	0	0	0	0
03:56:48	149	147	147	146	147,25	0	0	0	0	0
04:10:10	245	245	245	246	245,25	0	0	0	0	0
04:21:10	176	176	178	177	176,75	0	0	0	0	0
04:30:30	145	148	146	145	146,00	0	0	0	0	0
04:38:20	207	207	209	211	208,50	0	0	0	0	0
04:49:25	171	171	173	174	172,25	0	0	0	0	0
04:59:05	242	242	243	244	242,75	0	0	0	0	0
05:09:35	97	98	97	98	97,50	0	0	0	0	0
05:19:48	81	83	84	80	82,00	0	0	0	0	0
05:29:43	52	50	60	53	53,75	99	99	98	96	98,00
05:40:00	43	42	52	46	45,75	105	107	108	108	107,00
05:52:37	88	87	89	85	87,25	130	131	132	131	131,00
06:04:51	86	88	88	88	87,50	74	74	73	73	73,50
06:15:54	50	50	50	49	49,75	116	117	115	115	115,75
06:24:52	92	92	93	94	92,75	132	133	131	132	132,00
06:33:54	40	41	41	39	40,25	123	121	124	126	123,50
06:42:03	26	26	26	27	26,25	89	96	93	90	92,00
06:49:39	106	103	103	104	104,00	126	124	121	123	123,50
06:56:45	187	186	186	186	186,25	73	76	73	77	74,75
07:10:09	120	121	120	122	120,75	79	71	75	73	74,50
07:17:51	143	145	145	141	143,50	127	127	127	126	126,75
07:25:54	138	138	140	140	139,00	144	145	145	145	144,75
07:33:32	145	146	144	144	144,75	155	154	150	150	152,25
07:40:36	200	200	200	199	199,75	88	88	88	90	88,50
07:48:51	28	33	25	27	28,25	97	94	98	97	96,50

Tabela C-9: Resultados experimentais do ensaio 4 de adsorção de permeado em contínuo, para o carvão ativado produzido

Tempo	CQO (mg/L)				CQO méd	Cor (mg/L)				Cor méd
00:00:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
00:02:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
00:04:48	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	0,5
00:10:07	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,0	21,0	24,0	25,0	22,8
00:14:40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,0	30,0	27,0	27,0	28,0
00:21:04	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,0	39,0	37,0	37,0	38,0

00:25:47	20,0	20,0	20,0	34,0	23,5	65,0	54,0	70,0	74,0	65,8
00:30:32	32,0	32,0	30,0	42,0	34,0	66,0	70,0	74,0	72,0	70,5
00:43:00	44,0	44,0	44,0	48,0	45,0	74,0	70,0	76,0	71,0	72,8
00:48:00	49,0	48,0	48,0	106,0	62,8	113,0	113,0	116,0	111,0	113,3
00:53:00	107,0	109,0	107,0	59,0	95,5	154,0	155,0	157,0	153,0	154,8
00:58:00	58,0	58,0	58,0	88,0	65,5	80,0	76,0	76,0	77,0	77,3
01:13:00	59,0	59,0	61,0	58,0	59,3	91,0	90,0	96,0	92,0	92,3
01:22:00	133,0	134,0	132,0	139,0	134,5	178,0	180,0	180,0	175,0	178,3
01:33:00	271,0	275,0	274,0	273,0	273,3	225,0	233,0	235,0	237,0	232,5
01:48:00	169,0	167,0	166,0	166,0	167,0	211,0	212,0	216,0	216,0	213,8
01:59:00	135,0	132,0	136,0	140,0	135,8	146,0	148,0	150,0	151,0	148,8
02:07:35	159,0	164,0	157,0	167,0	161,8	175,0	180,0	187,0	187,0	182,3
02:14:51	226,0	226,0	226,0	220,0	224,5	239,0	238,0	240,0	234,0	237,8
02:18:30	199,0	196,0	198,0	197,0	197,5	240,0	244,0	236,0	235,0	238,8
02:21:42	192,0	192,0	191,0	191,0	191,5	244,0	244,0	243,0	253,0	246,0
02:23:49	194,0	194,0	194,0	195,0	194,3	255,0	256,0	257,0	256,0	256,0
02:26:53	188,0	189,0	189,0	190,0	189,0	233,0	236,0	241,0	241,0	237,8
02:29:27	194,0	193,0	192,0	193,0	193,0	262,0	254,0	259,0	260,0	258,8
02:32:44	296,0	296,0	297,0	297,0	296,5	269,0	268,0	269,0	263,0	267,3
02:35:10	297,0	297,0	294,0	294,0	295,5	271,0	270,0	273,0	274,0	272,0
02:37:39	381,0	380,0	378,0	378,0	379,3	261,0	282,0	260,0	261,0	266,0
02:39:35	419,0	420,0	420,0	421,0	420,0	270,0	269,0	265,0	270,0	268,5
02:41:55	318,0	316,0	317,0	322,0	318,3	270,0	273,0	273,0	276,0	273,0
02:43:27	285,0	283,0	283,0	283,0	283,5	275,0	270,0	282,0	283,0	277,5
02:45:38	279,0	279,0	277,0	276,0	277,8	281,0	280,0	278,0	283,0	280,5
02:47:50	284,0	284,0	284,0	285,0	284,3	280,0	283,0	288,0	278,0	282,3
02:50:15	279,0	278,0	284,0	281,0	280,5	276,0	273,0	275,0	284,0	277,0
02:52:49	285,0	279,0	278,0	281,0	280,8	258,0	261,0	266,0	260,0	261,3
02:55:16	281,0	281,0	280,0	282,0	281,0	275,0	270,0	274,0	272,0	272,8
02:57:56	271,0	272,0	274,0	272,0	272,3	263,0	267,0	263,0	267,0	265,0
03:04:04	265,0	265,0	266,0	266,0	265,5	254,0	255,0	249,0	253,0	252,8
03:07:24	265,0	269,0	266,0	267,0	266,8	258,0	250,0	249,0	250,0	251,8
03:10:23	293,0	296,0	296,0	295,0	295,0	251,0	234,0	238,0	232,0	238,8
03:13:02	281,0	281,0	280,0	282,0	281,0	246,0	242,0	242,0	251,0	245,3
03:17:58	249,0	249,0	246,0	250,0	248,5	249,0	248,0	245,0	250,0	248,0
03:17:58	233,0	233,0	231,0	231,0	232,0	240,0	239,0	248,0	265,0	248,0
03:26:48	227,0	225,0	229,0	228,0	227,3	242,0	251,0	242,0	247,0	245,5
03:31:38	229,0	230,0	231,0	232,0	230,5	242,0	246,0	244,0	245,0	244,3
03:37:09	257,0	257,0	256,0	256,0	256,5	232,0	234,0	235,0	234,0	233,8
03:43:53	259,0	259,0	260,0	264,0	260,5	255,0	254,0	252,0	257,0	254,5

Tabela C-10: Resultados experimentais do ensaio de adsorção de água de cozedura em contínuo, para o carvão ativado produzido, para o parâmetro da CQO

tempo	CQO (mg/L)				CQO méd	Fator diluic	CQO final
00:00:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
00:01:00	27,0	29,0	30,0	27,0	0,0	-	0,0
00:02:56	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
00:04:29	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
00:05:51	20,0	20,0	19,0	19,0	19,5	-	19,5
00:07:12	370,0	372,0	372,0	373,0	371,8	-	371,8
00:08:45	766,0	766,0	764,0	767,0	765,8	-	765,8
00:10:53	164,0	164,0	166,0	166,0	165,0	5,0	825,0
00:13:29	173,0	173,0	173,0	170,0	172,3	5,0	861,3
00:16:08	305,0	305,0	305,0	304,0	304,8	5,0	1523,8
00:21:30	193,0	191,0	190,0	192,0	191,5	5,0	957,5
00:30:42	217,0	217,0	217,0	216,0	216,8	5,0	1083,8
00:34:49	178,0	178,0	177,0	177,0	177,5	5,0	887,5
00:42:47	179,0	178,0	176,0	178,0	177,8	5,0	888,8
00:48:26	192,0	194,0	194,0	194,0	193,5	5,0	967,5
01:01:42	209,0	209,0	208,0	207,0	208,3	5,0	1041,3
01:16:26	187,0	187,0	188,0	189,0	187,8	5,0	938,8
01:44:53	200,0	204,0	201,0	203,0	202,0	5,0	1010,0
02:30:17	208,0	202,0	203,0	197,0	202,5	5,0	1012,5
03:32:40	57,0	53,0	54,0	54,0	54,5	8,3	454,2

Tabela C-11: Resultados experimentais do ensaio de adsorção de água de cozedura em contínuo, para o carvão ativado produzido, para o parâmetro da cor

Tempo	Cor (mg/L)				Cor méd	Fator diluição	Cor final (mg/L)
00:00:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0
00:01:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
00:02:56	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
00:04:29	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0
00:05:51	104,0	105,0	104,0	100,0	103,3	-	103,3
00:07:12	130,0	130,0	128,0	128,0	129,0	10,0	1290,0
00:08:45	260,0	260,0	261,0	260,0	260,3	10,0	2602,5
00:10:53	318,0	316,0	315,0	317,0	316,5	10,0	3165,0
00:13:29	336,0	337,0	335,0	335,0	335,8	10,0	3357,5
00:16:08	381,0	383,0	382,0	381,0	381,8	10,0	3817,5
00:21:30	395,0	393,0	393,0	393,0	393,5	10,0	3935,0
00:30:42	400,0	399,0	399,0	399,0	399,3	10,0	3992,5
00:34:49	403,0	402,0	404,0	404,0	403,3	10,0	4032,5
00:42:47	416,0	415,0	417,0	414,0	415,5	10,0	4155,0
00:48:26	415,0	412,0	415,0	412,0	413,5	10,0	4135,0
01:01:42	438,0	438,0	439,0	440,0	438,8	10,0	4387,5
01:16:26	434,0	436,0	435,0	437,0	435,5	10,0	4355,0
01:44:53	438,0	438,0	437,0	437,0	437,5	10,0	4375,0
02:30:17	367,0	368,0	367,0	367,0	367,3	10,0	3672,5
03:32:40	370,0	370,0	370,0	371,0	370,3	8,3	3085,4

Estudo da influência da temperatura de ativação do carvão

O número de iodo é determinado segundo as equações 3.8, 3.9 e 3.10:

$$N^{\circ} \text{ iodo} = \frac{X}{m} \times D \quad (\text{Equação 3.8})$$

$$\frac{X}{m} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_{\text{tiosulfato}})}{\text{massa amostra}} \quad (\text{Equação 3.9})$$

$$C = \frac{N_2 \times V_{\text{tiosulfato}}}{50} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Onde: N_1 – Normalidade de solução de iodo

N_2 – Normalidade de solução de tiosulfato de sódio

C – Normalidade do filtrado residual

D – Fator de correção

$A = N_1 \times 12693,0$

$B = N_2 \times 126,93$

O fator de correção (D) depende da normalidade do filtrado residual (C) que deverá apresentar um valor entre 0,008 N e 0,035 N.

A curva de calibração da concentração de azul-de-metileno em função da absorvância está apresentada na Figura C-1.

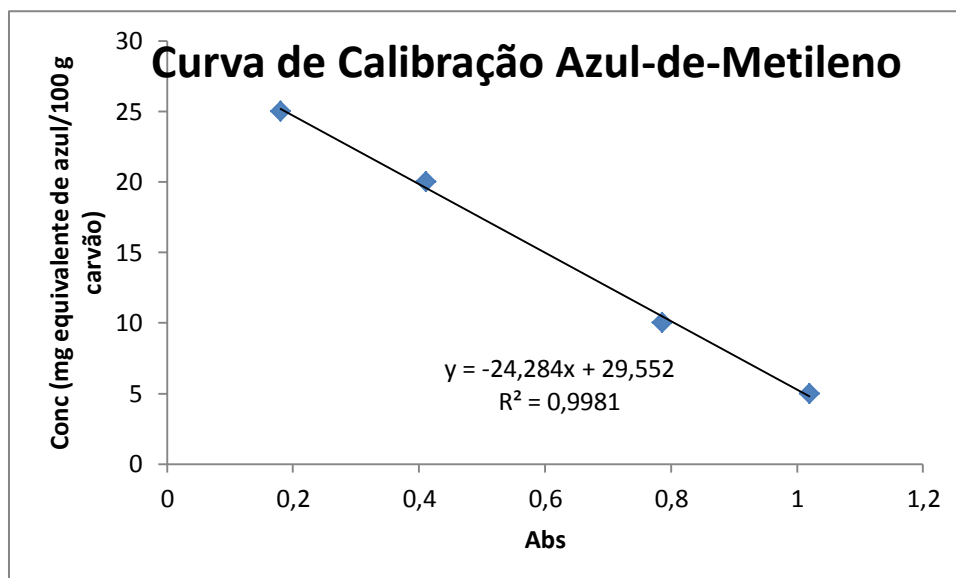


Figura C-1: Curva de Calibração para determinação do valor de azul-de-metileno.

Os valores experimentais obtidos para o estudo da temperatura de ativação do carvão obtido a partir da raspa, usando uma razão de impregnação de 2:1, estão apresentados na Tabela C-12.

Tabela C-12: Resultados obtidos para o estudo da temperatura de ativação, com razão de impregnação de 2:1

	Ensaio 1	Ensaio 2
Temperatura de ativação	900	600
m carvão inicial (g)	8,01	7,07
m carvão ativado (g)	5,22	5,78
Rendimento ativação (%)	65,19	81,71
Número de iodo, sem correção	987	91