



UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DE LAVAGEM DAS ROLHAS, COM ELEVADO TEOR DE H₂O₂, NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DA COZEDURA DA CORTIÇA POR OXIDAÇÃO FOTO-FENTON SOLAR

A. M. A. PINTOR, V. J. P. VILAR, R. J. E. MARTINS e R. A. R. BOAVENTURA

Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Porto, Portugal
e-mail: ariana.pintor@fe.up.pt, vilar@fe.up.pt, rmartins@ipb.pt, bventura@fe.up.pt

RESUMO – Os efluentes da indústria corticeira contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos recalcitrantes e de difícil biodegradabilidade, constituindo um grave problema ambiental. Neste trabalho, estudou-se a hipótese de tratar estes efluentes por oxidação foto-Fenton solar, utilizando o efluente da lavagem das rolhas, rico em H₂O₂ (4,3 g/L), como reagente para o tratamento do efluente da cozedura da cortiça (COD = 891,5 mg/L e CQO = 2403 mg O₂/L). A degradação do COD neste processo segue uma cinética de ordem zero, após um período de indução. Da realização de quatro ensaios com diferentes concentrações de ferro, concluiu-se que a concentração óptima de ferro a utilizar neste processo é de 60 mg/L, obtendo-se uma mineralização de 91% após a incidência de 16,6 kJ_{UV}/L de radiação UV solar. Esta solução, para além de rápida e eficaz, tem a vantagem de tratar ambos os efluentes em simultâneo.

PALAVRAS-CHAVE: foto-Fenton solar; efluentes da indústria corticeira; processos de oxidação avançados

1. INTRODUÇÃO

Portugal é líder no sector corticeiro, quer ao nível da área de montado de sobre, quer ao nível da produção de cortiça (APCOR, 2009). O tratamento industrial da cortiça envolve etapas de preparação, manufactura, aglomeração e granulação, maioritariamente com vista à produção de rolhas. Neste processo, são produzidos dois tipos de efluentes líquidos: um resultante da cozedura da cortiça e outro da lavagem das rolhas para desinfecção e branqueamento.

A cozedura da cortiça é realizada através da fervura de pranchas de cortiça em água, que pode ser reutilizada cerca de 20-30 vezes. Deste tratamento resulta um

efluente escuro de cerca de 400 L por tonelada de cortiça preparada (Vilar et al., 2009). Este efluente tem uma elevada carga orgânica não biodegradável (CBO₅/CQO ≈ 0,2) e elevada concentração de polifenóis (Guedes et al., 2003). Assim, o tradicional tratamento por processos biológicos torna-se de difícil aplicação.

O efluente produzido na lavagem das rolhas apresenta na sua constituição compostos desinfectantes, como peróxido de hidrogénio, peróxido de sódio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. A sua carga orgânica é inferior à da água da cozedura da cortiça, mas igualmente recalcitrante, podendo ocorrer a presença de clorofenóis,



resultantes da cloragem da lenhina da cortiça (Vilar et al., 2009).

A dificuldade de tratamento destes efluentes constitui um problema ambiental, pois, por falta de alternativas, a sua descarga directa no meio hídrico ocorre frequentemente, violando os limites de emissão dispostos na legislação (Decreto-Lei n.º 236/98). O método de tratamento mais comum, actualmente, é a aplicação de uma etapa prévia de coagulação/floculação para remoção da matéria orgânica recalcitrante em suspensão e posterior tratamento biológico, no entanto, esta abordagem não se revela eficaz pois grande parte da matéria orgânica de difícil remoção encontra-se dissolvida. Outros processos têm sido investigados como alternativa, nomeadamente oxidação química (ozonização (Acero et al., 2004) e reagente de Fenton (Guedes et al., 2003; Beltrán de Heredia et al., 2004a a,b; Dias-Machado et al., 2006)) e processos de separação por membranas (ultrafiltração (Javier Benítez et al., 2008) e nanofiltração (Oliveira et al., 2009; Teixeira et al., 2009)).

Os Processos de Oxidação Avançados (POA) constituem uma metodologia promissora para a remoção de poluentes recalcitrantes, refractários a outro tipo de tratamento. Os POA baseiam-se na formação de espécies altamente oxidantes, os radicais hidroxilo (OH). Existem diferentes formas de produzir este radical, pelo que os POA abrangem uma variedade de processos, tais como TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , etc.

Os POA mais comuns para o tratamento de águas com poluentes persistentes são os processos fotocatalíticos heterogéneos que utilizam TiO_2 como catalisador e a fotocatalise homogénea, ou processo foto-Fenton, que utiliza a radiação

UV-Visível (até 580 nm) para catalisar uma oxidação química utilizando reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) (Malato et al., 2009).

Estudos recentemente publicados por Vilar et al. (2009) revelam que a aplicação dos POA no tratamento das águas residuais resultantes das actividades da indústria corticeira poderá ser uma solução para a oxidação da matéria orgânica não biodegradável presente nestes efluentes. Os resultados publicados revelam que, quer para o efluente da cozedura da cortiça, quer para o efluente da lavagem das rolhas, o processo foto-Fenton é mais eficiente do que a fotocatalise heterogénea com TiO_2 (Silva et al., 2004; Vilar et al., 2009).

Partindo destes estudos prévios, este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento e optimização de um processo de tratamento simultâneo dos efluentes de cozedura da cortiça e de lavagem das rolhas, aproveitando a elevada concentração de peróxido de hidrogénio existente neste último, por oxidação foto-Fenton solar.

2. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 Descrição do equipamento

Os ensaios foram realizados numa instalação piloto com colectores parabólicos compostos (CPCs), localizada na cobertura do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). A instalação tem uma área de CPCs de $0,91 \text{ m}^2$ com 4 tubos de vidro de borossilicato, conectados por junções de plástico, um reservatório de 20 L e uma bomba de recirculação de 20 L/min, conforme se pode observar na Figura 1.



Figura 1 – Instalação piloto com CPCs.

A instalação encontra-se inclinada a 41°, que é a latitude local. A intensidade da radiação UV solar é medida utilizando um radiômetro UV global (ACADUS 85-PLS), montado no mesmo ângulo, e que fornece dados em termos da radiação UV incidente por unidade de área (W_{UV}/m^2), de forma instantânea. A quantidade de radiação UV recebida num determinado intervalo de tempo, é calculada através da equação (1):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (1)$$

em que $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ é o intervalo de tempo durante o qual a radiação é medida (sendo que t_n é o instante correspondente à amostra que foi recolhida), V_t é o volume total do reactor, A_r é a área iluminada do colector, e $\overline{UV}_{G,n}$ é a radiação UV solar média medida durante o período Δt_n .

2.2 Métodos analíticos

Para a determinação dos seguintes parâmetros de monitorização, a amostra foi pré-filtrada com um filtro de nylon 0,2 μm VWR. Todas as leituras de absorvância (a 254, 450, 510 e 765 nm) foram realizadas utilizando um espectrofotómetro UV/Vis Unicam Helios α .

pH e Temperatura: Foram medidos utilizando um medidor de pH modelo HANNA HI8424.

Ferro dissolvido: Foi determinado através do método da 1,10-fenantrolina (ISO 6332).

Peróxido de hidrogénio (H_2O_2): A concentração em peróxido de hidrogénio foi determinada pelo método do metavanadato de amónio (Nogueira et al., 2005).

Carbono Orgânico Dissolvido (COD): A determinação foi efectuada por oxidação catalítica a elevada temperatura num analisador Shimadzu TOC-V_{SCN}.

Polifenóis: A determinação da concentração de polifenóis foi feita pelo método de Folin-Ciocalteu, e expressa em mg de ácido cafeico /L.

Compostos aromáticos: O conteúdo em compostos aromáticos foi avaliado através da medição da absorvância a 254 nm após uma diluição da amostra 1:25.

Foram ainda utilizados os seguintes métodos para a determinação de parâmetros para a caracterização dos efluentes.

Carência Química de Oxigénio (CQO): Foi determinada com kits Merck Spectroquant (Ref. 1.14541.0001) pelo método do refluxo fechado.

Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅): Foi determinada pelo método Oxitop, segundo Standard Methods (Clesceri et al.).

Aniões (sulfatos, nitratos, nitritos, cloretos, fluoretos): A concentração dos diferentes iões presentes em solução foi determinada por cromatografia iónica utilizando o equipamento Dionex DX-120 Ion Chromatograph.



Ferro total: A concentração de ferro foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (ar/acetileno), ao comprimento de onda de 248,3 nm, após digestão da amostra com HNO_3 .

Azoto amoniacal: Foi determinado por colorimetria, utilizando *kits* Merck Spectroquant (Ref. 1.00683.0001).

Azoto total: Foi determinado pelo método da brucina (ASTM, 1973), após digestão com persulfato segundo Standard Methods (Clesceri et al.). Foi ainda determinado o azoto total dissolvido por análise no aparelho Shimadzu TOC-V_{SCN}.

Fósforo total: Foi determinado pelo método do ácido ascórbico, após digestão com persulfato, conforme definido no Standard Methods (Clesceri et al.).

Sólidos: Foi determinada a concentração de sólidos suspensos e dissolvidos totais e voláteis, de acordo com os métodos definidos no Standard Methods (Clesceri et al.).

Condutividade: Foi medida através do aparelho de bancada modelo HANNA HI4522.

Oxigênio dissolvido: Foi determinado utilizando a sonda CRISON OXI45.

Turvação: Foi determinada com o turbidímetro Merck Turbiquant 3000 IR.

2.3 Procedimento experimental

Inicialmente, foi realizada uma caracterização completa dos efluentes, que envolveu a determinação dos diferentes parâmetros já referidos anteriormente. Para a determinação de certos parâmetros, na água de lavagem, foi necessário eliminar o peróxido de hidrogênio existente em solução, para que não ocorressem interferências. Para tal, foi utilizada uma

solução 0,1 g/L de catalase de fígado de bovino 2300 unidades/mg. Esta solução foi adicionada à água de lavagem numa proporção de 35 mL de solução de catalase/200 mL água de lavagem.

Tendo em conta as características dos dois efluentes, testou-se a hipótese de utilizar a água de lavagem das rolhas como reagente rico em H_2O_2 no tratamento da água de cozedura da cortiça, permitindo o tratamento simultâneo dos dois efluentes. Desta forma, o processo foi controlado para que houvesse várias adições de água de lavagem ao longo do processo, mantendo a concentração de H_2O_2 entre 100-500 mg/L.

Sabendo-se o pH ótimo do processo (2,6-2,8 para foto-Fenton), optou-se por se otimizar a concentração de ferro, cujo valor ótimo não era conhecido. Assim, foram testadas diferentes cinéticas a concentrações de 20, 40, 60 e 80 mg/L Fe^{2+} . Os ensaios foram realizados em Março de 2010.

Foram seguidos os seguintes passos na realização de cada um dos ensaios:

1 - Foi colocada uma amostra de 15 L de água da cozedura da cortiça no reactor e procedeu-se à homogeneização do efluente em regime turbulento. Retirou-se uma amostra, registou-se o pH e a temperatura e analisou-se o COD, o conteúdo em compostos aromáticos (absorvância a 254 nm) e o conteúdo em polifenóis.

2 - Retirou-se uma amostra da água de lavagem a utilizar (foram utilizadas amostras frescas para cada experiência, para minimizar o decaimento do peróxido de hidrogênio), e analisou-se o COD e a concentração de H_2O_2 .

3 - Adicionou-se um determinado volume de água de lavagem, para fornecer H_2O_2 à solução, e acidificar o efluente para um valor de pH dentro da gama ótima (2,6 a 2,8), visto que a água de lavagem era mais



ácida que a água da cozedura. Deixou-se homogeneizar e retirou-se mais uma amostra, para a qual se registou o pH e a temperatura e se analisou o COD, conteúdo em compostos aromáticos, e a concentração de H_2O_2 .

4 - Introduziu-se uma massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de acordo com a concentração de Fe^{2+} pretendida em solução e o volume inicial presente no reactor (água de cozedura + água de lavagem). Deixou-se homogeneizar, e iniciou-se a reacção.

5 - Retiraram-se amostras regulares, de acordo com a velocidade da reacção, de forma a monitorizar a cinética do processo. Para cada amostra, foi registado o pH e a temperatura, e foi analisado o COD, conteúdo em compostos aromáticos, concentração de H_2O_2 e concentração de ferro.

6 - Ao longo da reacção, quando foi detectada uma baixa concentração de H_2O_2 em solução, foi adicionada mais água de lavagem, de forma a manter uma concentração de H_2O_2 entre 100-500 mg/L. Sempre que foi adicionada água de lavagem, foi também adicionado mais ferro, a partir duma solução concentrada de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fe^{2+} 1 g/L para o primeiro ensaio, 5 g/L para o segundo e terceiro ensaios, e 10 g/L para o último ensaio), de forma a compensar o aumento de volume registado. Da mesma forma, sempre que foi identificado um abaixamento do pH para lá do valor óptimo, este foi corrigido através da adição de NaOH 4 M.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras

Tabela 1 – Parâmetros de caracterização das amostras dos dois efluentes utilizados.

	Água de cozedura	Água de lavagem
pH	4,97	2,29
Temperatura (°C)	16,0	20,9
Condutividade (mS/cm)	1,224	9,09
Oxig. Diss. (mg O_2 /L)	3,22	11,25
Turvação (NTU)	83,92	413,80
COD (mg/L)	891,5	253,9
Polifenóis (mg ácido cafeico /L)	399,0	34,1
Aromáticos (Abs. 254 nm)	1,17	0,22
H_2O_2 (g/L)	0	4,27
CQO (mg O_2 /L)	2403	895
CBO_5 (mg O_2 /L)	456	162
CBO_5 /CQO	0,19	0,18
Ferro total (mg/L)	0,86	0,35
Azoto solúvel (mg N/L)	26,5	156,9
Azoto amoniacal (mg N- NH_4 /L)	13,5	5,6
Azoto total (mg N/L)	58,2	212,8
Fósforo total (mg P/L)	19,9	0,89
Cloretos (mg Cl/L)	171,8	63,3
Nitratos (mg N- NO_3^- /L)	8,9	8,6
Nitritos (mg N- NO_2^- /L)	0,67	0,12
Fosfatos (mg P- PO_4^{3-} /L)	16,8	0,9
Sulfatos (mg SO_4^{2-} /L)	28,5	3322,7
Fluoretos (mg F/L)	1,7	4,2
SST (mg/L)	126	278
SSV (mg/L)	102	245
SDT (g/L)	2,5	4,8
SDV (g/L)	1,7	2,1

Os resultados obtidos para os parâmetros de caracterização analisados para as duas amostras são apresentados na Tabela 1.

A água resultante da cozedura da cortiça é um efluente de cor castanho escura,



e apresenta, tal como esperado, uma elevada carga orgânica (COD = 891,5 mg/L e CQO = 2403 mg O₂/L) e uma elevada concentração de polifenóis (399,0 mg ácido cafeico/L). O conteúdo em compostos aromáticos também é elevado, como se pode verificar pelo valor de absorvância a 254 nm. O pH deste efluente é ligeiramente ácido.

Por outro lado, a água resultante da lavagem das rolhas é um efluente de cor amarelada e apresenta uma carga orgânica menor (COD = 253,9 mg/L e CQO = 895 mg O₂/L), bem como uma menor concentração de polifenóis (34,1 mg/L ácido cafeico) e um menor conteúdo em compostos aromáticos.

Ainda assim, são de salientar duas características que tornam o efluente da lavagem das rolhas interessante para a aplicação como reagente no tratamento do efluente da cozedura da cortiça: a elevada concentração de H₂O₂ (4,27 g/L) e o pH mais ácido do que o pH óptimo do processo, permitindo a acidificação da água da cozedura.

A carga orgânica presente em ambos os efluentes é de difícil biodegradação, o que pode ser verificado pela baixa razão CBO₅/CQO, que é aproximadamente 0,2 nos dois casos. Ambos os efluentes apresentam ainda uma concentração residual de ferro (< 1 mg/L) e uma concentração significativa de sólidos suspensos e dissolvidos, ainda que para a água da lavagem das rolhas estes sejam mais significativos, o que contribui também para um maior valor da turvação.

É ainda de salientar que a água da lavagem das rolhas apresenta uma elevada concentração de sulfatos, resultante da utilização de bissulfato de sódio como reagente no processo de desinfecção.

3.2 Determinação da concentração óptima de ferro

Tal como já foi referido, o processo de tratamento da água de cozedura da cortiça utilizando a reacção foto-Fenton solar e a água de lavagem como reagente rico em H₂O₂ foi testado para quatro concentrações de Fe²⁺ em solução: 20, 40, 60 e 80 mg/L.

As cinéticas obtidas em termos de eliminação do COD e consumo de H₂O₂ são apresentadas na Figura 2.

Pode-se verificar, pela observação desta figura, que o aumento da concentração de ferro levou a uma degradação mais rápida da matéria orgânica: a 20 mg/L, foram necessários 51,5 kJ_{UV}/L para atingir 91% de mineralização, enquanto que a 80 mg/L, 14,0 kJ_{UV}/L foram suficientes para uma mineralização de 95%.

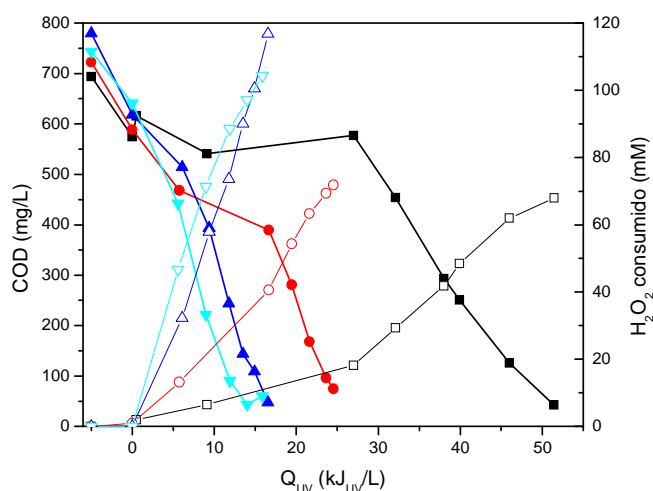


Figura 2 – Cinéticas de degradação de COD (preenchido) e consumo de H₂O₂ (vazio) ● 20 mg/L; ● 40 mg/L; ● 60 mg/L; ● 80 mg/L.

A cinética de degradação apresenta inicialmente uma queda acentuada do COD devido à acidificação para pH 2,8, provocando a mineralização dos compostos orgânicos mais simples, seguindo-se um



período de indução, resultante da formação de compostos orgânicos intermediários, sem mineralização. Este período de indução é praticamente eliminado com o aumento da concentração de ferro. A terceira fase da reação segue uma cinética de ordem zero, com constante cinética de 22,3 mg/kJ_{UV}, 41,0 mg/kJ_{UV}, 46,8 mg/kJ_{UV} e 47,8 mg/kJ_{UV}, respectivamente para as experiências realizadas com 20, 40, 60 e 80 mg Fe²⁺/L.

Relativamente ao consumo de H₂O₂, este foi mais reduzido para as concentrações de 20 e 40 mg/L de Fe²⁺ (68,0 e 71,8 mM, respectivamente) e mais elevado nas experiências com 60 e 80 mg/L (116,8 e 104,3 mM). Pode-se assim concluir que, apesar de a cinética ser mais lenta para uma menor concentração de ferro, a utilização de H₂O₂ é mais eficiente.

Tal como a degradação da matéria orgânica, também o consumo de H₂O₂ é mais lento na fase inicial do processo, seguindo uma cinética de ordem zero após uma primeira fase de indução. As constantes cinéticas registadas para o consumo de H₂O₂ foram de 2,3 mmol/kJ_{UV}, 3,9 mmol/kJ_{UV}, 8,0 mmol/kJ_{UV} e 6,0 mmol/kJ_{UV}, respectivamente para as experiências realizadas com 20, 40, 60 e 80 mg Fe²⁺/L.

O maior consumo de H₂O₂ observado para a experiência com 60 mg/L Fe²⁺ pode ainda ser explicado pelo facto de a amostra de água de lavagem das rolhas utilizada neste ensaio apresentar uma concentração de H₂O₂ ligeiramente superior à dos restantes ensaios (7,7 g/L), devido à variabilidade natural do processo industrial.

Concluiu-se, portanto, que o aumento da concentração de Fe²⁺ conduziu a uma cinética mais rápida do processo de tratamento. No entanto, visto que a diferença entre as cinéticas de concentração mais alta do catalisador foi pouco significativa, escolheu-se a concentração de

60 mg/L de Fe²⁺ como a mais adequada para a realização deste tratamento.

Na Figura 3 pode-se observar a evolução, durante o tratamento, não só do COD e do consumo de H₂O₂ mas também da absorvância a 254 nm (conteúdo em compostos aromáticos) e da concentração de ferro.

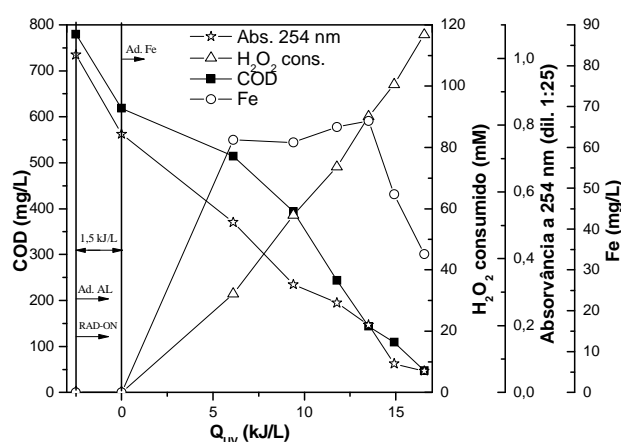


Figura 3 – Evolução do COD, H₂O₂ consumido, absorvância a 254 nm, e ferro, para o ensaio com 60 mg Fe²⁺/L.

Verifica-se que a absorvância a 254 nm segue uma evolução semelhante à eliminação do COD, confirmando o perfil da degradação da matéria orgânica.

A concentração de ferro manteve-se constante durante grande parte do ensaio, decrescendo apenas no final do tratamento, possivelmente devido a complexação com os produtos de degradação formados nesta fase, possivelmente ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Verificou-se ainda, pelos valores registados, que o pH se manteve na gama desejada (entre 2,6 e 3,0) e a temperatura variou entre os 15 °C no início do tratamento e os 30 °C nas horas de maior insolação.

Durante a reação, observou-se ainda que o efluente mudou bastante no seu



aspecto visual, começando com uma cor castanho-escura com espuma, característica da água da cozedura da cortiça, que se pode ver na Figura 4, e terminando praticamente sem cor, apesar de ainda bastante turvo, devido aos sólidos em suspensão, tal como se pode verificar na Figura 5. Esta evolução pode ser melhor observada na Figura 6, onde são dispostas por ordem algumas das amostras recolhidas durante o ensaio.



Figura 4 – Água da cozedura da cortiça, no início do tratamento.



Figura 5 – Aspecto do efluente no final do tratamento.

Pode-se ainda concluir, considerando quer o tratamento da água da cozedura da cortiça, quer o tratamento da água de lavagem das rolhas, que para este ensaio se obteve uma mineralização de 91% do COD total, consumindo 16,6 kJ_{UV}/L de radiação UV.



Figura 6 – Evolução do aspecto do efluente ao longo do tratamento, evidenciada pelas amostras recolhidas para análise.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu concluir que a utilização da água de lavagem das rolhas como reagente rico em H₂O₂ é uma opção viável na optimização do tratamento da água de cozedura da cortiça pelo processo foto-Fenton solar. Para qualquer das concentrações de ferro testadas, atingiram-se mineralizações da ordem de 90 a 95%. Tal demonstra a eficácia do tratamento, que tem ainda como vantagem para a indústria corticeira a possibilidade de tratamento simultâneo dos dois efluentes resultantes da sua actividade.

Fixando alguns parâmetros nas suas gamas óptimas, tais como o pH (2,6-3,0) e a concentração de H₂O₂ (100-500 mg/L), concluiu-se que a concentração adequada do catalisador (Fe²⁺) é de 60 mg/L, pois conduz a resultados semelhantes à concentração de 80 mg/L, com um menor consumo de reagente. Para esta concentração consumiu-se apenas 16,6 kJ_{UV}/L para atingir uma mineralização de 91%.

Este trabalho pode ser desenvolvido no futuro através da combinação da oxidação fotoquímica com um processo biológico, o que passa pela determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade do processo foto-Fenton solar. Poderá também



ser testada a possibilidade de mistura directa dos dois efluentes, em vez da adição controlada da água de lavagem das rolhas como reagente ao longo do tratamento.

5. REFERÊNCIAS

- Acero J. L., Benitez F. J., de Heredia J. B. and Leal A. I. (2004) Chemical treatment of cork-processing wastewaters for potential reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79** (10), 1065-1072.
- APCOR. (2009) Anuário 2009. *in*.
- ASTM. (1973) *1973 annual book of astm standards*.
- Beltrán de Heredia J., Domínguez J. R. and López R. (2004a) Advanced oxidation of cork-processing wastewater using fenton's reagent: Kinetics and stoichiometry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79** 407-412.
- Beltrán de Heredia J., Domínguez J. R. and López R. (2004b) Treatment of cork process wastewater by a successive chemical-physical method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52** 4501-4507.
- Clesceri L. S., Greenberg A. E. and Eaton A. D. *Standard methods for the examination of water and wastewater ed. By leonore s. Clesceri, arnold e. Greenberg, andrew d. Eaton 0008*. American Public Health Association, New York:.
- Dias-Machado M., Madeira L. M., Nogales B., Nunes O. C. and Manaia C. M. (2006) Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere* **64** (3), 455-461.
- Guedes A. M. F. M., Madeira L. M. P., Boaventura R. A. R. and Costa C. A. V. (2003) Fenton oxidation of cork cooking wastewater--overall kinetic analysis. *Water Research* **37** (13), 3061-3069.
- Javier Benítez F., Acero J. L. and Leal A. I. (2008) Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes. *Desalination* **229** (1-3), 156-169.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J. and Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **147** (1), 1-59.
- Nogueira R. F. P., Oliveira M. C. and Paterlini W. C. (2005) Simple and fast spectrophotometric determination of h₂o₂ in photofenton reactions using metavanadate. *Talanta* **66** (1), 86-91.
- Oliveira J., Nunes M., Santos P., Cantinho P. and Minhalma M. (2009) Cork processing wastewater treatment/valorisation by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment* **11** (1-3), 224-228.
- Silva C. A., Madeira L. M., Boaventura R. A. and Costa C. A. (2004) Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater. *Chemosphere* **55** (1), 19-26.
- Teixeira A. R. S., Santos J. L. C. and Crespo J. G. (2009) Sustainable membrane-based process for valorisation of cork boiling wastewaters. *Separation and Purification Technology* **66** (1), 35-44.
- Vilar V. J. P., Maldonado M. I., Oller I., Malato S. and Boaventura R. A. R. (2009) Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research* **43** (16), 4050-4062.

