

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO CONJUNTO DE EFLUENTE DE VINIFICAÇÃO E ÁGUA RESIDUAL DOMÉSTICA

RAQUEL PINHEIRO DE MOURA

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE — ESPECIALIZAÇÃO EM GESTÃO

Presidente do Júri: Professor Doutor Manuel Fonseca Almeida

Orientador: Professor Doutor Cheng Chia-Yau

JULHO DE 2009

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO CONJUNTO DE EFLUENTE DE VINIFICAÇÃO E ÁGUA RESIDUAL DOMÉSTICA

RAQUEL PINHEIRO DE MOURA

A presente tese, realizada no ano término do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, obteve a sua realização no Laboratório de Engenharia Sanitária da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, tendo sido submetida para aprovação do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. O projecto de investigação foi na sua totalidade, orientado pelo Professor do Departamento de Engenharia Civil da FEUP, Prof. Doutor Cheng Chia-Yiau.

JULHO DE 2009

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2008/2009

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente - 2008/2009, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.

AGRADECIMENTOS

Início estes agradecimentos, com um reconhecimento especial de ajuda, sabedoria e ensino, demonstrados pelo Professor Doutor Cheng Chia-Yau que, disponibilizando-se para ser orientador deste projecto de investigação, me mostrou o caminho a seguir e o conhecimento a reter.

Agradeço igualmente ao grupo SOGRAPE VINHOS S.A., pela disponibilidade demonstrada em participar neste projecto, assim como pela cedência de informação contida em estudos realizados nas suas instalações.

À Eng.^a Assunção, directora da ETAR de Parada, pela cooperação e disponibilidade em fornecer as amostras necessárias à realização deste projecto.

Ao Professor António José Duque Pirra da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, pela disponibilidade demonstrada em partilhar o seu conhecimento.

É com carinho que agradeço à Eng.^a Patrícia Alves, pelo conhecimento e auxílio prestado nos momentos mais complicados desta jornada. Aos meus colegas de laboratório António Mendes e Irina Reis pelo companheirismo e também pelos momentos agradáveis de descontração.

À minha família, em especial ao meu Pai, Mãe e Irmão, pelo apoio e carinho que nunca faltou. À Patrícia e sua companhia, pela amizade e inspiração. Ao Rodrigo pela paciência, ajuda e acompanhamento em mais esta etapa da minha vida.

A todos os meus amigos que me ajudaram ao longo do meu percurso académico, proporcionando momentos de alegria e força. Um agradecimento especial à minha colega e amiga Antonieta França que, sem receio, protagonizou, a meu lado, a jornada no Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, facilitando todo este percurso.

A todos os que de alguma forma me ajudaram nesta etapa, Muito Obrigada.

RESUMO

Caracterizada pela elevada quantidade de água utilizada no processo produtivo do vinho, a indústria vitivinícola necessita de um nível de controlo e exigência bastante elevado no que respeita, ao tratamento dos efluentes produzidos. Este facto, aliado a uma legislação cada vez mais exigente em termos de descargas de águas residuais e protecção do meio hídrico, promove a avaliação sobre os impactes que eventuais descargas de efluente de vinificação poderão induzir quer no meio receptor, quer no tratamento biológico aeróbio de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais.

Este projecto pretendeu contribuir para o conhecimento experimental, na matéria de tratamento conjunto de águas residuais domésticas e efluentes provenientes da indústria de vinhos, nomeadamente, caracterizando um efluente real de vinificação originado por um centro de produção e posterior fraccionamento do seu conteúdo orgânico, procedendo a ensaios, em *batch*, de tratabilidade do efluente com esgoto doméstico em reactores de lamas activadas, preconizando ensaios em reactores de lamas activadas tipo *Sequencing Batch Reactor* (SBR), analisando parâmetros cinéticos e ainda, realizando ensaios de tratamento físico-químico.

A caracterização do efluente de vinificação possibilitou o conhecimento do conteúdo em matéria orgânica oxidável, variando na gama dos 2000 – 8000 mg/l CQO, revelando um conteúdo de cerca de 50 - 60% de matéria orgânica biodegradável. Foi ainda obtida uma relação CBO/N/P de 100/2,7/0,7, evidenciando um défice de nutrientes em relação à matéria a degradar.

Os ensaios de tratabilidade conjunta permitiram a observação de uma carga orgânica inicial óptima na ordem de 0,4 g CQO_{solúvel}/ g MLSS que, aliado a um tempo de reacção de cerca de 7 horas, proporcionou a obtenção de efluente tratado com elevada qualidade.

Os ensaios em reactores de lamas activadas, tipo SBR e correspondente acompanhamento da evolução do consumo de oxigénio dissolvido, permitiram a observação, através do cálculo do *Specific Oxygen Uptake Rate*, de patamares de alimentação protagonizados pelos microrganismos. A presença de terras de diatomácea nos efluentes, apresenta efeito adverso relativo à decantação das lamas.

A modelação cinética efectuada apresentou constantes cinéticas de valor variável consoante a carga orgânica inicialmente aplicada. Os modelos *Monod* e *Haldane/Andrews* adaptaram-se bem aos dados experimentais, não apresentando inibição pelo substrato.

A utilização de sulfato de alumínio como coagulante neste tipo de efluente, permitiu concluir sobre a eficácia na remoção de CQO e fósforo total para dosagens acima dos 150 mg/l, sendo no entanto formados flocos filamentosos de sedimentabilidade muito reduzida.

O conhecimento obtido ao longo de todo o projecto, permitiu constatar que o tratamento conjunto de efluente de vinificação e esgoto doméstico possibilita uma melhor remoção biológica de nutrientes presentes no efluente doméstico, um controlo de poluição industrial mais eficaz, e ainda a implementação de uma estratégia *win-win* para ambas as partes, no tratamento dos seus efluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de vinificação, Efluente doméstico, Tratamento biológico aeróbio, Reactor descontínuo sequencial, Tratabilidade conjunta, Biomassa.

ABSTRACT

Due to high consumption of water and pollution potential in the process of wine-making, the winery industry needs adequate control of the wastewater produced. The legislation for pollution control has been becoming, over the years, more and more strict, therefore, the evaluation of the impact caused by winery wastewater to the environment, or even in biological treatment plants, is of great importance.

This study was aimed to contribute to the knowledge of biological treatment of winery effluent together with domestic sewage through laboratory experiments, including intensive characterization of the winery effluent, fractionation of the organic pollutant, tests of biological treatability of combined winery effluent and settled sewage in batch reactors, tests carried out in SBR, as well as tests of chemical-physical treatment for polishing and nutrient removal.

Winery wastewaters either from typical wineries or from centralized production units are characterized by high COD concentration ranging from 2000 to 8000 mg/l in which about 50 – 60% is biodegradable. The ratios of BOD/N/P are 100/2,7/0,7 denoting the deficiency of nutrient contribution of winery effluent when aerobic treatment is concerned.

It was accomplished, from the batch tests of biological treatment of the combined effluent, an initial correlation Food/Microorganisms of about 0,4 g COD_{soluble}/ g MLSS, resulting in a high quality of treated effluent, with about 7 hours of reaction.

Measurements of Specific Oxygen Uptake Rate (SOUR) were performed using the activated sludge taken from the Sequencing Batch Reactor tests in order to monitor oxygen consumption during the period of aeration phase. The presence of readily biodegradable organic pollutant in the effluent was unequivocally detected and no bio-inhibitory effect to the sludge presented as shown in the evaluation of kinetic parameters of Haldane/Andrews model. Accordingly the experimental data fitted rather well to Monod model.

The utilization of aluminum sulphate in physical-chemical treatment, proved to be a good option at dosages above 150 mg/l, resulting in high COD and phosphorus removals. However, formation of filamentous floccus at lower dosage of the coagulant hindered sedimentation and hence treatment efficiency.

Based on the knowledge acquired in the development of this study, it is certain to say that the biological treatment of combined winery effluent with domestic wastewater provides efficient COD reduction, higher removal of the nutrients present in the sewage, and above all, a win-win strategy of effective control of industry pollution, for both the industry and public wastewater treatment plant

KEYWORDS: Winery Effluent, Domestic Effluent, Aerobic biological treatment, Sequencing batch reactor, Combined treatment, Biomass.

ÍNDICE DE TEXTO

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO.....	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE TEXTO	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XV
1. ENQUADRAMENTO.....	1
1.1. Âmbito.....	2
1.2. Objectivo	2
1.3. Estrutura	2
2. O SECTOR VITIVINÍCOLA.....	5
2.1. Produção de vinho.....	6
2.1.1. Panorama Mundial	6
2.1.2. Panorama Português.....	7
2.1.3. O processo de Vinificação.....	9
2.1.3.1. Impactes Ambientais Inerentes	11
2.2. Legislação	12
2.2.1. Diplomas Comunitários.....	12
2.2.2. Diplomas Nacionais	13
2.3. Estratégias Nacionais	14
3. CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE VINIFICAÇÃO	17
3.1. Composição.....	18
3.2. Produção.....	19
3.3. Tratamento	22
3.3.1. Pré-tratamento	22
3.3.2. Tratamento Biológico.....	24
3.3.2.1. Tratamento Biológico Aeróbio.....	24
3.3.2.2. Tratamento Biológico Anaeróbio.....	28
3.3.2.3. Sistemas Naturais	29
3.3.3. Tratamento Físico-Químico	30
3.3.4. Tratamento Conjunto.....	31

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1. Caracterização do Efluente de Vinificação	34
4.1.1. Metodologia	34
4.1.2. Análise quantitativa e qualitativa	35
4.1.3. Decomposição das fracções de CQO	39
4.1.4. Conclusões	41
4.2. Ensaio de tratabilidade conjunta.....	42
4.2.1. Metodologia	42
4.2.2. Ensaio de tratabilidade 1 (ET1).....	43
4.2.3. Ensaio de tratabilidade 2 (ET2).....	46
4.2.4. Ensaio de tratabilidade 3 (ET3).....	49
4.2.5. Conclusões	52
4.3. Ensaio SBR.....	53
4.3.1. Metodologia	53
4.3.2. Ensaio SBR de 24 horas	54
4.3.3. Ensaio SBR de 12 horas	58
4.3.4. Adsorção por terras de filtração	61
4.3.5. Conclusões	62
4.4. Modelação Cinética.....	64
4.4.1. Metodologia	66
4.4.2. Cinética de crescimento de biomassa.....	67
4.4.3. Cinética de Consumo de substrato	68
4.4.4. Conclusões	69
4.5. Tratamento Físico-Químico	70
4.5.1. Metodologia	70
4.5.2. Coagulação-Floculação	71
4.5.3. Conclusões	74
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
7. ANEXOS.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução mundial da área de cultivo de vinha. Fonte: OIV	6
Figura 2 – Distribuição da produção mundial de vinho por continentes em 2007. Fonte: OIV	6
Figura 3 – Produção nacional de vinho por região vitivinícola. Fonte: IVV	8
Figura 4 – Evolução da capitação de consumo de vinho em Portugal. Fonte: IVV	8
Figura 5 – Esquema geral de um processo de produção de Vinho Tinto. (Adaptado de: Pirra, 2005 e Especialização em Produção Enológica – Vinificação, 2005)	9
Figura 6 – Esquema geral de um processo de produção de Vinho Branco. (Adaptado de: Pirra, 2005 e Especialização em Produção Enológica – Vinificação, 2005)	9
Figura 7 – Distribuição da produção de efluente de vinificação, exemplo grego. (Adaptado de Vlyssides <i>et al.</i> , 2005)	20
Figura 8 – Fotografia de uma adega portuguesa, Quinta do Seixo.	20
Figura 9 – Cubas de fermentação do vinho, fabricadas em inox com controlo de temperatura..	21
Figura 10 – Distribuição do consumo de água na adega nacional da Quinta do Seixo para o ano 2004. (LES, 2004)	21
Figura 11 – Distribuição da produção específica de EV pelas diferentes fases do processo produtivo. (Vlyssides <i>et al.</i> , 2005)	22
Figura 12 – Sistema de separação sólido/líquido da adega da Quinta do Seixo.	23
Figura 13 – Tanque de equalização da EPTAR da SOGRAPE VINHOS.	23
Figura 14 – Esquema resumido da tecnologia SBR no tratamento de efluentes.	27
Figura 15 – Esquema simplificado do processo de tratamento biológico anaeróbio. (Adaptado de Pirra, 2005 e Metcalf & Eddy, 2003)	28
Figura 16 – Instalação utilizada para a decomposição do CQO nas suas diferentes fracções.....	35
Figura 17 – Consumo de água no centro de produção de vinho para 2002/2003.....	35
Figura 18 – Dados de CQO, CBO ₅ e SST obtidos na campanha de caracterização do efluente em 2005. (LES, 2005)	36
Figura 19 – Distribuição dos valores de pH ao longo do período de amostragem.....	37
Figura 20 - Distribuição dos valores de SST ao longo do período de amostragem.	38
Figura 21- Distribuição dos valores de NTK ao longo do período de amostragem.	38
Figura 22 - Distribuição dos valores de CQO total ao longo do período de amostragem.....	39
Figura 23 – Diferentes fracções de CQO de um efluente doméstico bruto. (Adaptado de Wisconsin– Department of Natural Resources, 2006)	39
Figura 24 – Resultados obtidos pelo Ensaio 1 na decomposição das diferentes fracções de CQO.	40

Figura 25 – Resultados obtidos pelo Ensaio 2 na decomposição das diferentes frações de CQO.	41
Figura 26 – Instalação laboratorial para os ensaios de tratabilidade conjunta de EV e ED.	42
Figura 27 – Evolução do pH ao longo do tempo de reacção para ET1.	44
Figura 28 - Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET1.	45
Figura 29 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 17,5h e 25h de tratamento.	45
Figura 30 – Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET2.	47
Figura 31 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 4h e 7h de tratamento.	47
Figura 32 – Amostra dos clarificados obtidos no ET2.	48
Figura 33 – Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET3.	50
Figura 34 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 7h e 23,5h de tratamento.	50
Figura 35 – Período de Sedimentação do Ensaio de Tratabilidade 3.	51
Figura 36 – Amostra dos clarificados obtidos no ET3.	51
Figura 37 – Instalação laboratorial para os ensaios de tratamento biológico de efluente de vinificação em SBR.	54
Figura 38 – Evolução do SOUR e MLSS ao longo do SBR24-2.	55
Figura 39 – Fase de sedimentação do SBR24-2 (à esq.) e SBR24-3 (à dir.).	57
Figura 40 – Formação de espuma no início (à esq.) e no fim (à dir.) do tratamento do SBR24.	57
Figura 41 – Evolução do SOUR e MLSS ao longo dos ciclos diurnos do SBR12, SBR12-1 (à esq.) e SBR12-3 (à dir.).	59
Figura 42 – Eficácia de remoção de CQO referentes aos ciclos diurnos, SBR12-1 (à esq.) e SBR12-3 (à dir.).	60
Figura 43 – Amostra dos clarificados dos ensaios do SBR12.	60
Figura 44 – Observação microscópica das diatomáceas contidas no efluente de vinificação.	61
Figura 45 – Amostras para o ensaio laboratorial de adsorção, da esq. para dir., ensaio 1, 2, 3,4 e 5.	62
Figura 46 – Traçados gráficos dos pontos obtidos na conjugação de μ_i e U_i para o ensaio 1 e para o ensaio 2.	67
Figura 47 – Ajuste da evolução da remoção de CQO aos dois modelos utilizados para o ensaio 1 (à esq.) e ensaio 2 (à dir.), CQO em g/l.	68
Figura 48 – Aparelho Jar-Test utilizado para coagulação-floculação.	70

Figura 49 – Sedimentação dos clarificados SBR12-4 para diferentes dosagens de coagulante..	72
Figura 50 – Evolução da remoção de fósforo e adição de alumínio ao longo das dosagens efectuadas.....	72
Figura 51 – Sedimentação dos clarificados SBR12-3 para dosagens de 300 mg/l (à esq. decantado) e 180 mg/l (à dir. em decantação).....	74
Figura 52 – Observação microscópica (x 500) dos flocos formados aquando do tratamento físico-químico.	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Lista dos maiores produtores mundiais de vinho, previsão para 2008. Fonte: OIV	7
Tabela 2 – Produção de resíduos e efluentes associados a cada um dos processos de vinificação. (Adaptado de: Pirra, 2005; Almeida, 2008; Vlyssides <i>et. al</i> , 2005).....	11
Tabela 3 – Valores limite de emissão para descargas de águas residuais de alguns dos parâmetros definidos no Decreto-Lei n.º 236/98.....	14
Tabela 4 – Composição dos efluentes de vinificação. (Adaptado de Pirra, 2005)	18
Tabela 5 – Valores frequentes de alguns parâmetros de caracterização dos efluentes de vinificação. (Adaptado de Pirra, 2005)	19
Tabela 6 – Características do EV para diferentes tipos de vinho. (Adaptado de Vlyssides <i>et al.</i>)	19
Tabela 7 - Características associadas ao efluente de vinificação na campanha de 2005. (LES, 2005)	36
Tabela 8 – Características associadas ao efluente de vinificação.....	37
Tabela 9 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.	43
Tabela 10 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do Ensaio de Tratabilidade 1.	44
Tabela 11 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.	46
Tabela 12 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do ET2.	46
Tabela 13 – Resultados das análises aos clarificados do ET2.....	48
Tabela 14 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.	49
Tabela 15 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do ET3.	49
Tabela 16 - Resultados das análises aos clarificados do ET3.	51
Tabela 17 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas para SBR24.....	54
Tabela 18 – Resultados das análises aos clarificados do SBR24.....	56
Tabela 19 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas para SBR12.....	58
Tabela 20 – Resultados das análises aos clarificados do SBR12.	61
Tabela 21 – Resultados do ensaio experimental de adsorção de CQO por terras de diatomáceas.	62

Tabela 22 – Valores de parâmetros cinéticos referenciados como ótimos no tratamento biológico por lamas activadas de efluente doméstico, para temperaturas 20°C. (Adaptado de <i>Metcalf & Eddy</i> , 2003).....	66
Tabela 23 – Constantes cinéticas de crescimento de biomassa obtidas para o efluente de vinificação.	67
Tabela 24 – Constantes cinéticas obtidas pelas equações dos modelos <i>Monod</i> e <i>Haldane</i> para os ensaios 1 e 2.	69
Tabela 25 – Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-4.	71
Tabela 26 – Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-1.	73
Tabela 27 - Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-3.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio

CCDR - Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional

CQO – Carência Química de Oxigénio

ENEAPAI – Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais

EPTAR – Estação de Pré-Tratamento de Águas Residuais

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EV – Efluente de Vinificação

IVV – Instituto da Vinha e do Vinho

LES – Laboratório de Engenharia da Universidade do Porto

MLSS – *Mixed Liquor Suspended Solids*

MLVSS - *Mixed Liquor Volatile Suspended Solids*

NTK – Azoto Total de *Kjeldahl*

NTU - *Nephelometric Turbidity Units*

OD – Oxigénio Dissolvido

OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

OUR – *Oxygen Uptake Rate*

PT – Fósforo Total

SOUR - *Specific Oxygen Uptake Rate*

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

1

ENQUADRAMENTO

"Moderadamente bebido, o vinho é medicamento que rejuvenesce os velhos, cura os enfermos e enriquece os pobres." (Platão) Na realidade o vinho tornou-se ao longo dos anos, produto muito apreciado pelo mundo, não elegendo pessoas, culturas ou religiões.

Na Península ibérica, crê-se que desde 2000 anos a.C., que o vinho tem vindo a desempenhar um papel de relevo em quase todas as civilizações desde o seu descobrimento. Os então habitantes da Península Ibérica, estabeleciam negociações com diferentes povos em que, entre outros produtos, o vinho fazia parte da moeda de troca no comércio de metais. (IVV, 2009)

Com a apreciação, veio a necessidade de criação de um produto que desse resposta a exigências de qualidade e quantidade. Foram assim evoluindo as capacidades de produção de vinho e as tecnologias associadas.

Caracterizando-se pela elevada quantidade de água utilizada na época de vindimas e na lavagem de equipamentos necessários à produção de vinho, a indústria vitivinícola necessita de um nível de controlo e exigência bastante elevado no que respeita, ao tratamento dos efluentes produzidos. Com o intuito de responder às exigências da legislação nacional e comunitária, cada vez mais exigente, este sector deverá ter particular atenção ao destino das suas águas residuais. As águas de lavagem de equipamentos apresentam-se como a maior fonte de efluente da indústria, atingindo nesses períodos, caudais bastante elevados e com uma carga orgânica consideravelmente superior aos restantes dias.

Na tentativa de encontrar soluções para as elevadas cargas orgânicas associadas aos efluentes de vinificação, torna-se necessário arranjar alternativas de tratamento que minimizem o impacto ambiental no meio receptor. Algumas dessas medidas passam por construir estações próprias de tratamento adequadas à realidade das adegas portuguesas, muitas sem pessoal técnico especializado, e também pela adopção de medidas preventivas no que diz respeito ao consumo de água, o que proporcionará uma menor quantidade de efluente produzido, sendo no entanto mantidas as elevadas cargas poluentes.

Numa realidade cuja consciência ambiental acarreta uma importância crescente, terá que haver por parte das indústrias uma preocupação acrescida no que respeita ao processo produtivo e consequente pegada ecológica.

1.1. ÂMBITO

O presente projecto insere-se no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, leccionado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Apresenta-se como o projecto de final de curso, que promove a aprovação a grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, com especialização no ramo de Gestão.

Com o intuito de proporcionar uma vertente mais prática ao projecto de final de curso, foi realizada uma parte experimental no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES), com base nos conhecimentos adquiridos aquando do levantamento bibliográfico efectuado.

1.2. OBJECTIVO

O desenvolvimento deste projecto apoiou-se na necessidade de resposta, por parte das indústrias produtoras de vinho, no que respeita à qualidade mínima exigida pela legislação vigente, para a descarga de águas residuais num dado meio receptor.

Assim, foi desenvolvido um projecto de investigação na área de mitigação da poluição proveniente dos efluentes de vinificação que teve como objectivo, analisar a eficácia de uma solução, já efectuada por muitas unidades de produção. A descarga de efluentes de vinificação em colectores municipais para posteriormente serem tratados biologicamente em conjunto com os esgotos domésticos, foi o tema que desencadeou todo este projecto.

Aliado a este propósito foi igualmente realizada, a caracterização do efluente de vinificação em estudo, assim como a percepção do comportamento dos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico, quando expostos ao efluente de vinificação.

Em suma, foi objectivo deste projecto de fim de curso, adquirir conhecimentos na matéria de tratamento de águas residuais industriais, mais propriamente, efluente de vinificação. Para tal, foram realizados estudos experimentais relacionados com o tratamento biológico e físico-químico de um efluente de vinhos, aspirando a um resultado de qualidade adequada para descarga no meio receptor hídrico.

1.3. ESTRUTURA

O documento que aqui se apresenta como tese de mestrado integrado, pretende ser um complemento ao conhecimento existente em matéria de efluentes de vinificação, sendo-o de uma forma clara, objectiva e cientificamente aceite.

A parte introdutória da presente tese compreende os agradecimentos, o devido resumo, acompanhado pelo *abstract*, os índices de texto, figuras e tabelas e por fim uma lista de abreviaturas.

O capítulo 1, pretende fornecer ao leitor, em linhas muito gerais, o enquadramento do projecto, onde se inserem os objectivos a desenvolver e a estrutura que rege o presente documento.

No que respeita ao projecto e seu desenvolvimento, a tese engloba dois grandes grupos, um corresponde a uma vertente mais teórica, baseada numa pesquisa bibliográfica de livros, artigos, revistas, entre outros, sobre o assunto em questão. O segundo grupo prende-se com o

desenvolvimento experimental efectuado para a concretização dos objectivos propostos aquando do início do projecto, já acima referenciados.

Neste seguimento, inserido no capítulo 2, é realizada, através dos dados disponíveis, uma caracterização quantitativa do sector vitivinícola, onde são abordadas as componentes numéricas de produção, consumo, importação, entre outras, associadas ao sector, tanto a nível nacional como mundial. É ainda neste capítulo, abordado o processo de produção de vinho, assim como os impactes ambientais associados aos efluentes pelo sector produzidos. Para terminar, é igualmente realizado um levantamento de índole legislativa, onde se abordam os diplomas nacionais e comunitários, assim como as estratégias nacionais para o sector.

Posteriormente, no capítulo 3, é realizada uma análise das características associadas aos efluentes produzidos pelo sector dos vinhos, onde são expostos os constituintes que o compõem, uma descrição quantitativa da produção de efluente por parte da indústria e os métodos de tratamento mais utilizados para a depuração deste tipo de efluentes.

A parte experimental realizada ao longo do projecto pode ser consultada no capítulo 4, intitulado como Desenvolvimento Experimental, o qual se encontra dividido em cinco subcapítulos onde são abordados temas como a caracterização do efluente em estudo, ensaios de tratabilidade de efluentes mistos, tratamento físico-químico, entre outros.

Para finalizar é possível consultar no capítulo 5, as considerações finais inerentes à realização e desenvolvimento da presente tese.

O término deste documento prende-se com a apresentação das referências bibliográficas, consultadas ao longo do projecto, assim como os anexos, que servem de complemento ao mesmo.

2 O SECTOR VITIVINÍCOLA

Ao longo do tempo e acompanhando a evolução do homem e da indústria, a produção da vinha e do vinho foi progredindo atingindo patamares de excelência, tanto a nível de exigências de mercado, produção e qualidade.

Esta evolução foi acompanhada de um progresso na tecnologia utilizada, que proporcionou uma industrialização do processo produtivo do vinho. Este último sofreu, ao longo dos anos, alterações que proporcionaram a crescente qualidade do produto, assim como a criação de diversos tipos de vinho.

Associado a esta evolução, foram desenvolvidos processos de produção que variam consoante o tipo de vinho que se pretende obter. As etapas que constituem todo o processo, poderão derivar consoante o objectivo pretendido.

A evolução do sector e a realização da fragilidade aliada ao planeta terra e seus recursos naturais, proporcionou uma maior preocupação por parte das entidades governamentais no que respeita à conservação das riquezas naturais. Este tema levou à elaboração e conseqüente implementação, de directivas e decretos-lei que visam a protecção e conservação do meio ambiente.

Assim, todo o sector industrial teve necessidade de se adaptar às exigências de uma política cada vez mais “ambientalista”, alterando, caso necessário e monitorizando, todos os processos que, de alguma forma, influenciam a qualidade do meio ambiente.

O presente capítulo, pretende dar a conhecer quais as medidas legislativas adoptadas pelas autoridades europeias e nacionais, assim como abordar uma perspectiva geral quantitativa do mercado do vinho, tanto a nível mundial como nacional. É igualmente dado a conhecer o processo produtivo do vinho, assim como os impactes inerentes a este, mais propriamente as alterações no meio receptor proporcionadas pela descarga de efluentes produzidos pelo sector.

2.1. PRODUÇÃO DE VINHO

2.1.1. Panorama Mundial

A arte de produção de vinho encontra-se enraizada pelo mundo inteiro, sendo um produto apreciado por diversas nacionalidades.

Ao longo destes últimos anos, tem-se sentido uma tendência decrescente, pouco significativa, da área de cultivo de vinha por todo o mundo, tendo sido observado um decréscimo de cerca de 1% de 2005 para 2008, como se pode constatar pela Figura 1.

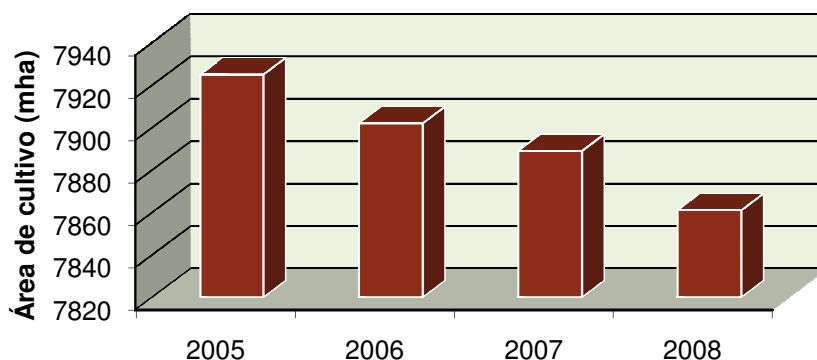


Figura 1 – Evolução mundial da área de cultivo de vinha. Fonte: OIV

Esta produção está distribuída pelos vários continentes, sendo que é na Europa que estão concentrados os maiores produtores de vinho, contemplando cerca de 70% da produção mundial total. A distribuição aqui falada é relatada na perfeição pelos dados adquiridos pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) para 2007, e resumidos na Figura 2.

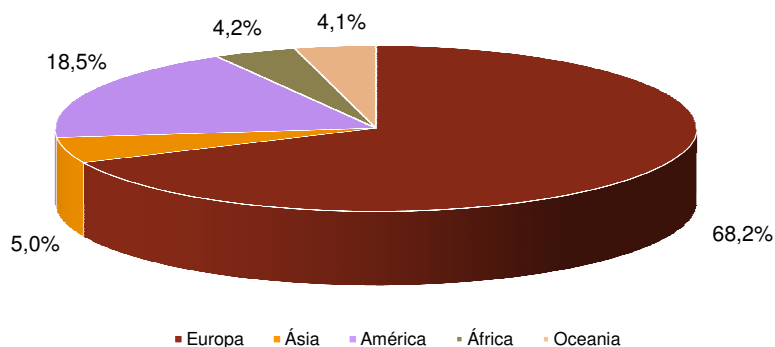


Figura 2 – Distribuição da produção mundial de vinho por continentes em 2007. Fonte: OIV

Dos vários países produtores de vinho, aqueles que se destacam devido aos grandiosos valores de fabrico são a Itália e a França que detêm, nas previsões para 2008, o título de maiores produtores mundiais de vinho. Estes são seguidos pela Espanha e Estados Unidos da América. Portugal ocupa o 12º lugar nesta lista de grandes produtores, com uma previsão de 5596000 hl de vinho produzido para 2008, como é possível observar pela Tabela 1.

Tabela 1 – Lista dos maiores produtores mundiais de vinho, previsão para 2008. Fonte: OIV

Ranking	País	Quantidade Produzida (1000 hl)
1º	Itália	48633
2º	França	41429
3º	Espanha	34630
4º	EUA	19200
5º	Argentina	14677
6º	Austrália	12365
7º	Alemanha	10400
8º	África do Sul	10261
9º	Chile	8683
10º	Rússia	7110
11º	Roménia	6789
12º	Portugal	5596
13º	Brasil	3500
14º	Áustria	2922
15º	Nova Zelândia	2052
16º	Suíça	1073

Em termos de consumo de vinho, dados referentes ao ano de 2007, relatam que Portugal se encontra entre os 12 países que mais vinho consomem, ocupando o 11º lugar dessa lista. Como grandes consumidores encontram-se novamente, a França e a Itália. (OIV, 2007)

No que respeita ao comércio do vinho e dado que a globalização é um tema actualmente muito discutido, tomando proporções cada vez maiores, a exportação e importação do vinho não foge a esta tendência. Em termos de exportações, os países europeus são detentores de cerca de 70% do mercado mundial, seguidos da América com um total de 15,4% de exportações, sendo que os países que mais vinhos exportaram em 2007, foram a Itália, a Espanha e a França. Relativamente a importações, são também países europeus que, com cerca de 74% do mercado, dominam esta matéria, sendo que os países que mais vinho importaram em 2007, foram a Alemanha, Reino Unido e Rússia, dados compreensíveis se analisados os valores de produção de vinho nesses países. (OIV, 2007)

2.1.2. Panorama Português

As condições climáticas e de solo potenciam Portugal como um país com grande qualidade para a cultura da vinha. A diversidade de castas de uvas, proporciona ao vinho português qualidade e características únicas.

O sector vitivinícola representa, aproximadamente, 50% do sector agrícola nacional, estando estimado um potencial nacional de 254418 hectares, sendo que 239951 hectares de território nacional são já utilizados na produção de uva. (IVV, 2002; Enovit, 2007)

Este potencial crescimento é contrariado pelo ligeiro abaixamento da produção nacional de vinho, que se tem verificado desde a época de vindima de 2005/2006. (OIV, 2009)

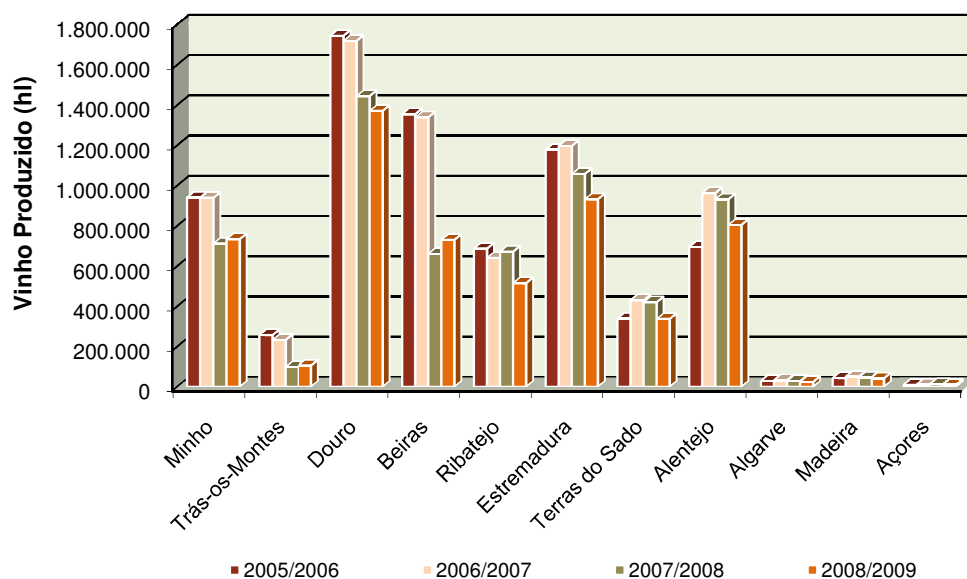


Figura 3 – Produção nacional de vinho por região vitivinícola. Fonte: IVV

Considerando a distribuição da produção de vinho, através da Figura 3, é possível observar a sua concentração a Norte do País, mais propriamente nas regiões vitivinícolas do Douro, Minho e Beiras. No entanto, as adegas com maior dimensão média encontram-se sediadas no Alentejo. (ENEAPAI, 2007)

Portugal tem uma grande tradição no que respeita ao consumo de vinho, estando entre os maiores consumidores mundiais de vinho *per capita*, como anteriormente referido. Dados do Instituto da Vinha e do Vinho (IVV), relatam uma capitação de consumo de vinho que varia entre os 43 e 53 l/hab.ano, como é possível constatar pela Figura 4.

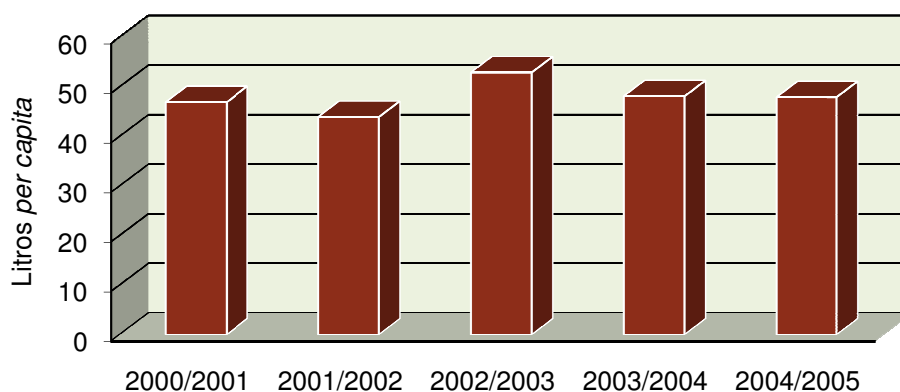


Figura 4 – Evolução da capitação de consumo de vinho em Portugal. Fonte: IVV

O mercado nacional do vinho, torna-se assim uma importante fonte de receitas para o crescimento económico do país, inserindo Portugal no grupo dos maiores exportadores mundiais, como é de notar pelos dados de 2007 de cerca de 3500000 hl de vinho exportado, o que corresponde a cerca de 60% da produção nacional. (OIV, 2007)

2.1.3. O processo de Vinificação

Produto natural, de origem biológica, o vinho advém de transformações bioquímicas da uva. Por outras palavras, o vinho é “um produto obtido exclusivamente pela fermentação alcoólica, total ou parcial, de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mostos da uva”. (Regulamento (CE) nº 1493/1999)

Existem numerosos processos de produção de vinho, isto é, de vinificação, os quais correspondem a diferentes tipos de vinho, distinguindo-se pela forma de separação aplicada aos vários tecidos da uva. Dependendo do tipo de vinho pretendido, o processo de vinificação contempla diferentes fases. Para a produção de um vinho tinto, os processos usuais são a preparação mecânica das uvas, a fermentação alcoólica, a maceração, a dissolução específica de certos componentes das uvas e a fermentação maloláctica (Figura 5).

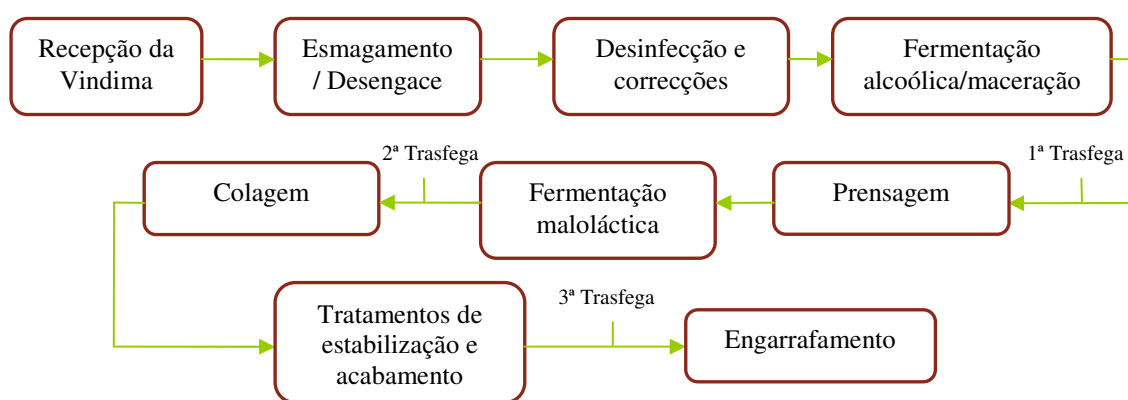


Figura 5 – Esquema geral de um processo de produção de Vinho Tinto. (Adaptado de: Pirra, 2005 e Especialização em Produção Enológica – Vinificação, 2005)

Para a produção de um vinho branco as etapas mais comuns são a extracção do mosto e respectiva clarificação e a fermentação alcoólica e respectiva protecção contra as oxidações (Figura 6).

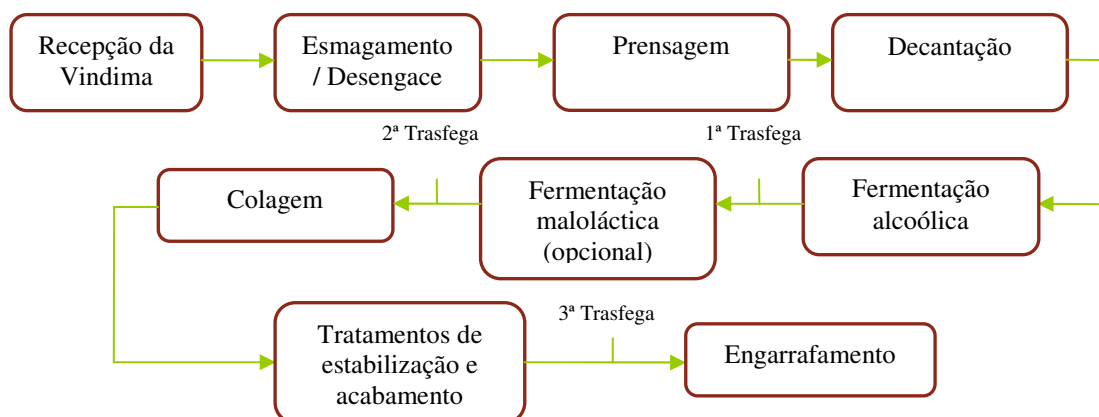


Figura 6 – Esquema geral de um processo de produção de Vinho Branco. (Adaptado de: Pirra, 2005 e Especialização em Produção Enológica – Vinificação, 2005)

Iniciando-se a época de vindima, inicia-se igualmente a recepção das uvas por parte das adegas. Estas são colocadas em recipientes adequados, de modo a garantir a sua integridade, permitindo que cheguem às adegas no melhor estado sanitário possível. Após a sua chegada, são realizadas diversas análises para comprovar o seu bom estado e de seguida são colocadas no tegão de recepção ou directamente no esmagador-desengaçador.

O procedimento seguinte, o de desengace, consiste na separação da parte herbácea do cacho, deixando apenas no sistema, as uvas intactas. Este processo tem lugar antes do esmagamento, para impedir que o engaço entre nos rolos do esmagador. A separação do engaço proporciona vantagens no fabrico de um vinho de melhor qualidade, aumentando ligeiramente o grau de acidez e grau alcoólico, diminuindo a taxa de taninos herbáceos, aumentando intensidade corante e diminuindo os aromas grosseiros e herbáceos.

O esmagamento proporciona a ruptura da película da uva, libertando-se o mosto, sem que no entanto sejam esmagadas as grainhas. O esmagamento poderá ser total ou parcial, recorrendo a meios mecânicos ou humanos, como por exemplo, o calcamento das uvas. Com este processo, além da libertação do mosto, é também garantido o seu arejamento permitindo assim, o contacto entre o açúcar do interior da uva e as leveduras à superfície das películas.

A fase de fermentação alcoólica, realizada em cubas, dura cerca de 15 dias e caracteriza-se pela conversão, através de processos bioquímicos, dos açúcares, frutose e glicose, principalmente em etanol e dióxido de carbono. Por cada 17 g de açúcar por litro de mosto, no início da fermentação alcoólica, são produzidos, 1% de etanol. (VinhosNet, 2009)

A par do processo de fermentação alcoólica e apenas para os vinhos tintos, é realizada a maceração, que consiste no contacto das películas sólidas com o mosto em fermentação, sendo responsável pela definição das características visuais, gustativas e olfactivas que distinguem os vinhos brancos dos vinhos tintos.

A prensagem, realizada de modo mecânico com a ajuda de uma prensa, destina-se à extracção do mosto das uvas, retirando-se o líquido presente nos bagos, utilizando o mínimo de força possível, para uma extracção suave e eficiente. Este processo é realizado após a fermentação alcoólica nos vinhos tintos e após o esmagamento/desengace nos vinhos brancos.

A fermentação maloláctica, apresenta-se como facultativa na produção de vinhos brancos e quase obrigatória para os vinhos tintos e consiste na transformação do ácido málico presente no mosto em ácido láctico, através de bactérias lácticas adicionadas ao vinho. Este processo assume um papel de regularização inter-anual da qualidade do vinho, pois origina uma diminuição na acidez tanto maior quanto mais rica é a uva em ácido málico.

A colagem apresenta-se como um processo de clarificação que consiste na adição de clarificantes ao vinho. Estes, têm a capacidade de coagular e formar flocos, aumentando assim o peso dos materiais em suspensão proporcionando a sedimentação dessas partículas de turvação.

Por fim e anteriormente ao engarrafamento, são realizadas operações de estabilização e correcção final dos vinhos produzidos. Normalmente nesta etapa, procede-se a um acerto de

SO₂ e pH. Conforme o produtor e as necessidades do vinho a comercializar, poderão realizar-se tratamentos de filtração e centrifugação, procurando uma clarificação final, a fim de evitar a formação de depósitos no interior das garrafas.

O processo de vinificação torna-se assim num sistema produtivo complexo que exige o manuseamento de produtos químicos bem como uma manipulação das massas de mosto/vinho. Esta manipulação é designada por trasfegas, perfazendo, normalmente, na produção de vinhos, um total de três. A 1ª trasfega tem lugar após uma fermentação alcoólica do mosto, realizando-se o transporte das cubas de fermentação para as cubas de decantação. A 2ª trasfega efectua-se após a fermentação maloláctica, caso exista. A 3ª trasfega ocorre no seguimento dos tratamentos de estabilização e homogeneização, imediatamente antes do engarrafamento. Estas trasfegas têm como principal objectivo, a separação do vinho e das borras produzidas durante os processos de fermentação e de estabilização.

Este sistema produtivo poderá estar associado a adegas, as quais possuem igualmente cultivo da vinha, ou a centros de produção onde o vinho, após a primeira etapa de fermentação realizada nas adegas, é para lá encaminhado, armazenado e eventualmente processado.

2.1.3.1. Impactes Ambientais Inerentes

O processo de vinificação, acima apresentado, está na origem não só do seu produto final, o vinho, como também de um elevado número de subprodutos, como resíduos sólidos e efluentes líquidos, que necessitam de uma gestão apropriada.

A produção de efluentes e resíduos encontra-se inerente a quase todos os procedimentos existentes numa unidade de fabrico de vinho. A tabela seguinte resume essa produção, assim como indica, a que processos, se encontra relacionada.

Tabela 2 – Produção de resíduos e efluentes associados a cada um dos processos de vinificação. (Adaptado de: Pirra, 2005; Almeida, 2008; Vlyssides *et. al*, 2005)

Processo	Resíduos Sólidos	Efluentes
Recepção das uvas	Embalagens	Lavagem de embalagens; equipamento mecânico de recepção e transporte e pavimentos
Esmagamento/Desengace	Folhas Engaço	Lavagem equipamento mecânico Perdas de uvas ou mosto
Decantação e Prensagem	Borras (resíduos de uvas; leveduras; bactérias)	Lavagem dos tanques Pré-lavagem dos tanques de estabilização Lavagem equipamento mecânico Perdas de vinho durante a decantação
Tratamentos de estabilização e acabamento	Terras de filtração	Lavagem dos tanques Pré-lavagem de tanques de armazenamento Limpeza dos filtros Transporte das bombas Lavagem dos armazéns Perdas de vinho durante a filtração
Trasfegas e Engarrafamento	Borras, resíduos de garrafa, etiquetas, rolhas e cápsulas	Lavagem de equipamentos, Perdas de vinho Lavagem das cubas, dos equipamentos de engarrafamento e dos armazéns

Através da análise realizada aos diferentes produtos resultantes do processo de vinificação, é notória a variedade de efluentes e resíduos produzidos ao longo deste processo, gerando

possibilidades de valorização e tratamento, tanto de resíduos sólidos como de efluentes. No entanto, a poluição proveniente deste sector é assunto que carece de preocupação, sentindo-se os seus impactes, por exemplo, nos cursos de água próximos das adegas.

A fase das trasfegas é caracterizada pela produção de efluentes com elevada carga poluente, proveniente de operações de lavagem e perdas de matéria-prima. Na 2ª trasfega é produzido o maior volume de borras, consequentemente maior carga poluente, que, em volume, poderá atingir cerca de 20% do volume da cuba de armazenamento. (Pirra, 2005)

Os efluentes industriais associados aos centros de produção são caracterizados por um volume relativamente regular de descarga sem sazonalidade anual significativa, mas com uma flutuação das características qualitativas diária considerável.

No que respeita aos efluentes de vinificação e seu impacte no meio ambiente, quando descarregados num curso de água, devido à sua constituição em matéria orgânica facilmente biodegradável, ácidos e microrganismos (leveduras e bactérias), a disponibilidade de oxigénio na água irá diminuir, consequência da degradação da matéria orgânica por acção microbiológica. Tal, irá levar à escassez de oxigénio dissolvido, utilizado por espécies aquáticas, como macroinvertebrados e peixes, originando assim condições de privação de oxigénio por parte destes organismos. A título de exemplo, a descarga de efluentes originados pela produção de vinho tinto, com elevada intensidade de cor, poderá não só provocar, no meio aquático, alterações em termos estéticos, como também poderá intervir no processo de fotossíntese das plantas aquáticas no meio receptor.

Simultaneamente, a adição involuntária de nutrientes, como azoto, carbono e fósforo, aos cursos de água proporcionará uma multiplicação de algas microscópicas, ao ponto de inibir a passagem de luz solar às plantas fotossintéticas, impossibilitando a produção de oxigénio dissolvido, promovendo assim, o fenómeno de eutrofização.

Os impactes ambientais associados a este tipo de efluentes, estão assim relacionados com um conjunto de factores que provocam alterações no meio receptor. As suas características, como tipo de matéria orgânica, pH, teor em sólidos e quantidade de nutrientes provocam adulterações no meio aquático, podendo gerar efeitos nefastos aos organismos que o habitam.

2.2. LEGISLAÇÃO

No que concerne à legislação pela qual o sector vitivinícola tem que reger a sua actividade, irá ser discutida apenas aquela que considera a minimização de impactes ambientais, mais propriamente os impactes no meio hídrico por acção de descarga de águas residuais.

2.2.1. Diplomas Comunitários

A Comunidade Europeia tem ao longo dos anos, proposto acções para o desenvolvimento de condições que promovam a melhoria do estado dos recursos hídricos, tendo para isso, elaborado

diversas directivas que visam a protecção do meio aquático, às quais os Estados-membros encontram-se obrigados a responder.

A Directiva 91/271/CEE de 21 de Maio refere-se à recolha, tratamento e descarga não só de águas residuais urbanas mas também de alguns sectores industriais, onde se incluem actividades produtoras de álcool e bebidas alcoólicas. Neste diploma são impostos objectivos de despoluição e instalação de sistemas de recolha e tratamento de águas residuais. No que respeita ao sector industrial, é requerido pelo artigo 11º que, os Estados-membros garantam uma regulamentação prévia e/ou autorizações específicas para a descarga de águas residuais nos sistemas colectores municipais. É também definido que, águas residuais industriais que entrem no sistema colector municipal, deverão ser sujeitas a pré-tratamento de modo a ser garantido o bom funcionamento da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), tanto em termos de equipamento, sistemas colectores e saúde do pessoal como também da qualidade das descargas posteriormente efectuadas no meio receptor.

A Directiva 91/676/CEE de 12 de Dezembro visa a protecção das águas contra a contaminação por nitratos de origem agrícola e consequente proliferação. Este diploma induziu os Estados-membros na elaboração de um código de boas práticas agrícolas, identificando as zonas vulneráveis à contaminação por nitratos e procedendo à sua divulgando pelos agricultores.

A Directiva 2000/60/CE de 23 de Outubro de 2000, também conhecida como a Directiva-Quadro da Água, estabelece um plano de acção comunitária no domínio da política da água. É objectivo desta directiva, a constituição de um enquadramento para a protecção de águas de superfície interiores, das águas de transição, das águas costeiras e das águas subterrâneas, que evite a continuação da degradação desses recursos, promova o uso sustentável da água, contribua para a mitigação dos efeitos das inundações e cheias, entre outros. Este diploma estabelece ainda, princípios de qualidade de aplicação obrigatória, como o Valor Limite de Emissão (VLE) e Qualidade da Água de acordo com as características de utilização do meio receptor.

2.2.2. Diplomas Nacionais

A nível nacional, em matéria de política de água, destacam-se a já referida Directiva-Quadro da água e o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

A Directiva-Quadro da Água foi transposta para diploma nacional pela Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro. Este documento define assim, várias estratégias de protecção dos recursos hídricos, definindo diversos planos de gestão, como sejam os Planos de Bacia Hidrográfica e o Plano Nacional da Água.

O Decreto-Lei n.º 236/98 tem como finalidade a protecção do meio aquático e qualidade das águas em função dos seus principais usos, estabelecendo critérios de qualidade da água e definindo Valores Limite de Emissão para diversos parâmetros, no que respeita a descargas de águas residuais. Pretende igualmente esclarecer as competências das diversas entidades intervenientes no domínio da qualidade da água, definindo assim quais as entidades

responsáveis por cada matéria no que aos recursos hídricos diz respeito. Na tabela seguinte apresentam-se os VLE com importância significativa para este projecto¹.

Tabela 3 – Valores limite de emissão para descargas de águas residuais de alguns dos parâmetros definidos no Decreto-Lei n.º 236/98

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
CQO	mg/l O ₂	150
CBO ₅ (20°C)	mg/l O ₂	40
SST	mg/l	60
		10
Fósforo Total	mg/l P	3 - Águas que alimentem lagoas ou albufeiras 0,5 - Lagoas ou albufeiras
Azoto Total	mg/l N	15

O Decreto-Lei 46/94 de 22 de Fevereiro referente ao licenciamento da utilização do domínio hídrico, define 13 utilizações possíveis deste recurso que necessitam de ser tituladas por licença ou contrato de concessão, sendo a rejeição de águas residuais, uma delas. Este diploma proíbe, qualquer rejeição de águas residuais, directamente nos cursos de água sem tratamento prévio de depuração.

O Decreto Regulamentar n.º 23/95 de 23 de Agosto define regras, às quais devem estar sujeitas as descargas de águas residuais nos colectores municipais de efluentes urbanos. No caso do sector de vinificação, explana o artigo n.º 196 o seguinte, “as águas residuais das indústrias alimentares, de fermentação e de destilaria só são admitidas nos colectores públicos desde que seja analisada a necessidade, caso a caso, de pré-tratamento”.

2.3. ESTRATÉGIAS NACIONAIS

Em relação a estratégias para o futuro em matéria de recursos hídricos, no que respeita ao sector industrial, pode destacar-se a Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais (ENEAPAI) que pretende integrar as políticas que visam contribuir para a recuperação da qualidade dos cursos de água e dos recursos naturais. É objectivo deste plano, ultrapassar o actual desequilíbrio entre recursos naturais e territoriais, promovendo oportunidades e estratégias para o desenvolvimento sustentável, tanto para o sector económico como para as próprias populações, impulsionando desta forma uma melhoria na qualidade ambiental.

¹ Os restantes VLE referentes à descarga de águas residuais presentes no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto encontram-se descritos no Anexo 1.

Tendo em vista o propósito da ENEAPAI, foram então definidos uma série de objectivos gerais para os sectores agro-industrial e agro-pecuário:

- Cumprimento do normativo legal
- Abordagem territorial e sectorial integrada,
- Modelos de gestão eficientes e sustentáveis,
- Aplicação do princípio de poluidor-pagador e garantia de um quadro tarifário suportável pelos sectores económicos,
- Utilização adequada dos instrumentos de co-financiamento,
- Potenciar as soluções colectivas e a utilização das infra-estruturas já existentes.

Posteriormente e com vista ao cumprimento dos objectivos acima identificados, foram definidas diversas medidas a serem desenvolvidas no período de implementação da ENEAPAI:

- Criar estrutura de coordenação e acompanhamento,
- Elaborar planos regionais de gestão integrada,
- Definir modelos de financeiros de suporte,
- Implementar modelos de gestão e desenvolver sistemas de informação,
- Rever e adequar o normativo legal,
- Elaborar manuais de boas práticas,
- Definir quadro de investigação e desenvolvimento.

Este plano estratégico foi delineado para um horizonte de sete anos, desde o ano de 2007 ao ano de 2013, com aplicação apenas para o território de Portugal continental, pelo que é esperado que seja realizado este tipo de abordagem, igualmente para o território insular, nomeadamente, para as Regiões Autónomas da Madeira e dos Açores. (ENEAPAI, 2007)

3

CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DE VINIFICAÇÃO

A elevada quantidade de água necessária ao processamento da uva para o fabrico do vinho, torna-se matéria de estudo e apreciação ambiental, nomeadamente no que respeita aos efluentes produzidos, tanto em termos das suas características quantitativas como qualitativas. A dificuldade de tratamento deste tipo de efluentes apresenta-se como um desafio constante, essencialmente determinado pela sazonalidade dos caudais gerados e respectivas cargas poluentes, com elevado significado na época das vindimas e das características intrínsecas a este tipo de efluentes.

Actualmente regista-se uma tendência, no que respeita à gestão dos efluentes de vinificação, que promove o desenvolvimento de práticas de valorização e integração com diferentes efluentes produzidos por outras actividades, perseguindo assim uma espécie de diluição das características mais problemáticas associadas a estes efluentes. (ENEAPAI, 2007)

No panorama nacional, como já foi referido, existem diversas unidades de produção repartidas pelas várias regiões, sendo a grande maioria, adegas de pequena dimensão, não tendo expressão em termos nacionais. Na vindima de 2005/2006 cerca de 85% da produção total nacional, correspondia a um conjunto de 475 adegas cuja produção se fixou a mais de 1000 hl de vinho. Destas 475 adegas, apenas 17% continham informação ambiental na CCDR (Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional), sendo que dessa percentagem, apenas cerca de metade possuíam informação sobre descargas de águas residuais. (ENEAPAI, 2007) Tal denota a extrema necessidade de melhoramento do sector no que respeita a questões ambientais, nomeadamente à gestão, tratamento e descargas de efluentes.

Estima-se que em Portugal sejam produzidos efluentes de vinificação cuja carga poluente equivale à originada por cerca de dois milhões de habitantes. (Pirra, 2005) Esta estimativa denuncia a quantidade de carga poluente gerada pelo sector vitivinícola e a necessidade de tratamentos eficazes de depuração para uma eventual descarga no meio receptor.

3.1. COMPOSIÇÃO

O processo de vinificação caracteriza-se pelas suas etapas distintas que poderão ser moldadas ao gosto do produtor e que dependem do tipo de vinho a produzir. Este facto influencia a constituição dos efluentes de vinificação. No entanto é possível distinguir duas fases distintas, caracterizadas por uma elevada e diminuta biodegradabilidade.

A fase solúvel, facilmente biodegradável, exceptuando os polifenóis e minerais, é constituída por matérias orgânicas a que dão origem a uva, o vinho, os produtos enológicos utilizados na vinificação e os produtos de limpeza como o mosto, açúcares, e outros produtos de fermentação.

A outra fase, a insolúvel, caracteriza-se pela sua diminuta, ou mesmo nula, biodegradabilidade, sendo constituída por partículas orgânicas e inorgânicas, com elevada decantabilidade que advêm da uva, do vinho e dos produtos enológicos como, grainhas, película de engaço de uva, borras, terras de diatomácea. Resíduos de óleo e substâncias lubrificantes dos equipamentos poderão igualmente constituir esta fase dos efluentes de vinificação.

Na Tabela 4 é possível observar os constituintes das duas fases, tanto em termos de matérias orgânicas como inorgânicas.

Tabela 4 – Composição dos efluentes de vinificação. (Adaptado de Pirra, 2005)

	Fase solúvel	Fase insolúvel
Matérias orgânicas	Ácidos orgânicos, açúcares, álcoois, agentes complexantes, agentes de limpeza, esteres, colas de etiquetas, polifenóis, glicerol, proteínas	Folhas, películas de uva, grainhas, bactérias, leveduras, fungos, engaço, resíduos de colagens, fragmentos de rolhas e etiquetas
Matérias inorgânicas	Ácidos minerais, soda, SO ₂ , sais, agentes de limpeza e desinfecção, componente de clarificação.	Terra, resíduos de colagens, terras de filtração, tártaro, resíduos de óleos e lubrificantes

Da composição das duas fases presentes nos efluentes de vinificação é possível antever a elevada carga poluente que poderá existir neste tipo de águas residuais. Para a caracterização dos efluentes de vinificação, são utilizados diversos parâmetros, sendo os mais usuais, o pH, Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), Sólidos Suspensos Totais e Voláteis (SST e SSV), Azoto Total e Fósforo Total. Poderão ainda ser utilizados parâmetros como a Matéria Oxidável e Testes Biológicos de Toxicidade.

Numa adega, em matéria de efluentes de vinificação, é normal existir uma diferenciação ao longo do ano de produção, sendo este caracterizado por duas épocas, uma alta e uma baixa. Esta diferenciação tem lugar devido à sazonalidade dos efluentes de vinificação e às suas diferentes cargas poluentes. A Tabela 5 resume as características principais destes efluentes correspondentes às duas épocas acima descritas.

Tabela 5 – Valores frequentes de alguns parâmetros de caracterização dos efluentes de vinificação. (Adaptado de Pirra, 2005)

Parâmetro	Época Alta	Época Baixa
pH	4 - 6	5 - 11
CQO (mg/l)	2000 – 20000	500 – 5000
CBO ₅ (mg/l)	4500 – 15000	500 – 2000
CBO ₅ /CQO	0,6 - 0,7	0,5 - 0,6
SST (mg/l)	500 – 15000	100 – 2000
Azoto total (mg/l)	20 - 200	5 - 150
Fósforo total (mg/l)	1 - 30	1 - 15

A época alta, como é possível observar pela tabela anterior corresponde ao período de produção de efluentes cujas cargas poluentes são mais elevadas. Esta, está relacionada com o período de vindima e primeiras trasfegas (Setembro-Novembro). A época baixa representa a produção de efluentes de vinificação no resto do ano, onde as cargas poluentes não são tão significativas como as da época anteriormente descrita.

De realçar nestes efluentes está também o facto de uma parte do CQO ser biologicamente degradado, isto é, cerca de 50% de CQO corresponde a CBO₅, antevendo assim a possibilidade de tratamento biológico deste tipo de efluente.

No que respeita ao tipo de vinho manufacturado é a produção de vinho tinto, que maior carga poluente induz no efluente final. Tal facto foi constatado ao serem analisados os EV provenientes da produção de vinho tinto e vinho branco em separado. (Tabela 6)

Tabela 6 – Características do EV para diferentes tipos de vinho. (Adaptado de Vlyssides *et al*)

Parâmetro	Vinho Branco	Vinho Tinto
pH	6,0	6,2
CQO (mg/l)	3112	3997
CBO ₅ (mg/l)	1740	1970
SST (mg/l)	3900	4100
SSV (mg/l)	3400	3750
Azoto Total (mg/l)	67	71
Fósforo Total (mg/l)	7,0	8,5

3.2. PRODUÇÃO

O nível de poluição deste tipo de efluentes depende não só do tipo de vinho produzido, e das técnicas de produção associadas, como também da gestão do processo de vinificação face à separação das correntes sólidas e líquidas, e nestas últimas, das correntes concentradas e diluídas.

A produção de efluente em adega, tal como referido anteriormente, apresenta um carácter sazonal e de grande variabilidade temporal, factor que torna difícil uma estimativa generalizada para as diferentes unidades de produção. No entanto, a produção específica de efluentes de vinificação, em termos de litro de água por litro de vinho produzido por ano, encontra-se intimamente ligada ao consumo de água por parte da adega. Este, torna-se assim um importante indicador, possibilitando o conhecimento do uso sustentável deste recurso e consequente comparação entre adegas.

Vlyssides *et al.*, segundo um estudo de caracterização de efluentes de vinificação de unidades produtivas na Grécia estabeleceu o seguinte diagrama de produção de efluentes.

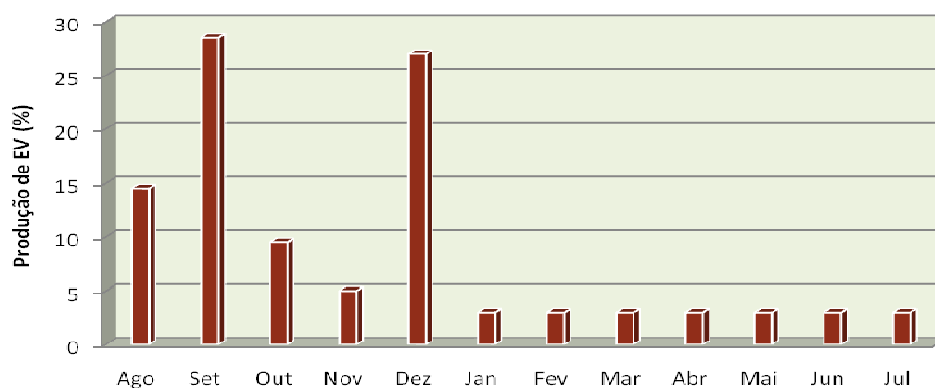


Figura 7 – Distribuição da produção de efluente de vinificação, exemplo grego. (Adaptado de Vlyssides *et al.*, 2005)

A elevada percentagem de efluente de vinificação produzido nos meses de Setembro e Dezembro encontra justificação na lavagem de equipamentos da unidade de produção de vinho. (Vlyssides *et al.*, 2005) Em termos de sazonalidade diária, verifica-se uma grande produção entre as 15 e as 19 horas, sendo bastante reduzidas nos períodos restantes. (Pirra, 2005) Este conhecimento permite antever as flutuações de caudal afluente a uma possível unidade de tratamento, sendo que a gestão desta sazonalidade terá que ser pensada aquando do projecto da unidade.

Numa perspectiva nacional e em relação a adegas portuguesas actualmente em laboração, como é o caso da adega da Quinta do Seixo em Tabuaço (Figura 8), tem sido visível uma constante industrialização e modernização do sector, acompanhando assim a tendência global.



Figura 8 – Fotografia de uma adega portuguesa, Quinta do Seixo.

Os indícios de avanço tecnológico são comprovados pela instalação, no processo produtivo do vinho, de equipamentos de elevada qualidade e automatização. Estes, servem um propósito de

manutenção de qualidade do produto final onde, para tal, são mantidas as condições de higiene laboral através de constante lavagem e desinfecção, o que resulta numa produção adicional de efluente (Figura 9).



Figura 9 – Cubas de fermentação do vinho, fabricadas em inox com controle de temperatura.

Esta produção, consequência de práticas laborais, resulta em efluentes de características diversas, quando analisadas diferentes adegas, sendo que os constituintes de cada efluente apenas poderão ser conhecidos através de medição, amostragem e análise.

No ano de 2004, na adega da Quinta do Seixo, foi observada uma produção de 1500000 litros de vinho, resultantes do processamento de um total de 2400 ton. de uvas. Aliado a esta produção, foi constatado um consumo de água, registado a partir de três contadores existentes na adega, naquele ano, de cerca de 7500 m³, incluindo o utilizado na rega das vinhas. Na Figura 10, apresenta-se a distribuição do consumo de água ao longo do ano, na adega em causa.

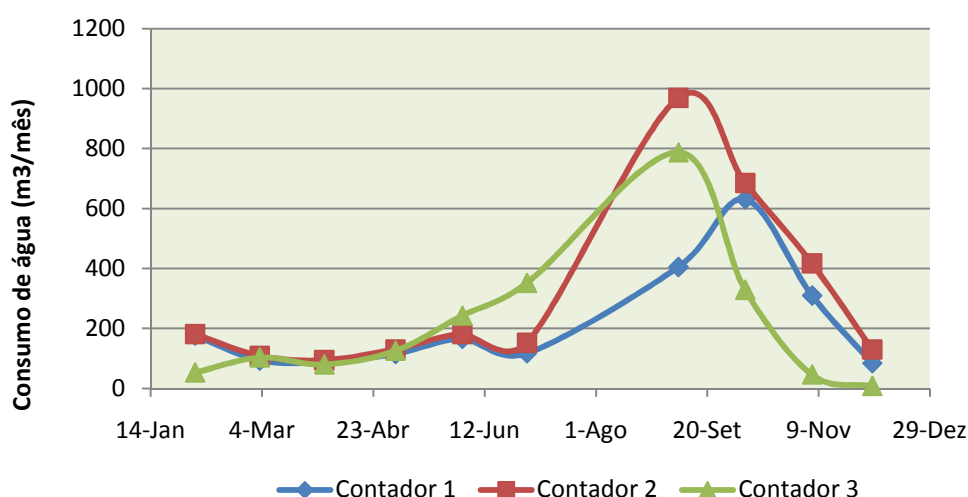


Figura 10 – Distribuição do consumo de água na adega nacional da Quinta do Seixo para o ano 2004. (LES, 2004)

Pela observação da distribuição de consumo de água ao longo do ano, verifica-se que grande parte, cerca de 50%, ocorreu nos meses de Setembro e Outubro, período correspondente à época de vindima. Estes dados são assim coerentes com o consumo observado no estudo das adegas gregas, acima referenciado.

A partir dos dados obtidos na campanha de 2005, pôde estimar-se um consumo específico de água, equiparado à produção de efluente, na fase de vindima, correspondente sensivelmente a $1,6 \text{ m}^3/\text{ton}$ uva processada.

No que respeita à distribuição da produção de EV pelas diferentes fases do processo de vinificação, as fases de filtração e produção de mosto são responsáveis pela maior quantidade de efluente gerado por litro de vinho produzido (Figura 11). Salienta-se que a distribuição na produção de efluente é fortemente influenciada pelo processo de vinificação e pelas práticas de laboração exercidas na adega.

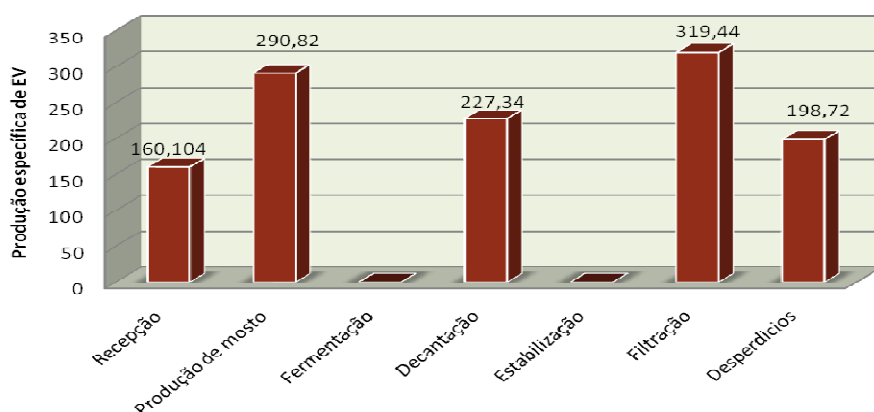


Figura 11 – Distribuição da produção específica de EV pelas diferentes fases do processo produtivo. (Vlyssides *et al.*, 2005)

3.3. TRATAMENTO

O tratamento dos efluentes do processo de vinificação torna-se algo complexo devido às diversas flutuações nas características destes efluentes, como anteriormente referido. Aliado a esse facto é necessário ter em conta questões legais, económicas e ambientais. Assim, a implementação de um sistema de tratamento de águas residuais de vinificação poderá ser realizado recorrendo a diferentes processos de depuração, consoante as necessidades exigidas. Para obter um tratamento completo, correspondente à produção de efluente tratado com qualidade adequada para rejeição no meio receptor, podem distinguir-se três fases distintas como, pré-tratamento, tratamento biológico e tratamento físico-químico.

3.3.1. Pré-tratamento

A etapa de pré-tratamento é destinada à separação e remoção de sólidos com dimensões indesejáveis, como por exemplo, restos de engaço, grainhas, terra, entre outros, permitindo um bom funcionamento dos órgãos de tratamento a jusante, podendo ser realizado por crivagem, gradagem ou tamisagem, do efluente de vinificação. (Figura 12).



Figura 12 – Sistema de separação sólido/líquido da adega da Quinta do Seixo.

A fase seguinte é como processo quase obrigatório para o tratamento deste tipo de efluentes, prende-se por um tanque de equalização, onde o efluente é homogeneizado, sendo limitados os caudais de ponta. Este processo, torna-se um ponto-chave para as instalações de tratamento com um tempo de retenção hidráulico baixo, pois permite uma entrada de caudal de acordo com a capacidade dos tanques de tratamento. Para este processo é necessária uma agitação mínima (Figura 13), de modo a favorecer uma homogeneização e um arejamento prévio. Este arejamento tem como propósito impedir a fermentação dentro do tanque de equalização, mas sabe-se que em muitos casos proporciona também a diminuição de CQO.



Figura 13 – Tanque de equalização da EPTAR da SOGRAPE VINHOS.

Os tanques de equalização podem ser abertos ou fechados, enterrados ou à superfície. Os tanques abertos são menos apelativos esteticamente, estando ainda sujeitos à precipitação existente. Contudo, possuem custo de produção reduzido, especialmente para adegas com área de terreno disponível.

Os tanques fechados, constituem uma vantagem em termos estéticos, onde a integração paisagística é conseguida e propiciam uma menor libertação de odores. Contrariamente aos tanques abertos, possuem um custo de construção mais elevado e uma acessibilidade para inspeção e manutenção mais limitada.

3.3.2. Tratamento Biológico

O tratamento biológico é neste momento um processo muito utilizado, não só para os efluentes de vinificação como também para os esgotos domésticos. Este, consiste na degradação da matéria biodegradável existente nos efluentes, por organismos, na sua grande maioria heterotróficos. Esta depuração poderá ser realizada na presença de oxigénio, isto é, por processos aeróbios, ou na ausência de oxigénio, por processos anaeróbios.

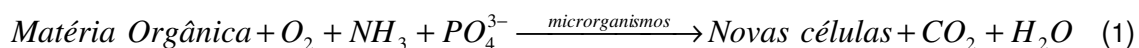
3.3.2.1. Tratamento Biológico Aeróbio

Este processo consiste numa oxidação, isto é, na conversão, da matéria orgânica carbonácea em produtos finais de natureza simples tais como sais, dióxido de carbono e água. Deste processo resulta biomassa excedente, que é produzida aquando da degradação da matéria orgânica.

O crescimento de biomassa e a cinética de degradação tornam-se assim parâmetros importantes na definição dos processos de tratamento e consequente dimensionamento. Do primeiro, depende a rapidez de arranque nos processos biológicos e a produção de lamas, que varia consoante as condições do meio, como a temperatura, pH, oxigénio dissolvido, entre outros. A cinética de degradação permite conhecer as velocidades de depuração da matéria orgânica, influenciando o tempo de retenção hidráulico no tanque de arejamento.

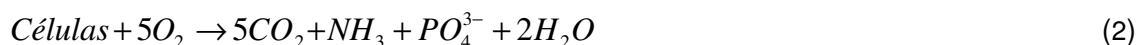
A degradação aeróbia da matéria orgânica é limitada pela forma como esta se encontra disponível para os organismos. No caso dos efluentes de vinificação, apresenta-se na grande maioria na forma solúvel, sendo de boa acessibilidade à biomassa.

Os microrganismos necessitam para a sua reprodução de fontes de energia, carbono para a síntese de novo material celular e elementos inorgânicos como azoto, fósforo, potássio. Este fenómeno pode ser traduzido pela seguinte expressão,



onde, NH_3 e PO_4^{3-} representam os macro-nutrientes necessários para a conversão da matéria orgânica.

Simultaneamente, os microrganismos podem obter energia através do consumo do próprio tecido celular, chamando-se a esta fase, respiração endógena, sendo traduzida por,



O tratamento biológico aeróbio, como muitos outros, é um processo que exige determinadas condições, existindo alguns parâmetros limitativos como por exemplo a temperatura no reator biológico, que deverá encontrar-se na gama dos 20 °C aos 35 °C. (Pirra, 2005) Igualmente, para uma óptima síntese da biomassa, é requerida uma proporção nutricional de CBO/N/P de 100/5/1. (Metcalf & Eddy, 2003)

O oxigénio dissolvido e a actividade bioquímica da biomassa são também factores importantes. O consumo de oxigénio é um indicador do estado da biomassa, podendo este ser acompanhado pela monitorização do oxigénio consumido. Normalmente, numa estação de tratamento, é monitorizada a taxa de consumo de oxigénio (OUR – *Oxygen Uptake Rate*), que descreve a velocidade de consumo de oxigénio utilizado pelos microrganismos, medindo assim a actividade biológica nos reactores. Este parâmetro combinado com a quantidade de biomassa (usualmente expressa como MLVSS – *Mixed Liquor Volatile Suspended Solids*) origina a taxa específica de consumo de oxigénio (SOUR – *Specific Oxygen Uptake Rate*), também conhecida como taxa específica de respiração.

Os efluentes de vinificação, como já referido anteriormente, apresentam um pH baixo, o qual poderá ser demasiado, para a manutenção do equilíbrio tampão das lamas. No entanto, a lavagem de equipamentos, recorrendo a detergentes cuja constituição principal é soda cáustica, origina valores de pH bastante elevados. Em alturas de arranque ou cargas elevadas, deverá ser procedido um ajuste de pH do efluente de forma a evitar a diminuição da gama ideal para um reator biológico, que converge nos valores entre 7 a 8.

Os nutrientes, como explanado na equação (1) são necessários à produção da biomassa, pelo que se o efluente a tratar carece de nutrientes, estes terão que ser adicionados ao reator. Uma vez que os efluentes de vinificação não são abundantes, em nutrientes, relativamente à concentração de carbono, será eventualmente necessária uma adição destes componentes nas estações de tratamento de efluentes de vinho. Produtos químicos industriais, tais como ureia e ácido fosfórico são comuns para a adição de azoto e fósforo, respectivamente.

Tecnologias de tratamento

Os processos biológicos para tratamento de efluente de vinificação, podem ser implementados recorrendo a diferentes tecnologias, sendo o armazenamento arejado um deles. Este método consiste no tratamento dos efluentes, num tanque ou lagoa, funcionando em sistema *batch* e necessitando de fornecimento artificial de oxigénio. É caracterizado pelo elevado tempo de retenção hidráulico, ausência de recirculação de lamas e necessidade de pouca mão-de-obra. Baseando-se no desenvolvimento de microrganismos como leveduras, fungos e protozoários, o armazenamento arejado funciona em ciclos divididos de 3 etapas, arejamento, sedimentação e decantação.

O tratamento biológico pelo processo de lamas activadas (biomassa constituída principalmente por bactérias heterotróficas) apresenta-se como o mais utilizado para águas residuais, sendo que poderá ser posto em prática de diversos modos.

O sistema de lamas activadas convencional, consiste num tanque com arejamento forçado onde a água residual contacta com a biomassa, que por sua vez, consome as substâncias orgânicas da água residual. Após alguma permanência (horas) no tanque de arejamento, o licor misto é transferido para um sedimentador onde é realizada a separação do efluente tratado e da biomassa. Esta última, poderá ser recirculada ou rejeitada (produção de lamas), de modo a manter as condições desejáveis de funcionamento.

Outro modo de proceder ao tratamento por lamas activadas faz-se recorrendo a bacias em série que, ao contrário do método convencional, é composto por vários tanques dispostos em série e interligados, onde o efluente vai sendo depurado à medida que os percorre. Este método, compreende apenas um sedimentador que separa a fase sólida da fase líquida.

Os sistemas bi-etápicos são igualmente utilizados para o tratamento de efluentes de vinificação pois permitem a gestão dos caudais de ponta, aliados a uma carga orgânica bastante elevada. Este sistema consiste em separar duas fases de lamas activadas, sendo a primeira caracterizada por uma carga volúmica elevada, para responder aos caudais de ponta e uma segunda fase, com uma carga menor, dirigida para um tratamento de acabamento.

A título de exemplo, nos Estados Unidos da América, existem adegas no qual o tratamento biológico pelo processo de lamas activadas é efectuado recorrendo a membranas de ultrafiltração para a separação dos sólidos, incluindo lamas biológicas. Este método, permite assim dispensar a etapa de decantação e recirculação, garantindo uma qualidade elevada do efluente tratado. Tal poderá ser vantajoso, para um processo de depuração de efluentes com elevada flutuação sazonal, apresentando contudo, custos de instalação e operação bastante elevados.

Existem ainda os reactores de biofilme, nos quais a biomassa se encontra fixa a suportes inertes, podendo movimentar-se livremente no reactor, o qual se designa MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*, ou não, os quais se designam por FBBR – *Fixed Bed Biofilm Reactor*, RBC - *Rotating Biological Contactor* (Coetzee *et. al*, 2004) ou leito percolador.

O processo de lamas activadas, designado por SBR – *Sequencing Batch Reactor* é uma tecnologia alternativa, que pela sua importância para o presente projecto irá ser discutido de forma mais extensiva.

SBR - Sequencing Batch Reactor

O sistema de tratamento SBR caracteriza-se pelo tratamento de águas residuais com recurso a um sistema descontínuo de lamas activadas em suspensão. Este sistema, possui a particularidade de ser exequível no mesmo espaço físico, recorrendo a ciclos de alimentação descontínuos, onde o arejamento, sedimentação e decantação acontece no mesmo tanque. Os ciclos associados aos SBR obedecem a uma sequência de fases comuns à maioria dos sistemas de tratamento, contemplando comumente um total de cinco etapas, o enchimento, a reacção com arejamento, sedimentação, decantação e por último uma fase de paragem (Figura 14).

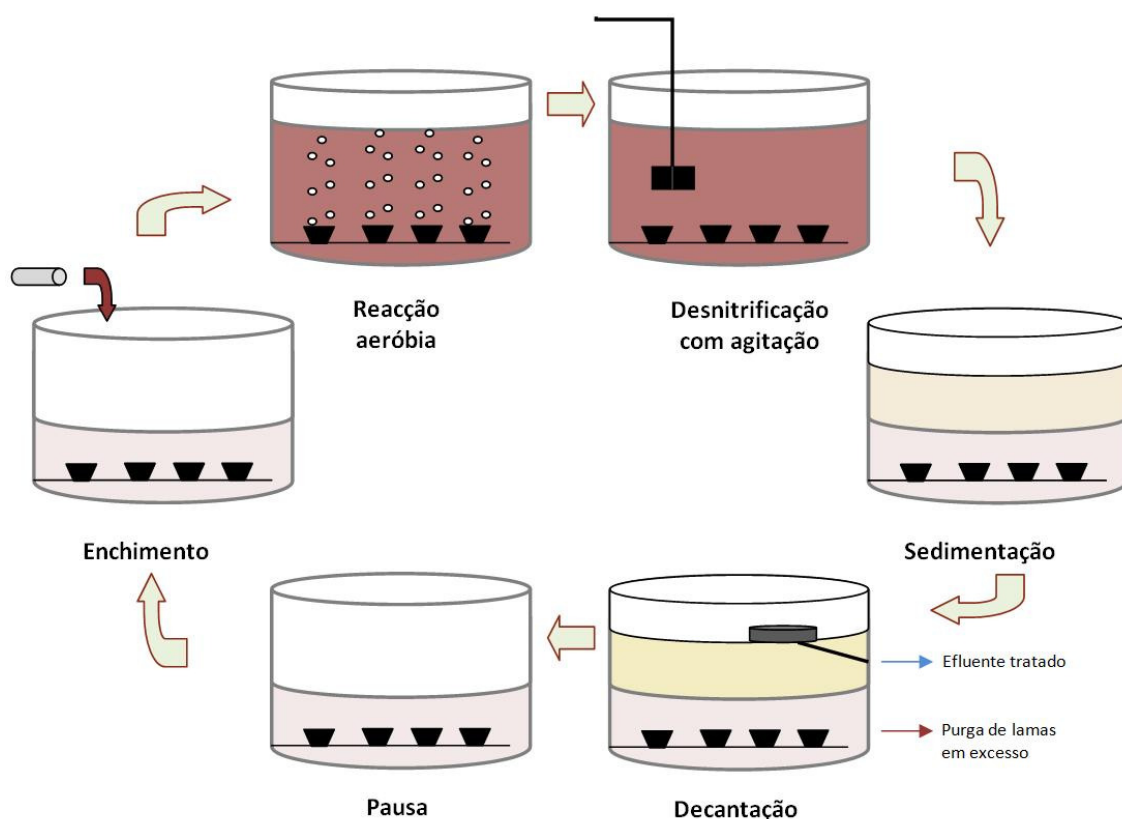


Figura 14 – Esquema resumido da tecnologia SBR no tratamento de efluentes.

A fase de enchimento consiste, como o nome indica, na alimentação ao reactor do efluente a tratar. Este é colocado, conjugando a carga a tratar com o tempo de arejamento e teor médio de lamas presentes no reactor biológico. A fase de reacção é procedida de acordo com os objectivos de qualidade pretendidos, ocorrendo no período de tempo necessário para os atingir. A fase de desnitrificação apresenta-se como opcional, podendo não ser de implementação ideal, visto que ao efluente nitrificado poderá faltar a fonte de carbono. Esta deverá ser provida de agitação lenta, de modo a não provocar arejamento, induzindo assim a uma remoção de nitrato por desnitrificação. Alternativamente, esta etapa poderá ser introduzida aquando do enchimento do reactor, recorrendo a agitação sem indução de arejamento. As fases que se seguem, a sedimentação e decantação, são realizadas após término de arejamento, ou após a fase de desnitrificação, caso exista, nas quais os sólidos sedimentam e o sobrenadante é retirado até um nível de segurança, que não interfira com as lamas sedimentadas no fundo do reactor. Finalmente, a fase de pausa, opcional, existe para sistemas que utilizam mais do que um tanque, sendo uma fase de segurança para a ETAR, onde ocorre um compasso de espera, no caso do tanque que se encontra na fase de enchimento não ter completado a sua etapa.

O processo SBR poderá ser usado em contínuo, nos casos em que um só tanque não é suficiente para tratar o caudal afluente. Nesses casos é dimensionado um segundo tanque, ou mais, dependendo do caudal, o qual funciona paralelamente ao primeiro, sendo que realiza etapas diferentes, ou seja, enquanto um dos tanques se encontra na fase de enchimento o outro estará numa etapa à frente. Esta tecnologia, funcionando de modo contínuo e exigindo um controlo de

caudal afluyente muito rigoroso, é mais adequada para instalações que possuam tanques de equalização.

A instalação de SBR, unidade autónoma, é ideal para adegas de pequenas dimensões, onde a possibilidade de expansão poderá ser acompanhada pela construção de tanques adjacentes, ampliando a unidade de tratamento. A reduzida necessidade de mão-de-obra, os elevados rendimentos, a boa qualidade depurativa e a forte resistência ao *bulking* filamentoso apresentam-se como algumas das vantagens associadas a este tipo de sistema.

3.3.2.2. Tratamento Biológico Anaeróbio

Este tipo de tratamento, como o nome indica, realiza-se com privação de oxigénio, sendo a matéria orgânica degradada por microrganismos anaeróbios. Este processo encontra-se dividido em três fases distintas, a hidrólise, a fermentação (dividida em acidogénese e acetogénese) e a metanogénese.

Na primeira etapa, isto é, na hidrólise, o material particulado é convertido em compostos solúveis simples, que são utilizados pelas bactérias da fase seguinte.

A fermentação utiliza então a matéria solúvel resultante da hidrólise, para a converter principalmente em ácidos orgânicos, nomeadamente, ácido acético e ácido valérico, hidrogénio e CO_2 . Estes compostos irão ser utilizados posteriormente pelas bactérias metanogénicas, que os irão converter em metano e CO_2 , mais conhecido por biogás.

A Figura 15 ilustra as diferentes fases do processo anaeróbio de tratamento acima discutidas.

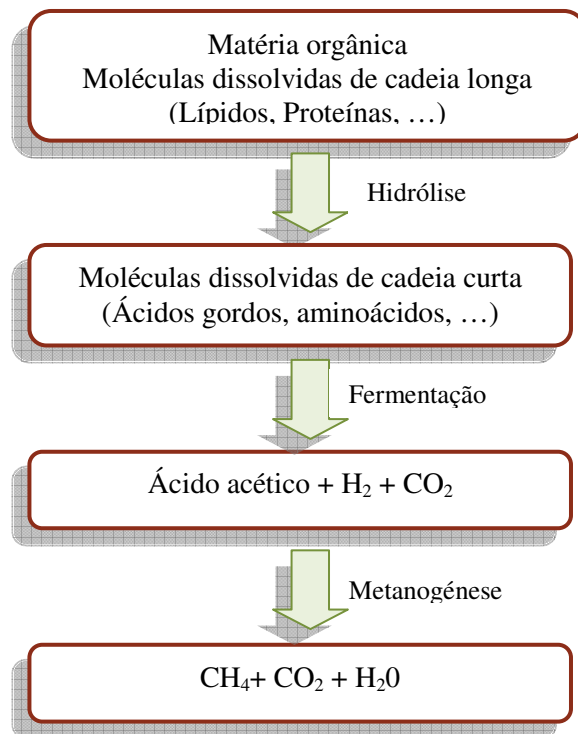


Figura 15 – Esquema simplificado do processo de tratamento biológico anaeróbio. (Adaptado de Pirra, 2005 e Metcalf & Eddy, 2003)

Este processo efectua-se normalmente a temperaturas mesófilas, necessitando de aquecimento artificial que mantenha o reactor biológico na gama dos 30-35°C, podendo no entanto funcionar a gamas mais baixas ou mais elevadas, originando, no entanto, maiores dificuldades de operação. (Cheng, 2007)

O pH, assim como para os processos aeróbios, deverá apresentar-se perto da neutralidade, sendo de evitar caudais de ponta ou elevadas cargas orgânicas.

Dentro dos processos anaeróbios existem diversas tecnologias que permitem a depuração dos efluentes. Em termos de biomassa em suspensão, destacam-se o ASBR - *Anaerobic Sequential Batch Reactor*, que se caracteriza por ser um sistema idêntico ao SBR, onde o efluente é adicionado ao digestor anaeróbio e no fim de cada tratamento, isto é, após a produção de biogás, é terminada a fase de agitação e inicia-se uma fase de sedimentação, sendo posteriormente retirado o sobrenadante. A bacia de metanização, vulgarmente designada por lagunagem anaeróbia, caracteriza-se por ser um processo simples e de baixo investimento no tratamento de efluentes e consiste num leito de lamas anaeróbio onde os microrganismos sedimentam na própria lagoa.

Em termos de tecnologia recorrente a biofilme, são exemplo o UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, o AFR - *Anaerobic Filter Reactor* ou filtro anaeróbio, AFBBR - *Anaerobic Fluidized Bed Biofilm Reactor* e o AHF - *Anaerobic Hibrid Filter*.

O processo anaeróbio possui vantagens sobre os tratamentos aeróbios, no que diz respeito à quantidade de lamas produzidas, que se torna bastante menor e na possibilidade de aproveitamento de biogás para produção de energia eléctrica, proporcionando um possível autosustento da ETAR. Contudo, no que respeita aos efluentes de vinificação, dificilmente, através de tratamentos anaeróbios é possível atingir níveis de tratamento para descarga final, apresentando-se este método normalmente como um pré-tratamento.

3.3.2.3. Sistemas Naturais

O tratamento biológico poderá ainda ser adaptado para sistemas naturais, sendo procedido, por exemplo, recorrendo a uma aplicação directa no solo. Esta prática é utilizada principalmente pelos pequenos e médios viticultores e consiste na aplicação directa ou incorporada dos efluentes de vinho no solo. Esta técnica baseia-se na força de depuração do complexo solo-microrganismos-plantas, sendo que cada um dos elementos, apresenta um papel distinto. O solo, devido às suas capacidades filtrantes, retém os sólidos existentes nos efluentes. Os microrganismos presentes no solo são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, convertendo-a em húmus e compostos minerais e finalmente as plantas consomem o excesso de fertilizante no solo.

O leito de macrófitas emergente apresenta-se como outra solução de tratamento biológico de efluentes de vinificação. Esta prática consiste na utilização de uma área considerável de terreno, pretendendo-se simular um pântano natural onde, plantas são utilizadas para o desenvolvimento de sistemas ecológicos, que permitem uma depuração contínua da matéria orgânica adicionada ao sistema. Os mecanismos de purificação nos quais se baseia este tipo de tratamento prendem-

se com a sedimentação dos sólidos, transformação e precipitação química, desintegração da matéria orgânica por acção bacteriológica, assimilação pelas plantas e ainda adsorção e permuta iónica. Apesar dos baixos custos de manutenção e das vantagens estéticas que um leito de macrófitas apresenta, este sistema exige uma capacidade territorial de implementação elevada, sendo ideal para baixas cargas orgânicas.

Os sistemas de tratamento natural tornam-se atractivos para efluentes de vinificação, uma vez que são adequados para efluentes com uma dada flutuação sazonal e possuem um custo de exploração relativamente baixo. No entanto, dado à vasta área de terreno necessária à sua implementação, são mais comuns em países como Austrália, África do Sul e EUA.

3.3.3. Tratamento Físico-Químico

O tratamento físico-químico pode surgir no tratamento de efluentes, como pré-tratamento ou como tratamento de finalização, após o tratamento biológico.

Este tipo de tratamento baseia-se em processos físicos e reacções químicas que promovem a depuração do efluente, no entanto, possuem a grande desvantagem de poder acrescentar ao efluente tratado compostos que inicialmente não existiam, como seja o caso dos exemplos de coagulação-floculação, oxidação catalítica ou evaporação.

O processo de coagulação-floculação, que consiste na formação de flocos e posterior sedimentação, tem como principal objectivo a remoção dos sólidos em suspensão (de 33 a 98% de remoção) (Pirra, 2005), no entanto, poderá adicionar concentrações indesejadas de coagulantes/floculantes, como hidróxido de cálcio, cloreto de ferro, sulfato de alumínio, entre outros e ainda apresentar uma produção elevada de lamas.

A oxidação avançada apresenta-se como outra alternativa ao tratamento de efluentes de vinificação, consistindo na oxidação da matéria orgânica facilitando a sua remoção. Como compostos oxidantes são normalmente utilizados, o peróxido de hidrogénio, reagente de Fenton, ozono, radiação UV, entre outros. Este processo, apesar de ser uma alternativa, afigura-se como uma técnica economicamente difícil de rentabilizar.

O processo de evaporação baseia-se na evaporação por acção do vento e do sol em lagoas pouco profundas, diminuindo o volume do efluente e produzindo um resíduo pastoso com alta concentração de poluente como produto final. Esta técnica, por vezes, poderá originar maus odores, apresentando-se como uma contrapartida ao baixo custo de implementação e exploração.

De modo geral, os processos de tratamento físico-químico, encontram-se mal adaptados aos efluentes de vinificação, pois estes, apenas removem uma pequena percentagem de carga orgânica, apresentando-se menos eficazes que os tratamentos biológicos, sendo então utilizados como tratamento complementar, anteriormente ou posteriormente ao tratamento por acção microbiológica.

3.3.4. Tratamento Conjunto

A gestão dos efluentes de vinificação, tal como referido anteriormente, pressupõe um conhecimento das cargas poluentes e dos factores que caracterizam este tipo de efluentes, como por exemplo a sazonalidade e a disponibilidade de nutrientes. Uma medida de gestão adoptada por algumas unidades de produção, prende-se com o tratamento conjunto de efluentes de vinificação com as águas residuais domésticas. Tal é conseguido, ligando a unidade de produção a um colector municipal que encaminha os efluentes, para a ETAR do município, apresentando vantagens financeiras para a entidade gestora da ETAR e também funcionando como controlo de poluição industrial.

Nos casos em que exista uma ETAR nas proximidades de uma adega ou centro de produção, poderá ser de grande utilidade o encaminhamento dos efluentes produzidos para o colector municipal, desde que, como descrito na Directiva 91/271/CEE de 21 de Maio atrás referenciada, não prejudique o bom funcionamento da instalação de tratamento. Assim, devido às altas cargas poluentes e também ao facto da produção de efluentes ser de algum modo sazonal, deverá ser implementado pela unidade produtora, um sistema de pré-tratamento e controlo de caudal de descarga, a montante do colector municipal

Esta abordagem conjunta requer, por parte das entidades gestoras tanto das adegas ou centros de produção como das ETAR municipais a elaboração de um contrato onde estejam presentes as condições de aceitação do efluente industrial na linha de tratamento da ETAR, estando presentes as características e caudais de descarga permitidos nos colectores municipais.

Segundo um trabalho levado a cabo por *Bruculeri et al.* (2004), que estudou os efeitos da descarga de efluente de vinificação ao longo de um ano numa ETAR municipal, foram analisados dois períodos distintos, um na época de vindima (Setembro a Dezembro) e outro que representaria o resto do ano. Analisados esses períodos, constatou-se que as concentrações de CQO sofriam alterações significativas, sendo que o CQO que afluía à ETAR no período da vindima obteve uma média de 5480 mg/l e no período restante, atingiu cerca de metade, com uma concentração de 2515 mg/l. Apesar desta grande diferença, o bom rendimento da estação de tratamento não sofreu alterações, tendo sido observadas percentagens de remoção de cerca de 90% para os dois períodos. Neste estudo foi também presenciado que, tanto as águas residuais domésticas como os efluentes de vinificação, induzem a mesma taxa de crescimento de biomassa, de 0,2 kg MLVSS/ kg CQO_{removido}, sendo que, no entanto, o SOUR na altura de vindima atingiu valores muito superiores aos registados no outro período, facto devido à presença de substrato facilmente biodegradável.

Esta solução torna-se assim aliciante do ponto de vista de tratamento e económico, aliviando assim as adegas ou centros de produção de um avultado investimento na implementação de uma ETAR para o tratamento dos efluentes produzidos. De realçar que poderá ser necessário, para o tratamento conjunto, obras de adaptação na ETAR municipal a fim de obter um maior rendimento no tratamento. Este custo deverá ser financiado pelas adegas e não pelos municípios, visto ser do benefício da unidade produtiva de efluentes, a alteração das condições iniciais da ETAR.

4

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O conhecimento dos efluentes produzidos de uma adega ou centro de produção, tanto a nível de caudais como cargas poluentes, revela-se um elemento-chave, quando são requeridas medidas de gestão que dêem resposta às exigências legisladas. A caracterização de um efluente de vinificação torna-se assim uma prioridade, num projecto que visa a gestão e tratamento deste tipo de água residual industrial.

Tendo em consideração a origem do efluente de vinificação em estudo e com base nos conhecimentos adquiridos anteriormente, foi possível constatar a necessidade de estudos que visassem, o tratamento conjunto de efluentes de vinificação e efluentes domésticos, visto esta ser uma prática corrente por parte das adegas e centros de produção, quando nas suas proximidades existe uma ETAR municipal.

Com vista à avaliação da eficácia do tratamento biológico aeróbio conjunto destes dois tipos de efluentes, foram efectuados à escala laboratorial, ensaios que permitiram alcançar conclusões sobre a tratabilidade deste tipo de efluente misto.

O trabalho experimental desenvolvido no presente projecto de investigação inclui: uma caracterização do efluente real de vinificação originado por um centro de produção e posterior fraccionamento do seu conteúdo orgânico (CQO); ensaios de tratabilidade do efluente com esgoto doméstico em reactores de lamas activadas, operando em *batch*; ensaios em reactores de lamas activadas tipo SBR; análise dos parâmetros cinéticos e ainda, ensaios de tratamento físico-químico de aperfeiçoamento.

As amostras de efluente e lamas utilizadas foram recolhidas conforme as necessidades, em diferentes dias da semana. Tanto as amostras de efluente doméstico como de lamas, foram recolhidas numa ETAR municipal do concelho da Maia.

A amostra de lamas foi recolhida no sistema de recirculação de lamas da ETAR, enquanto que, o efluente doméstico utilizado nos ensaios de tratabilidade conjunta, teve origem no decantador primário. Para os ensaios em que foi utilizado efluente doméstico como factor de diluição, foram recolhidas amostras provenientes do decantador secundário.

Em relação ao efluente de vinificação, foram recolhidas amostras no centro de produção de vinhos da SOGRAPE VINHOS, situado no concelho de Vila Nova de Gaia, freguesia de

Avintes. Este centro, possui uma estação de pré-tratamento águas residuais (EPTAR), recebendo todas as águas residuais originadas na instalação, ou seja, efluente industrial e doméstico, sendo que este último apresenta quantidades pouco significativas quando relacionado com o primeiro. A EPTAR consiste numa etapa de gradagem fina, seguida de equalização, provida de mistura para uma correcta homogeneização e também de uma estrutura de biofilme para um primeiro tratamento biológico. Esta pequena estação de pré-tratamento, dimensionada para um caudal médio de 200 m³/d, contempla igualmente um sistema com ajuste automático de pH, permitindo a elevação deste, a níveis menos ácidos. Posteriormente, o efluente é encaminhado para uma ETAR municipal, com caudal instantâneo constante, onde é tratado conjuntamente com as águas residuais urbanas que para aquela estação convergem.

Em termos de análises laboratoriais e com o intuito de conhecer as características das lamas e dos efluentes a tratar, foram realizadas análises a alguns parâmetros considerados mais importantes neste tipo de tratamento. De acordo com os métodos descritos na referência, “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th-Edition*”, foram analisados os parâmetros de CQO, SST, SSV, Azoto Total de *Kjeldahl* e Fósforo Total e pH.

Todos os ensaios e respectivas análises, foram realizados no Laboratório de Engenharia Sanitária da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE VINIFICAÇÃO

4.1.1. Metodologia

A caracterização do efluente de vinificação abrangeu várias frentes de acção. Ao longo do projecto, foi possível a recolha de amostras de efluente de vinificação a diferentes alturas da semana, o que permitiu obter bons exemplares da dispersão semanal da carga poluente presente no efluente. Com o intuito de estudar qualitativamente o efluente, foram realizadas análises a alguns parâmetros considerados no tratamento dos efluentes de vinificação.

A fim de decompor o CQO nas suas diferentes fracções, foi procedido um método experimental, em *batch*, que proporcionou resultados satisfatórios. Este, consistiu na utilização de um reator biológico, com uma conhecida carga orgânica, onde foram monitorizados o CQO da mistura e CQO solúvel. Este método baseou-se no procedimento exposto pelo Departamento de Recursos Naturais do estado de *Wisconsin*, EUA (2006) e utilizou o conceito de *Mullis* e *Schroeder* acerca do *Total biological Oxygen Demand* (TbOD) para o conhecimento da fracção biodegradável de CQO². Foi então montada uma instalação que contemplou, um recipiente cilíndrico com capacidade de 8 litros provido de arejamento, como ilustra a Figura 16. A par deste ensaio, foi também monitorizada a evolução de MLSS e OUR, dados que foram úteis numa fase posterior do projecto.

² O procedimento original do ensaio utilizado para a decomposição do CQO nas suas diferentes pode ser consultado no Anexo B.



1 – Bomba de arejamento Maxima 2000 cc/min

2 – Recipiente cilíndrico 8 litros

Figura 16 – Instalação utilizada para a decomposição do CQO nas suas diferentes fracções.

4.1.2. Análise quantitativa e qualitativa

O centro de produção em estudo caracteriza-se por uma actividade anual contínua, pelo que apresenta uma produção de efluentes significativa ao longo de todo o ano. De acordo com a factura de água fornecida pelo centro de produção, apresenta-se na Figura 17, a distribuição do consumo de água para o período 2002/2003, sendo esta, uma distribuição em tudo relacionada com a produção de efluentes, uma vez que são dois indicadores que se inter-relacionam.

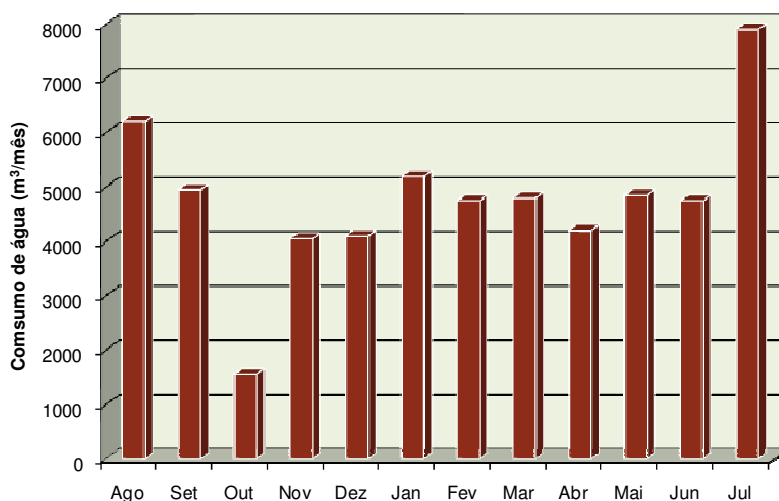


Figura 17 – Consumo de água no centro de produção de vinho para 2002/2003.

Como não possui a fase de cultura de vinha, o caudal de efluente produzido não está sujeito a grandes flutuações, não contemplando uma sazonalidade tão elevada como o caso de uma adega. Existem porém, flutuações de carga poluente ao longo da semana, que encontram justificações na lavagem de equipamentos, pavimentos, entre outros.

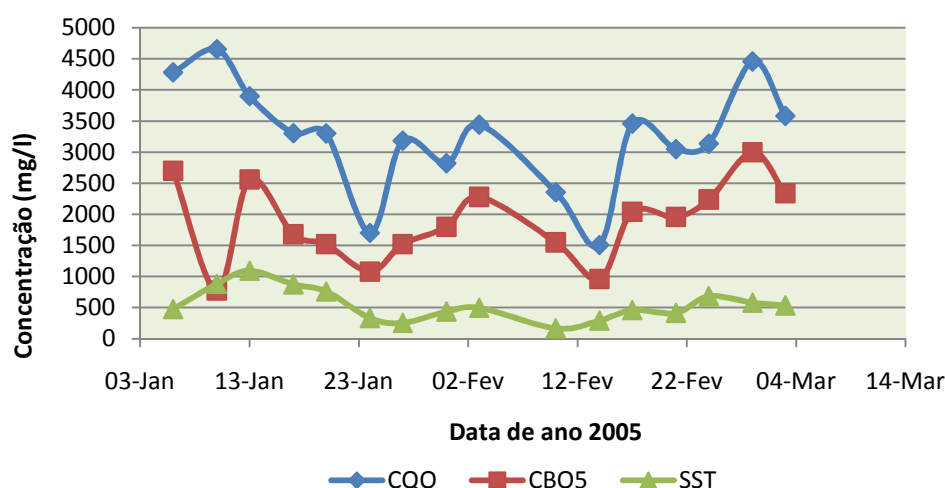
Numa base qualitativa, foi possível ter acesso a dados provenientes de uma campanha de caracterização do efluente, no ano de 2005, preconizada pelo LES, tendo sido observadas as características indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características associadas ao efluente de vinificação na campanha de 2005. (LES, 2005)

Parâmetro	pH	SST (mg/l)	CQO total (mg/l)	CBO (mg/l)	NTK (mg/l)	PT (mg/l)	CBO/CQO
Máximo	7,80	1092	4656	3000	71	6	0,71
Mínimo	4,60	166	1508	960	27	3	0,46
Média	7,22	545	3259	1949	50	4	0,62

Estes dados permitiram um conhecimento prévio do comportamento deste tipo de efluente, para posteriormente ser realizada uma comparação dos dados obtidos em 2005, com os dados obtidos neste projecto.

Em termos gráficos, foi observado, ainda na campanha de 2005, o comportamento de CQO, CBO e SST nas diferentes amostras recolhidas, o qual se apresenta ilustrado na Figura 18.

**Figura 18 – Dados de CQO, CBO₅ e SST obtidos na campanha de caracterização do efluente em 2005. (LES, 2005)**

Como é possível constatar, a carga poluente deste tipo de efluentes varia ao longo do ano, não possuindo uma componente constante. Os valores obtidos de CQO para a campanha de 2005, variaram numa gama de 1508 – 4656 mg/l, sendo que a média se manteve nos 3259 mg/l. A fracção biodegradável da CQO deste tipo de efluente manteve uma relação média de 0,62.

Relacionando a CQO e CBO (60% de CQO) com a fracção de nutrientes encontrada nesta campanha, pôde constatar-se uma relação CQO/N/P de 100/1,54/0,13 ou CBO/N/P de 100/2,57/0,21, evidenciando a fraca contribuição de nutrientes deste tipo de efluente.

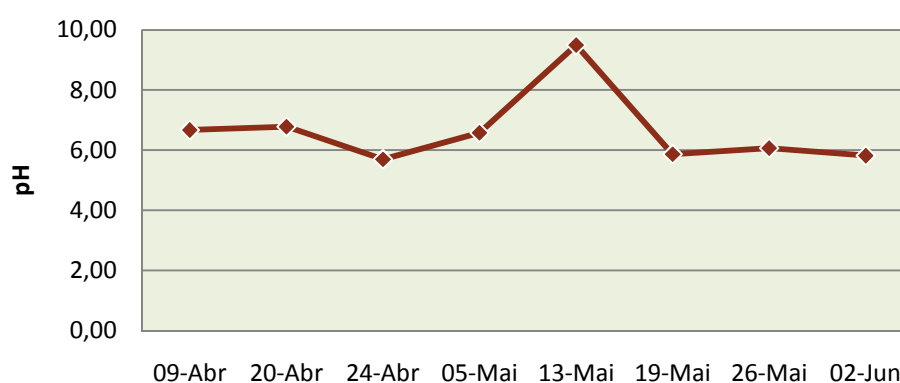
Já na fase de ensaio laboratorial do presente projecto, foi possível recolher 8 amostras de efluente de vinificação originados pelo centro de produção, pelo que foi permissível, tal como realizado para a campanha de 2005, a elaboração de um quadro, com as características inerentes ao efluente, que exprime as flutuações observadas ao longo do tempo de amostragem (Tabela 8).

Tabela 8 – Características associadas ao efluente de vinificação.

Parâmetro	pH	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	CQO total (mg/l)	CQO solúvel (mg/l)	NTK (mg/l)	PT (mg/l)
Máximo	9,49	1848	1333	8110	2163	111	22
Mínimo	5,70	310	435	1969	1857	6	1
Média	6,62	1035	769	4047	2010	65	16

No que respeita aos valores de pH, pode concluir-se que, apesar da acidez que caracteriza os efluentes de vinificação, devido ao ajuste de pH existente na EPTAR do centro de produção e também à lavagem das instalações com soda cáustica, as amostras recolhidas apresentaram em média um pH acima da normalidade, não havendo grandes variações entre amostras, como ilustra a Figura 19.

Este parâmetro não sofreu grandes modificações, quando comparado com os dados de 2005, visto que depende de um ajuste artificial, não sendo esperadas grandes variações ao longo dos anos.

**Figura 19 – Distribuição dos valores de pH ao longo do período de amostragem.**

Analisando o efluente de vinificação em termos de sólidos suspensos, é de realçar a crescente concentração ao longo do período de amostragem, tendo sido atingido um pico no dia 19-Mai, de 1843 mg/l. Este valor, poderá ser explicado pela elevada viscosidade apresentada pela amostra em questão, o que poderá dever-se à possível descarga para os colectores do centro de produção, de terras de filtração, isto é, de terras de diatomáceas (Filtro de *Kieselguhr*). Outra possível explicação reside no crescimento de biomassa no tanque de equalização. A Figura 20 ilustra a variação deste parâmetro ao longo das amostras retiradas. Em termos de SSV, os valores obtidos carecem de alguma preocupação, visto que o equipamento existente não permitiu a recolha de dados com a fiabilidade pretendida. Assim, analisando os dados obtidos, observou-se que cerca de 80% dos SST apresentavam-se como voláteis, com um desvio padrão associado de 9,1 e um coeficiente de variação de cerca de 12%.

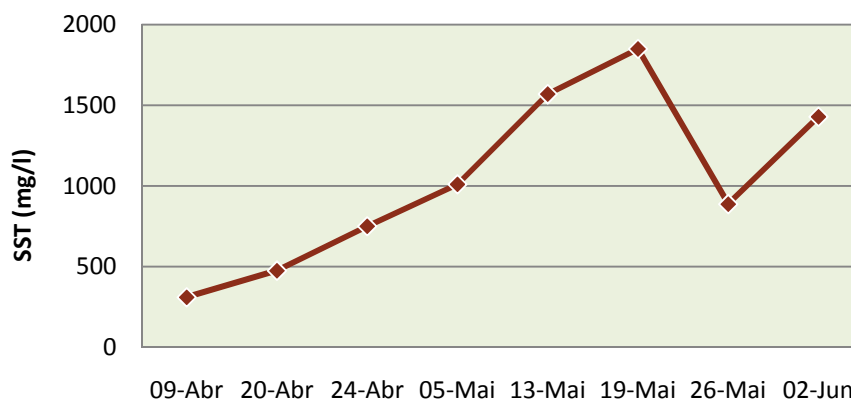


Figura 20 - Distribuição dos valores de SST ao longo do período de amostragem.

Quando comparados os dados obtidos para o projecto e aqueles obtidos na campanha de 2005, é possível verificar um aumento da média de SST existente no efluente de vinificação, podendo este estar associado à representatividade da amostra.

Em termos de nutrientes, o efluente em estudo apresentou valores convergentes para o fósforo e divergentes para o azoto. O primeiro, apresentou valores na gama dos 1,22 – 21 mg/l, não possuindo grandes flutuações ao longo do período de amostragem. O mesmo não aconteceu com o NTK, que ao longo das amostras se apresentou com grandes flutuações de concentração, como é possível observar pela Figura 21.

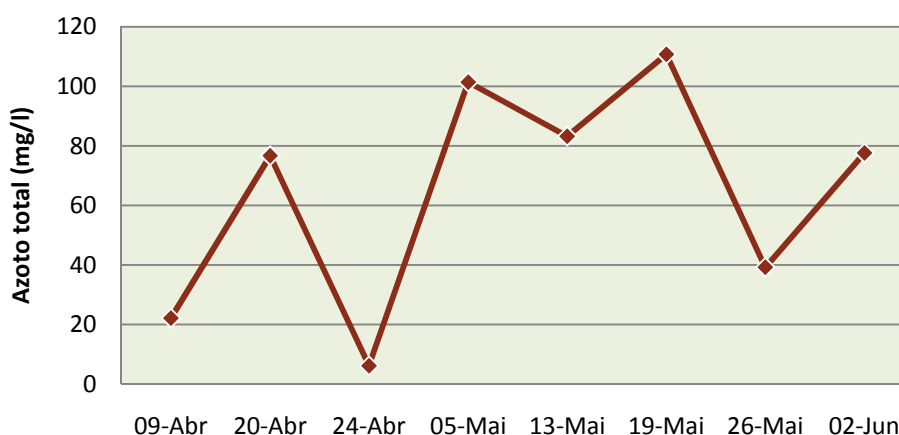


Figura 21- Distribuição dos valores de NTK ao longo do período de amostragem.

As análises realizadas ao CQO contido no efluente, originaram uma distribuição de valores distintos na gama dos 1969 – 8110 mg/l, tendo sido alcançada uma média de 4047 mg/l, valor este concordante com o encontrado na bibliografia.

A distribuição de valores ao longo do período de amostragem, pode ser consultada na Figura 22, onde é possível observar a flutuação deste parâmetro, consoante os dias de amostragem. A concentração de CQO no efluente de vinificação, depende da hora e dia de recolha, tendo atingindo valores máximos no dia 24-Abr, dia em que, provavelmente se procedeu à lavagem das cubas no centro de produção.

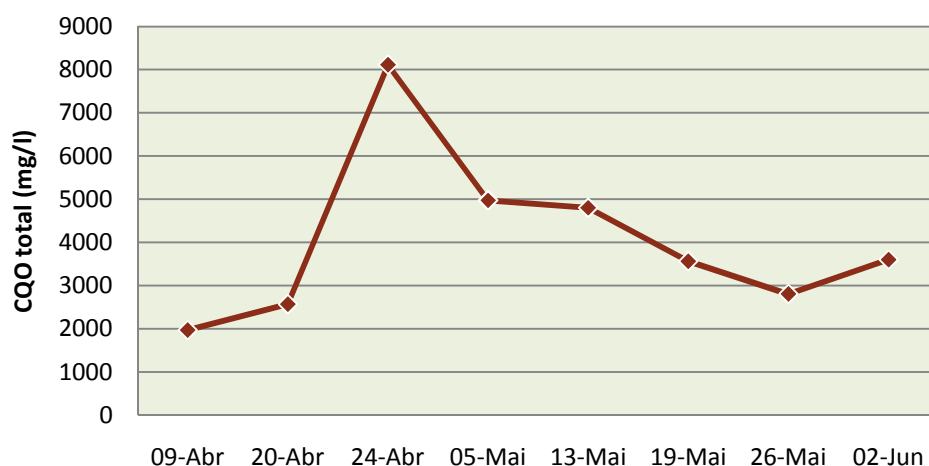


Figura 22 - Distribuição dos valores de CQO total ao longo do período de amostragem.

Em termos de CQO solúvel, foi possível constatar que, do CQO total presente no efluente, cerca de 63% pertencia a uma componente solúvel, tendo variado na gama dos 1857 – 2163 mg/l.

Ao relacionar o CQO e CBO com os nutrientes analisados, pode constatar-se uma relação CQO/N/P de 100/1,60/0,39 ou em termos de CBO/N/P de 100/2,66/0,65 (com relação CBO/CQO de 0,60), evidenciando a carência em nutrientes deste tipo de efluentes, como já tinha sido observado aquando da campanha de 2005.

4.1.3. Decomposição das fracções de CQO

Uma das prioridades no dimensionamento de um sistema de tratamento, prende-se pelo conhecimento do efluente que se pretende tratar. Assim e para conhecer as potencialidades que um efluente possui em termos de tratamento, realizam-se ensaios para decompor as diferentes fracções da matéria orgânica disponível para oxidação química, isto é, do CQO. Segundo *Ekama et al.* (1984) as fracções nas quais se subdivide este parâmetro são as apresentadas na Figura 23.

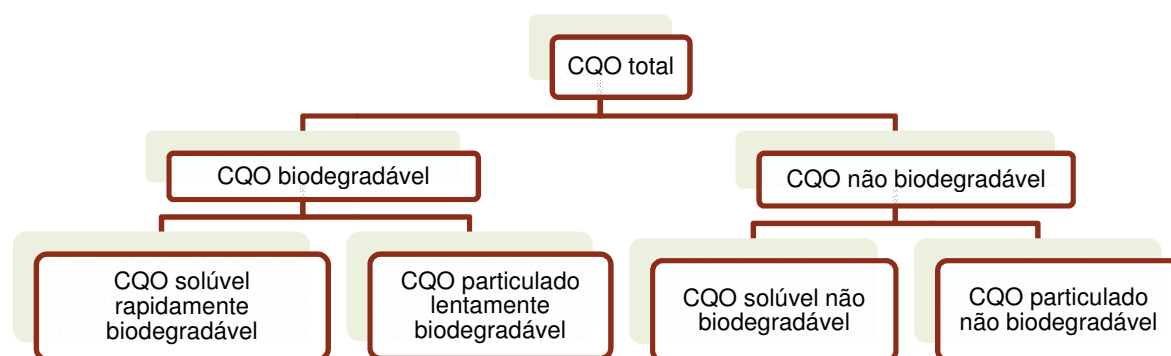


Figura 23 – Diferentes fracções de CQO de um efluente doméstico bruto. (Adaptado de *Wisconsin-Department of Natural Resources*, 2006)

Com base nesta subdivisão, foi realizada a caracterização do CQO presente no efluente de vinificação em estudo, tendo sido realizados dois ensaios distintos.

Ensaio 1

Numa primeira fase utilizou-se uma amostra de efluente bruto, recolhida no centro de produção, tendo sido monitorizados ao longo do processo de arejamento, o CQO total e solúvel. Foi utilizado um volume total de 6,5 l, composto por 3 l de efluente de vinificação, 2 l de efluente doméstico tratado (como agente de diluição) e 1,5 l de licor misto. A duração do ensaio foi de 24 horas, a uma temperatura $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após a análise aos parâmetros acima referenciados, foi possível calcular as diferentes fracções existentes no CQO do efluente de vinificação em estudo, as quais se apresentam, como percentagem, na Figura 24.

Esta divisão permitiu obter resultados concordantes com a bibliografia acima discutida, sendo de destacar o facto de que cerca de 55% da matéria orgânica existente no efluente de vinificação ser biodegradável, o que possibilita o tratamento biológico deste tipo de efluentes. Desta matéria biodegradável, cerca de 99,4% é rapidamente biodegradável, isto é, encontra-se directamente disponível aos microrganismos, sendo que os restantes 0,6% são de biodegradabilidade lenta, necessitando de uma decomposição prévia, para um melhor acesso por parte dos microrganismos.

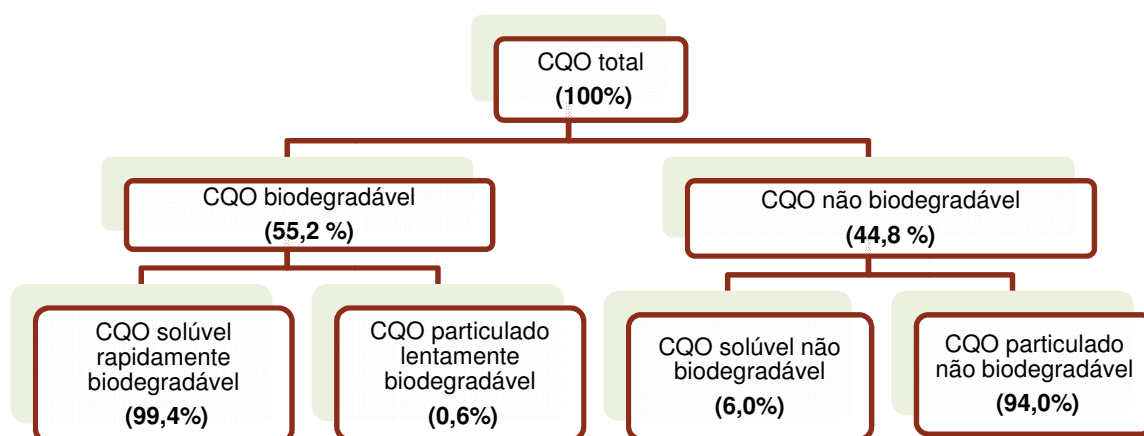


Figura 24 – Resultados obtidos pelo Ensaio 1 na decomposição das diferentes fracções de CQO.

Em relação à matéria orgânica não biodegradável, constitui cerca de 45% do total, encontrando-se na sua grande maioria na forma particulada.

Ensaio 2

Este ensaio teve como propósito não só a confirmação dos valores obtidos anteriormente como também, conhecer o efeito de uma possível sedimentação do efluente, em antecedência ao tratamento biológico. Assim, foi realizado um ensaio com o efluente, após uma sedimentação das partículas sólidas existentes na amostra, cuja decantabilidade se mostrou de elevada facilidade.

O ensaio foi procedido de igual modo ao anterior, tendo sido utilizados os mesmos volumes de amostras. Os resultados obtidos encontram-se explanados na figura seguinte.

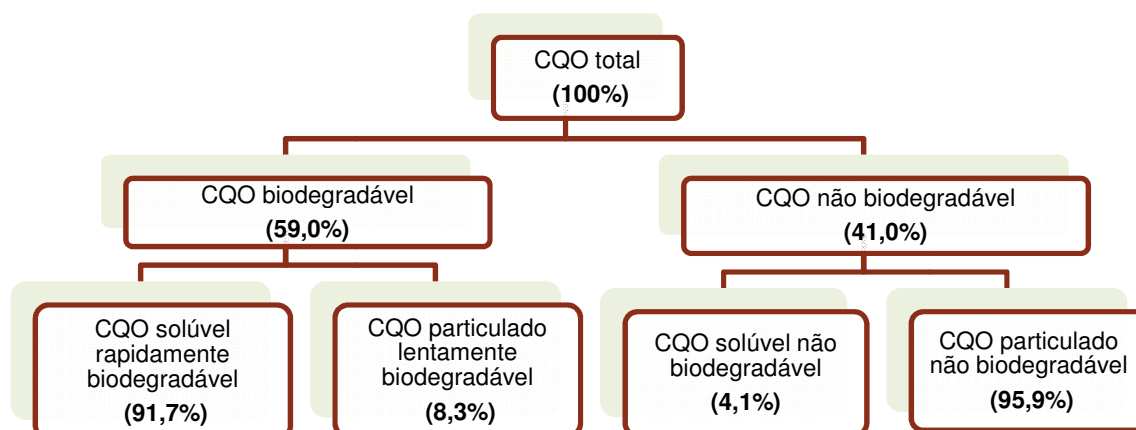


Figura 25 – Resultados obtidos pelo Ensaio 2 na decomposição das diferentes frações de CQO.

Como seria de esperar, a prévia sedimentação do efluente de vinificação proporcionou a diminuição do material não biodegradável presente em cerca de 3,8%. A redução de CQO não biodegradável, foi expressa pela diminuição de CQO solúvel não biodegradável, com um decréscimo de cerca de 1,9%. A mesma percentagem, foi observada para o CQO particulado não biodegradável, sendo que para esta fração, se tratou de um aumento.

4.1.4. Conclusões

No que respeita à caracterização do efluente de vinificação em estudo, foi possível compreender a diferença entre a produção de efluentes, quando se analisa uma adega e um centro de produção. A inexistência de sazonalidade na produção de efluente de vinificação, por parte do centro de produção, é bem visível quando se analisa o consumo de água do próprio centro, pois uma vez que não possui a fase de cultivo de vinha, recebendo matéria-prima já munida de prévia fermentação, não existem picos muito diferenciados de produção. No entanto, são de assinalar, as flutuações diárias da carga poluente, que constituem o efluente de vinificação, nomeadamente de CQO, em que cerca de 63% se encontra na forma solúvel.

Quanto aos restantes parâmetros analisados, apresentam igualmente flutuações, com a exceção do pH que devido ao ajuste realizado na estação de tratamento do centro de produção se mantém na gama 5,5 – 7,0. Em relação aos SST, a sua presença, depende grandemente das actividades de lavagem dos equipamentos, sendo que cerca de 71%, se apresentam na forma volátil. Por parte dos nutrientes, o fósforo apresenta valores consideravelmente baixos, enquanto o azoto manifesta flutuações elevadas nas diferentes amostras recolhidas.

Analisando o efluente em termos de nutrientes, observou-se uma baixa percentagem destes, quando relacionados com o CBO existente, apresentando uma relação CBO/N/P de 100/2,66/0,65, o qual poderá indiciar uma possível necessidade de adição de nutrientes para um tratamento isolado deste tipo de efluente. Esta relação foi calculada, tendo por base os resultados obtidos aquando da campanha de 2005, que indicava uma relação CBO/CQO de 0,60.

Este valor foi comprovado, a partir dos ensaios realizados para a decomposição do CQO nas suas diferentes fracções, onde se concluiu que uma grande parte da matéria orgânica existente no efluente de vinificação pertence a uma fracção biodegradável, constituindo percentagens acima dos 50%, antevendo um bom resultado no que respeita a um possível tratamento biológico.

Neste efluente, praticamente toda a matéria não biodegradável, corresponde a uma fracção particulada, podendo esta ser igualmente removida na sua maioria por processos de tratamento por lamas activadas, nomeadamente na fase de sedimentação, onde os sólidos não biodegradáveis, são colhidos pelos flocos biológicos sedimentando em conjunto.

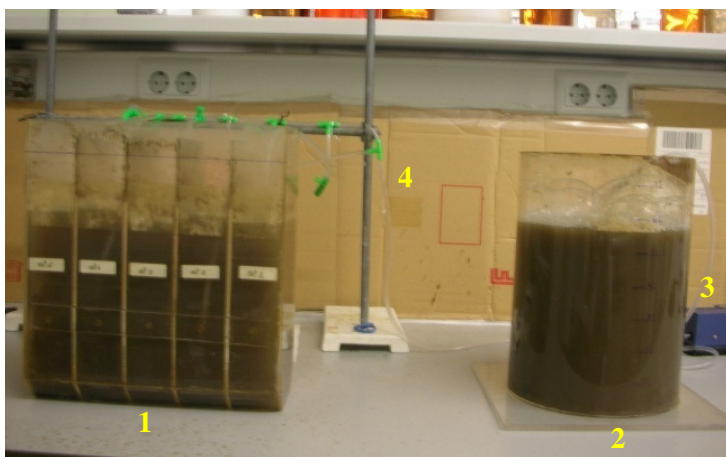
Ao proceder-se a uma prévia sedimentação do efluente de vinificação irão ser alcançados melhores resultados em termos de depuração biológica, uma vez que diminui a quantidade de matéria não biodegradável no efluente em cerca de 4%, na sua grande maioria, CQO solúvel não biodegradável.

Do ponto de vista das diferenças observadas quando comparados os dados obtidos no projecto e os obtidos aquando da campanha de 2005, não são verificadas alterações que mereçam evidenciação, sendo que as pequenas alterações, poderão estar associadas às diferenças de representatividade das amostras. Assim, pode concluir-se que este tipo de efluente, originado pelo centro de produção em estudo, não sofre grandes alterações ao longo dos anos em termos qualitativos. De notar que estas alterações estão dependentes da produção, sendo obviamente influenciadas por ela.

4.2. ENSAIOS DE TRATABILIDADE CONJUNTA

4.2.1. Metodologia

Com vista à realização dos ensaios de tratabilidade conjunta de efluente doméstico e efluente de vinificação, foram utilizados cinco reactores biológicos funcionando em paralelo, cada um com um difusor de oxigénio ligado a uma bomba de ar. (Figura 26).



- 1 – Conjunto de 5 reactores biológicos
- 2 – Recipiente de reserva de biomassa com arejamento
- 3 – Bomba de arejamento Maxima 2000 cc/min
- 4 – Tubos de alimentação de ar

Figura 26 – Instalação laboratorial para os ensaios de tratabilidade conjunta de EV e ED.

Em cada um dos cinco reactores biológicos, foram colocadas diferentes proporções de efluente industrial e doméstico, sendo que a quantidade de lamas utilizada em cada um dos reactores foi a mesma. Assumindo uma carga orgânica mássica inicial mínima de 0,1 kg de CQO/kg de MLSS e uma máxima de cerca de 1,0 kg de CQO/kg de MLSS e tendo em conta o volume máximo dos reactores e ainda os parâmetros qualitativos iniciais das amostras em causa, foi possível calcular quais os volumes de efluente que deveriam ser colocados em cada um dos reactores.

Este processo de tratamento foi repetido com diferentes amostras de efluente industrial, perfazendo um total de três ensaios, para os quais, foi necessária a recolha de amostras de lamas e efluente doméstico.

Para este estudo, foram analisados os parâmetros qualitativos associados a cada uma das amostras, e posteriormente, já no decorrer do tratamento, foi acompanhada a evolução do pH, CQO e SST.

No caso dos ensaios 2 e 3, foi ainda analisada a qualidade associada a cada um dos clarificados obtidos, perfazendo um total de 10 amostras de clarificado, o que proporcionou melhor clareza dos resultados de tratamento.

4.2.2. Ensaio de tratabilidade 1 (ET1)

Este ensaio teve como objectivo principal, dar a conhecer uma visão geral do funcionamento do reactor biológico e o comportamento das lamas biológicas em relação aos efluentes, industrial e doméstico.

Na Tabela 9, apresentam-se as características das amostras recolhidas para ET1, que posteriormente entrariam para o cálculo dos diferentes volumes a utilizar nos reactores, de modo a obter as cargas orgânicas pretendidas, tendo em conta as concentrações adequadas de nutrientes.

Tabela 9 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.

Parâmetro	Efluente vinificação	Efluente doméstico	Lamas activadas
pH	6,67	8,07	7,96
SST (mg/l)	310	173	5900
CQO total (mg/l)	2052	441	129*
NTK (mg/l)	22	106	52*
PT (mg/l)	1	10	6*

* Excluindo sólidos suspensos

É possível verificar, através da Tabela 9, a elevada carga orgânica presente no efluente de vinificação, contrastando com a baixa CQO presente no efluente doméstico e nas lamas biológicas. Em termos de pH, verifica-se que o efluente de vinificação se encontra acima da

normalidade, para um efluente de vinho, devido ao pré-ajuste de pH efectuado na EPTAR do centro de produção.

Com base nas características iniciais das diferentes amostras e assumindo uma concentração MLSS de 2450 mg/l e um volume unitário de útil dos reactores de 1,55 litros, foram calculados os parâmetros iniciais teóricos para o arranque dos diferentes reactores biológicos.³

Assim, e já numa base prática de análise, as razões F/M observadas para os diferentes reactores, assim como a concentração de biomassa, foram as presentes na Tabela 10.

Tabela 10 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do Ensaio de Tratabilidade 1.

Reactor	Proporção (%)		F/M inicial (g CQO _{solúvel} / g MLSS)	MLSS inicial (mg/l)
	Efluente vinificação	Efluente Doméstico		
1	0	100	0,08	2400
2	20	80	0,16	2400
3	50	50	0,32	2875
4	80	20	0,33	2967
5	100	0	0,49	2233

Após o arranque deste ensaio, foram recolhidas amostras a diferentes tempos de reacção, com um intervalo de 1 hora, tendo sido analisados os parâmetros pH, CQO e SST (de duas em duas horas). Os resultados referentes a essas análises, permitiram obter conclusões sobre o comportamento dos diferentes reactores, em relação aos parâmetros analisados.

Pela Figura 27, percebe-se uma tendência, ao longo do tempo de reacção, de ajuste de pH até a um nível de 8,50. Em termos de SST, não houve, ao longo do tempo, alterações significativas, sendo este um parâmetro pouco estável devido às muitas interferências que do método poderão advir.

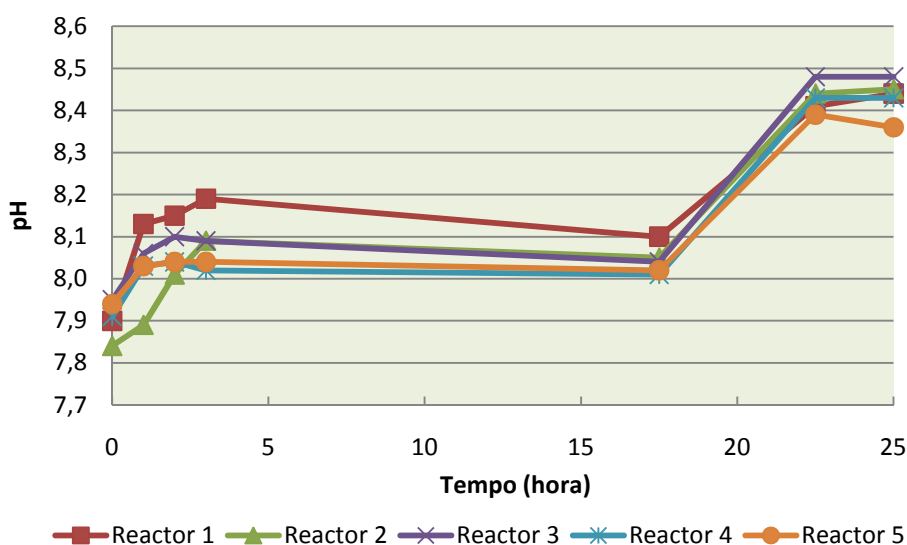


Figura 27 – Evolução do pH ao longo do tempo de reacção para ET1.

³ Os resultados referentes aos cálculos de arranque do ensaio 1, poderão ser consultados em anexo (Anexo C).

No que diz respeito ao CQO e à sua remoção, foi possível observar, ao longo do ensaio, a evolução do tratamento nos cinco reactores biológicos em estudo. Em termos de percentagens de remoção, é possível observar pela Figura 28, que foram atingidas percentagens acima dos 80% em todos os reactores com excepção do reactor 1.

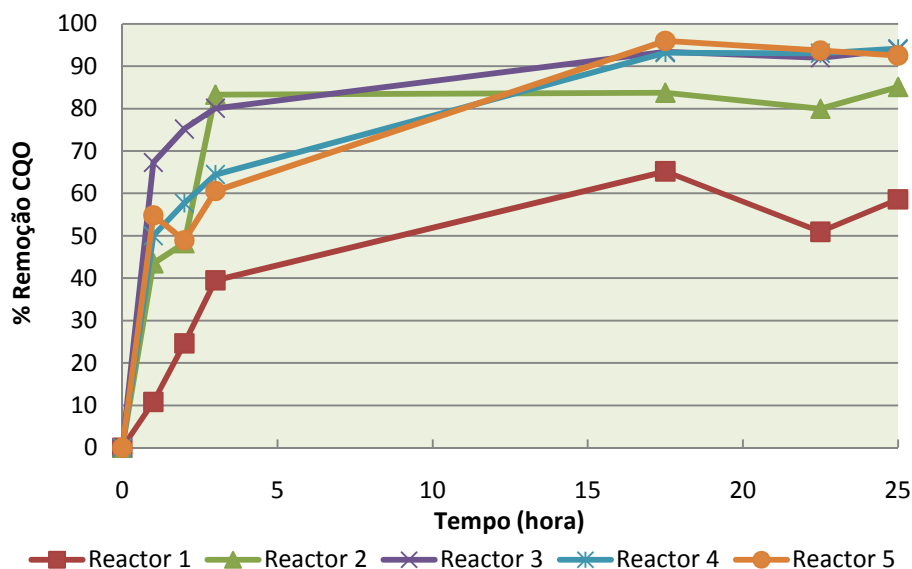


Figura 28 - Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET1.

O reactor 1 obteve percentagens menores, o que no entanto não traduz uma baixa qualidade do efluente tratado, apenas o impedimento na continuidade do tratamento, devido ao limite de disponibilidade de substrato, visto que a razão F/M inicial foi relativamente baixa.

De uma forma resumida, e para uma melhor percepção da evolução da remoção de CQO nos tratamentos realizados, foi concebida a figura que se apresenta de seguida.

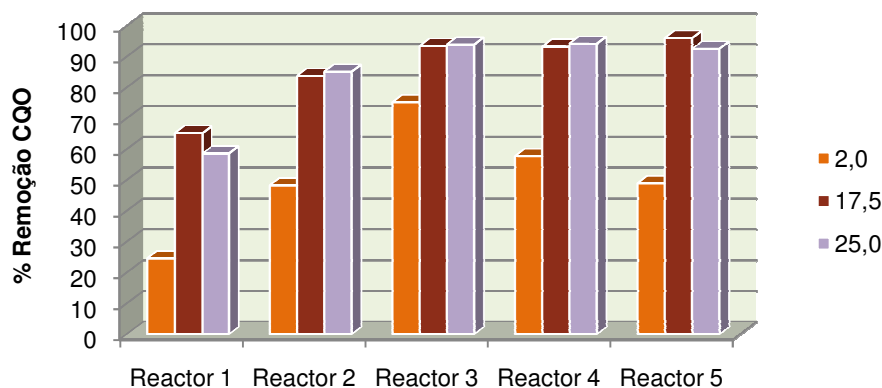


Figura 29 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 17,5h e 25h de tratamento.

Ao fim de 2 horas de arejamento, são perceptíveis as melhores condições de tratamento alcançadas, quando as cargas orgânicas iniciais se aproximam de 0,3 g CQOsolúvel/ g MLSS (Reactor 3 e 4), alcançando percentagens de remoção mais elevadas em relação aos outros reactores. Note-se, que ao fim de 17,5 horas de tratamento, praticamente todos os reactores

atingiram uma percentagem de remoção de CQO acima dos 80%, dado que, indica a possibilidade de concluir o tratamento após, ou mesmo anteriormente a este período de tempo.

4.2.3. Ensaio de tratabilidade 2 (ET2)

Após a realização do ensaio anterior, foi possível, devido ao conhecimento prévio adquirido, realizar ensaios com maior detalhe. Assim, para o ET2, foi utilizado um tempo de reacção de 7 horas e realizadas análises aos clarificados obtidos, o que permitiu uma noção, do nível de tratamento do efluente, mais aprofundada. À parte dessa nova análise, o ET2 decorreu do mesmo modo que o anterior, sendo que os parâmetros iniciais são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 11 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.

Parâmetro	Efluente vinificação	Efluente doméstico	Lamas activadas
pH	5,70	7,84	7,05
SST (mg/l)	750	373	8167
CQO total (mg/l)	8110	677	129*
NTK (mg/l)	6	96	72*
PT (mg/l)	19	11	13*

* Excluindo sólidos suspensos

Conhecendo as características iniciais das diferentes amostras, assumiu-se uma concentração MLSS de 4000 mg/l e um volume unitário útil dos reactores de 1,4 litros, que proporcionou o cálculo dos volumes de amostra a adicionar aos reactores⁴.

Após a realização das análises iniciais, observaram-se as razões F/M e MLSS presentes na Tabela 12.

Tabela 12 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do ET2.

Reactor	Proporção (%)		F/M inicial (g CQO _{solúvel} / g MLSS)	MLSS inicial (mg/l)
	Efluente vinificação	Efluente doméstico		
1	0	100	0,07	3633
2	20	80	0,19	3300
3	50	50	0,58	2867
4	80	20	0,80	3200
5	100	0	1,04	2900

Ao longo do tempo de reacção, foram observados comportamentos idênticos ao ensaio anteriormente realizado, no que respeita a pH e SST, tendo o primeiro atingido valores finais perto dos 8,00 e o segundo não demonstrado alterações significativas no período de arejamento.

⁴ Os cálculos de arranque referentes ao ET2 poderão ser consultados no Anexo D.

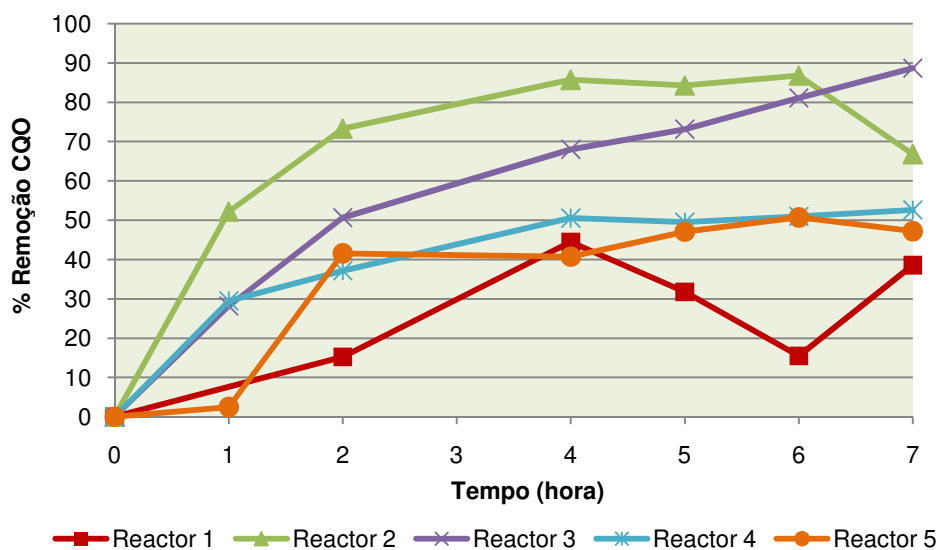


Figura 30 – Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET2.

Na Figura 30, é possível observar a tendência crescente de remoção de CQO em todos os reactores, sendo que o reactor 1 é o que apresenta resultados menos favoráveis. Este reactor apresenta valores muito variáveis de CQO, o que poderá dever-se ao facto de possuir pouca matéria orgânica, tornando a sua determinação mais difícil, na qual, possíveis interferências ao método de análise ganham tal relevo, que não permite a obtenção de dados com grande fiabilidade. O mesmo acontece com as análises realizadas no final do tempo de reacção para o reactor 2, que apresenta um valor final em desacordo com os restantes.

Assim e analisando os resultados resumidos ao fim de 2, 4 e 7 horas, presentes na Figura 31, obtiveram-se percentagens de remoção acima dos 80% ao fim de 4 horas de reacção para o reactor 2, cuja carga orgânica mássica inicial se apresentou à volta dos 0,19. No entanto, é de realçar que o reactor 3 ao fim das 7 horas de tratamento, conseguiu atingir percentagens de remoção igualmente acima dos 80%, com uma razão F/M inicial de 0,58. Os reactores 4 e 5 apresentaram remoções menores, pois o tempo de reacção não foi o suficiente dada a elevada quantidade de matéria orgânica existente.

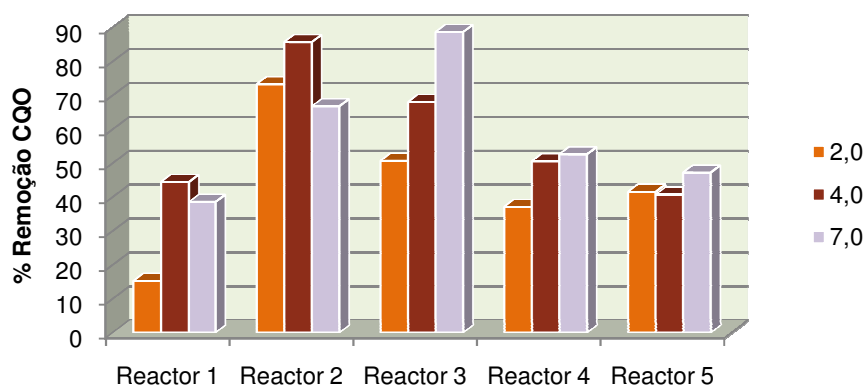


Figura 31 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 4h e 7h de tratamento.

Decorrido o tempo de reacção, foi suprimido o arejamento dos reactores, passando assim à fase de sedimentação do ciclo de tratamento. Após duas horas de sedimentação, foram recolhidas amostras dos clarificados (Figura 32).

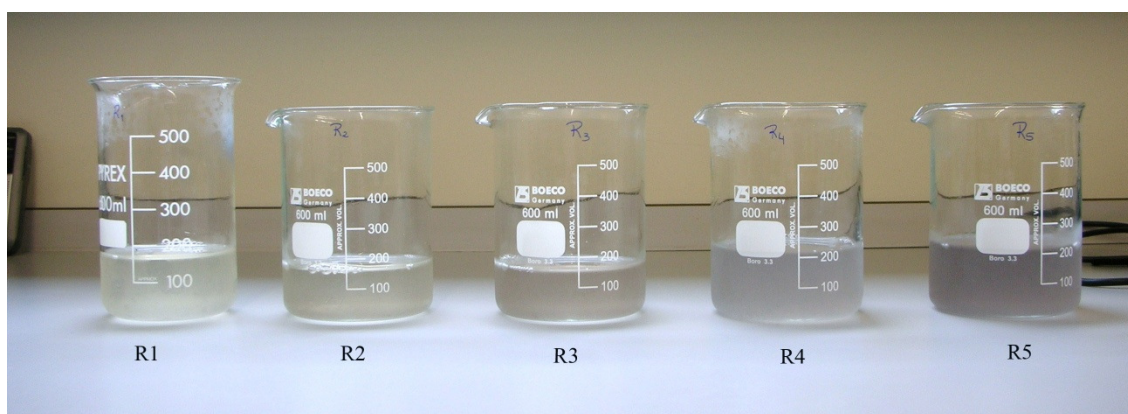


Figura 32 – Amostra dos clarificados obtidos no ET2.

Consoante a figura acima apresentada, é possível observar a diferença de turvação e cor de cada um dos clarificados, sendo este um parâmetro crescente à medida que avançamos nos reactores. Este facto, aliado à elevada quantidade de substrato existente, exprime a falta de tempo de reacção, ou seja de arejamento, nos reactores 4 e 5 como anteriormente referido. Esta previsão iria ser consolidada numa base prática, uma vez analisados os parâmetros de CQO e SST entre outros, dos clarificados obtidos, os quais são expostos na tabela seguinte.

Tabela 13 – Resultados das análises aos clarificados do ET2.

Parâmetro	R1	R2	R3	R4	R5
pH	7,37	7,38	7,30	7,25	7,25
SST (mg/l)	53	43	42	138	120
CQO total (mg/l)	136	159	202	2071	1574
CQO dissolvido (mg/l)	92	106	153	1339	1398
NTK (mg/l) *	78	68	48	65	38
PT (mg/l) *	43	35	34	44	38

* Valores elevados devido ao elevado período em respiração endógena.

Dos resultados acima apresentados, observa-se uma redução significativa da carga orgânica inicialmente colocada nos reactores. Em termos de CQO observaram-se reduções significativas, não sendo no entanto suficientes, à excepção do reactor 1, para atingir o limite, de 150 mg/l O₂, permitido para descargas de águas residuais, anteriormente mencionado. Este facto pressupõe, a necessidade de um maior tempo de reacção para cargas orgânicas elevadas. Em relação aos SST, os reactores 1, 2 e 3 proporcionam um elevado nível de tratamento, visto que os valores deste parâmetro se encontram abaixo dos 60 mg/l permitidos pela legislação vigente.

Em relação aos nutrientes, o tratamento por lamas activadas não apresentou resultados animadores, uma vez que as lamas activadas aplicadas no ensaio, com idade de lamas de 5 dias, não apresentam capacidade de nitrificação. As elevadas concentrações obtidas devem-se

também ao elevado período de pausa efectuado, potenciando a fase de respiração endógena que, por sua vez, liberta fósforo e azoto.

4.2.4. Ensaio de tratabilidade 3 (ET3)

Este ensaio surgiu como uma confirmação dos anteriores, tendo sido utilizado um tempo de reacção igual ao ET1.

De acordo com os parâmetros iniciais das amostras (Tabela 14), foram calculados os volumes a colocar nos reactores e respectivas cargas orgânicas, assumindo uma concentração teórica de MLSS de 3000 mg/l e um volume unitário de útil dos reactores de 1,4 litros.⁵

Tabela 14 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas.

Parâmetro	Efluente vinificação	Efluente doméstico	Lamas
pH	6,58	7,68	7,45
SST (mg/l)	1010	192	7267
CQO total (mg/l)	4843	595	113*
NTK (mg/l)	101	102	85*
PT (mg/l)	19	21	19*

* Excluindo sólidos suspensos

Após a realização das análises aos reactores no instante inicial, foram observadas as quantidades de biomassa e razões F/M, que se apresentam na tabela seguinte.

Tabela 15 – Razões de F/M e MLSS referentes ao arranque do ET3.

Reactor	Proporção (%)		F/M inicial (g CQO _{solúvel} / g MLSS)	MLSS inicial (mg/l)
	Efluente vinificação	Efluente doméstico		
1	0	100	0,06	3400
2	20	80	0,18	3333
3	50	50	0,41	3133
4	80	20	0,69	3067
5	100	0	0,77	3167

A monitorização do tratamento biológico dos reactores, decorreu de modo idêntico aos anteriores ensaios, tendo sido obtidos resultados semelhantes, tanto em termos de pH final, que variou na gama dos 8,40-8,60 e de SST que não sofreu alterações significativas ao longo do tempo.

No que respeita ao CQO, foi observado um bom nível de tratamento, tendo sido atingidas percentagens de remoção elevadas, como é possível observar pela Figura 33.

⁵ Poderá ser consultado no Anexo E os parâmetros de arranque do Ensaio de Tratabilidade 4.

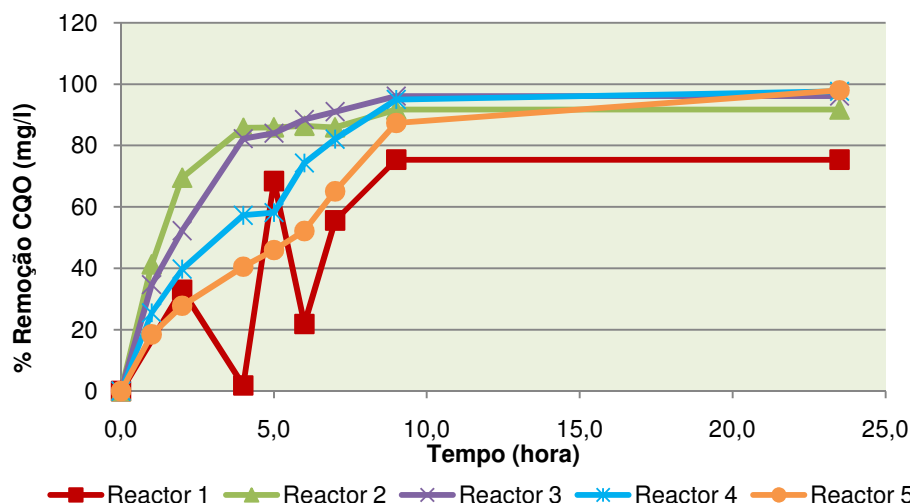


Figura 33 – Evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do tempo de reacção para ET3.

Através da Figura 33, é possível observar novamente a dificuldade de análise do parâmetro de CQO no reactor 1, devido às suas baixas concentrações em matéria orgânica. A maior percentagem de remoção medida neste reactor, foi de cerca de 70%. Em compensação, os restantes reactores tiveram uma melhor prestação, atingindo percentagens de remoção acima dos 80%, também devido a uma maior quantidade de matéria orgânica a tratar. Os reactores com melhor comportamento foram os reactores 2 e 3, com uma percentagem de remoção final de 86% e 91% respectivamente.

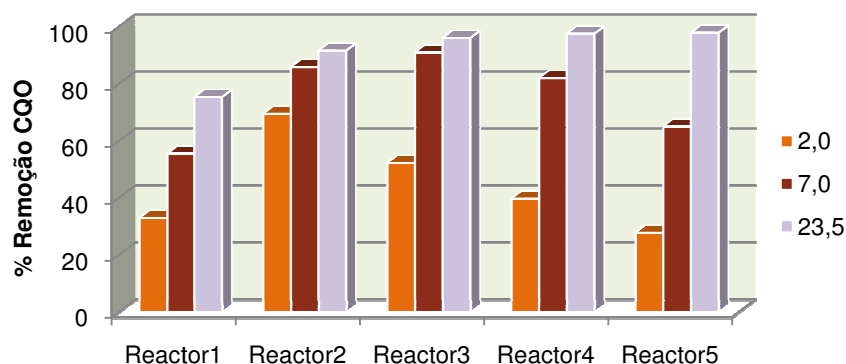


Figura 34 – Evolução da remoção de CQO após 2h, 7h e 23,5h de tratamento.

Através do resumo ilustrado pela Figura 34, é possível identificar que um período de 7 horas de tratamento, apenas favorece os reactores 2 e 3, isto é, razões F/M na ordem dos 0,15 – 0,45, atingindo percentagens de remoção elevadas. Os reactores 4 e 5, cuja carga orgânica é maior, ao fim de 7 horas de tratamento não alcançaram resultados satisfatórios.

Após a inibição do arejamento, foi determinado um período de sedimentação de cerca de 2 horas, no qual foi notória a boa decantabilidade das lamas biológicas (Figura 35).

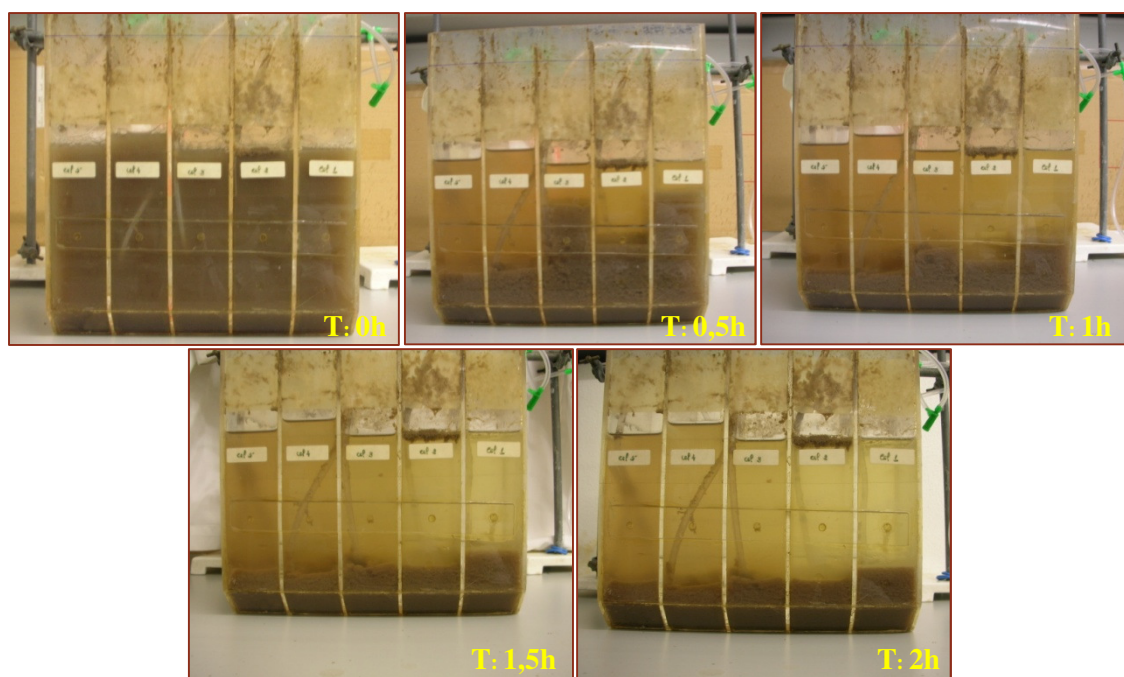


Figura 35 – Período de Sedimentação do Ensaio de Tratabilidade 3.

Posteriormente foram recolhidas amostras dos clarificados obtidos, o que em termos visuais, apresentaram melhores resultados que os adquiridos no ensaio anterior (Figura 36).

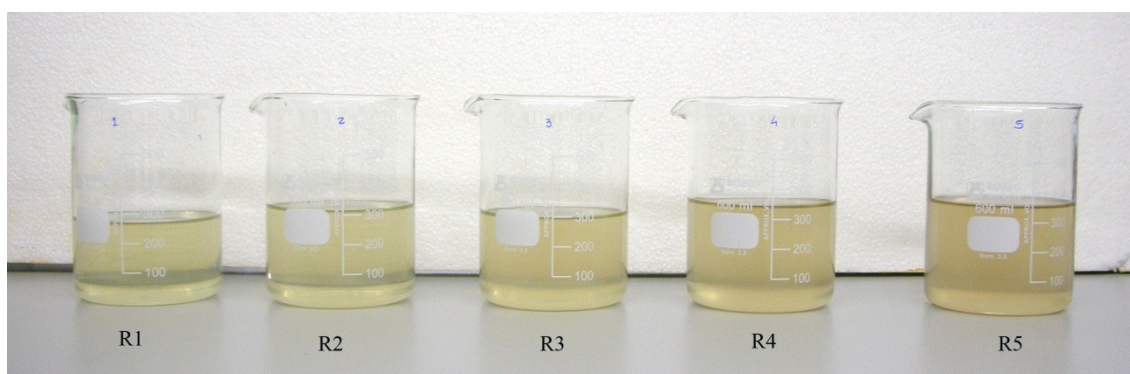


Figura 36 – Amostra dos clarificados obtidos no ET3.

Após a referida recolha, procedeu-se a uma análise dos clarificados, tendo sido obtidos os resultados presentes na tabela seguinte.

Tabela 16 - Resultados das análises aos clarificados do ET3.

Parâmetro	R1	R2	R3	R4	R5
pH	8,56	8,48	8,50	8,43	8,42
SST (mg/l)	15	17	24	24	35
CQO total (mg/l)	62	53	54	33*	38*
CQO dissolvido (mg/l)	37*	32*	34*	15*	-
NTK (mg/l)	81	164	100	34	39
PT (mg/l)	44	30	20	6	5

* Valores obtidos com absorvâncias fora da gama abrangida pela curva de calibração. Mínimo da curva: 50 mg/l de CQO.

Através dos valores acima apresentados, é possível verificar os óptimos resultados obtidos em termos de remoção de CQO, a níveis abaixo do VLE descrito na legislação. Os reactores 4 e 5 preconizaram os resultados mais baixos. Em termos de SST, os resultados foram igualmente favoráveis, sendo que o VLE de 60 mg/l, não foi ultrapassado em nenhum dos reactores.

Em concordância com o ensaio anterior, estiveram os níveis de nutrientes presentes nos clarificados, não se alcançando os VLE, à excepção do Fósforo Total nos reactores 4 e 5. Nestes, as altas cargas orgânicas e tempo prolongado de tratamento propiciaram uma remoção significativa de fósforo, resultado da assimilação biológica. Os resultados de NTK não podem ser interpretados com base apenas nas reacções bioquímicas. De facto, consoante os valores elevados de pH, o efeito de *air-stripping* de amónia não pode ser ignorado.

4.2.5. Conclusões

O presente trabalho laboratorial, proporcionou o conhecimento do efeito da adição de efluente de vinificação ao tratamento biológico de efluente doméstico, quais as implicações nesse tratamento e quais as proporções e razão F/M que melhor contribuem para um clarificado de qualidade.

Nos três ensaios efectuados, o reactor que melhores percentagens de remoção de CQO obteve foi o reactor 3, com uma carga orgânica inicial de 0,32, 0,58 e 0,44 g CQO/ g MLSS, apresentando percentagens de 94%, 88% e 91% nos ensaios 1, 2 e 3 respectivamente.

Existe assim uma carga orgânica inicial óptima, na ordem de 0,4 g CQO/g MLSS aliado a um tempo de reacção de cerca de 7 horas na qual a remoção de CQO atinge percentagens acima dos 80%.

No que respeita aos SST, todos os ensaios apresentaram remoções elevadas deste parâmetro, sendo um bom indício do tratamento biológico por lamas activadas, na diminuição deste parâmetro, nos efluentes a tratar.

Em relação à remoção de nutrientes, o tratamento biológico estudado, não se mostrou eficaz, devido ao diminuto tempo de reacção entre as lamas e o substrato, o que não propiciou o crescimento de microrganismos específicos para a remoção de fósforo e azoto, visto que a lama utilizada não possuía inicialmente capacidade de nitrificação. É de notar, no entanto, pelas análises realizadas aos clarificados, que ao longo dos reactores se observa uma diminuição da concentração de nutrientes. Este facto é notório, quando se analisam os resultados obtidos no ensaio 3 para os clarificados dos reactores 4 e 5, nos quais as concentrações de fósforo total são 5,78 mg/l e 5,45 mg/l (abaixo do VLE) e para azoto são 34 mg/l e 39 mg/l, respectivamente. Este fenómeno encontra-se relacionado com o facto de, durante o tratamento biológico haver consumo de azoto e fósforo, conforme relatado pela equação (1), referida no capítulo 3. Como nos reactores 4 e 5, existe inicialmente uma maior quantidade de substrato, será consumida uma maior quantidade de azoto e fósforo durante o tratamento, para a síntese de novas células.

Em termos de pH, não parece haver grandes alterações quando se comparam os diferentes clarificados, estando o seu valor dentro da gama aceitável na legislação, de 6,0 a 9,0, para descarga de águas residuais.

No que refere ao crescimento de biomassa no interior dos reactores, em nenhum dos ensaios se observou grandes alterações de MLSS. Na verdade, este crescimento existe e está presente nestes ensaios, pois é observada uma remoção da matéria orgânica. Contudo, não é observável pelos dados obtidos visto que o parâmetro de SST é de muito difícil obtenção.

Uma vez que a remoção biológica de nutrientes depende das características das lamas activadas da respectiva ETAR municipal, neste ensaio, as análises de nutrientes existiram meramente para a confirmação de presença suficiente de azoto e fósforo nos reactores.

4.3. ENSAIOS SBR

4.3.1. Metodologia

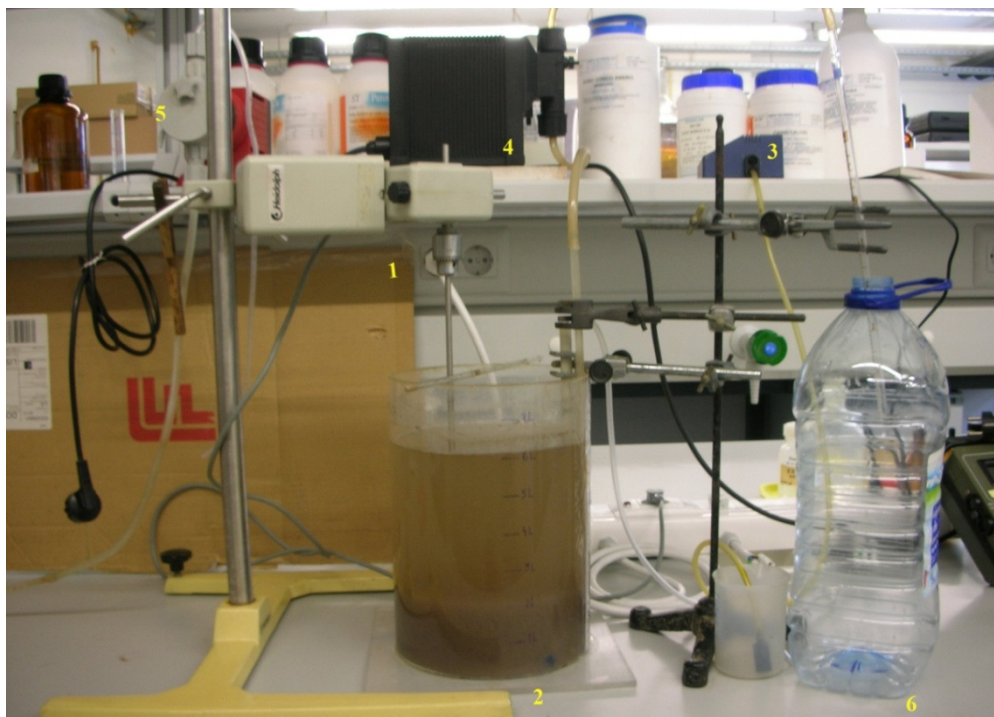
Estudado o tratamento conjunto de efluente de vinificação e efluente doméstico, foram realizados ensaios em SBR, com o intuito de conhecer o comportamento da biomassa, isto é, dos microrganismos, em relação ao efluente de vinificação.

Para tal, foram efectuados ensaios com ciclos de tratamento de 24 horas e 12 horas, onde foram monitorizados alguns parâmetros como, oxigénio dissolvido (OD), SST e CQO.

Estes ensaios foram realizados de uma forma contínua, utilizando apenas duas amostras de biomassa, uma para o ciclo de 24 horas (SBR24) e outra para o ciclo de 12 horas (SBR12).⁶ Nestes ensaios, foi utilizado efluente doméstico tratado, proveniente do decantador secundário da ETAR municipal, para posterior utilização como factor de diluição do efluente a ensaiar. Os estudos realizados para este acompanhamento foram baseados no conceito das taxas de OUR e SOUR, atrás referenciadas.

Com vista à realização destes ensaios, foi montada uma instalação automatizada cuja composição se encontra ilustrada na Figura 37.

⁶ O programa pelo qual foram regidos os dois ciclos poderá ser consultado no Anexo F e Anexo G.



- | | |
|---|---|
| 1 – Agitador <i>Heidolph</i> RZR1 | 4 – Bomba doseadora <i>Grundfos</i> DMS 8-5ª-PD/V/C-F-1-111F para recolha de sobrenadante |
| 2 – Recipiente para tratamento por lamas activadas (capacidade 8 l) | 5 - Bomba doseadora <i>Prominent</i> CONA0703PP1000A001 para alimentação de efluente |
| 3 – Bomba de arejamento <i>Maxima</i> 2000 cc/min | 6 – Recipiente para recolha de sobrenadante (capacidade 5 litros) |

Figura 37 – Instalação laboratorial para os ensaios de tratamento biológico de efluente de vinificação em SBR.

Para o acompanhamento destes ciclos, foram realizadas análises ao CQO, SST e OD com intervalo de 1 hora, durante a fase de arejamento. Após o tratamento, foi analisada a qualidade dos clarificados obtidos em cada um dos ciclos.

4.3.2. Ensaio SBR de 24 horas

Para a realização deste ensaio (SBR24), foi necessária a recolha de amostras de efluente de vinificação, efluente doméstico e lamas, tendo sido analisadas as suas características iniciais, as quais se apresentam na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas para SBR24.

Parâmetro	Efluente vinificação	Efluente doméstico	Lamas activadas
pH	5,87	7,26	8,04
SST (mg/l)	1848	21	6900
CQO total (mg/l)	3563	79	80*
NTK (mg/l)	111	91	54*
PT (mg/l)	20	6	30*

* Excluindo sólidos suspensos

No seguimento do ensaio, foram então realizados três ciclos contínuos de 24 horas, com cargas orgânicas iniciais de 0,87 g CQO_{solúvel}/ g MLSS para o ensaio 1, 0,33 g CQO_{solúvel}/ g MLSS para o ensaio 2 e finalmente 0,24 g CQO_{solúvel}/ g MLSS para o último ensaio.

Paralelamente, o aspecto viscoso associado à amostra de efluente de vinificação em questão, levantou a possibilidade de existir influência por parte das terras de diatomáceas existentes naquela amostra em matéria de, carga orgânica e sedimentabilidade das amostras. Assim e numa fase posterior do projecto, foi analisada a capacidade de adsorção de CQO por este tipo de terras de filtração.

O ensaio em SBR foi então procedido num período de tempo total de 84 horas, onde foi possível acompanhar o comportamento dos microrganismos em resposta a três alimentações de efluente, SBR24-1, SBR24-2 e SBR24-3, em descontínuo.

Através de uma análise ao oxigénio dissolvido e consequente cálculo de OUR e SOUR, foi possível elaborar a Figura 38, que resume de forma elucidativa o comportamento dos microrganismos em relação à alimentação por efluente de vinificação.

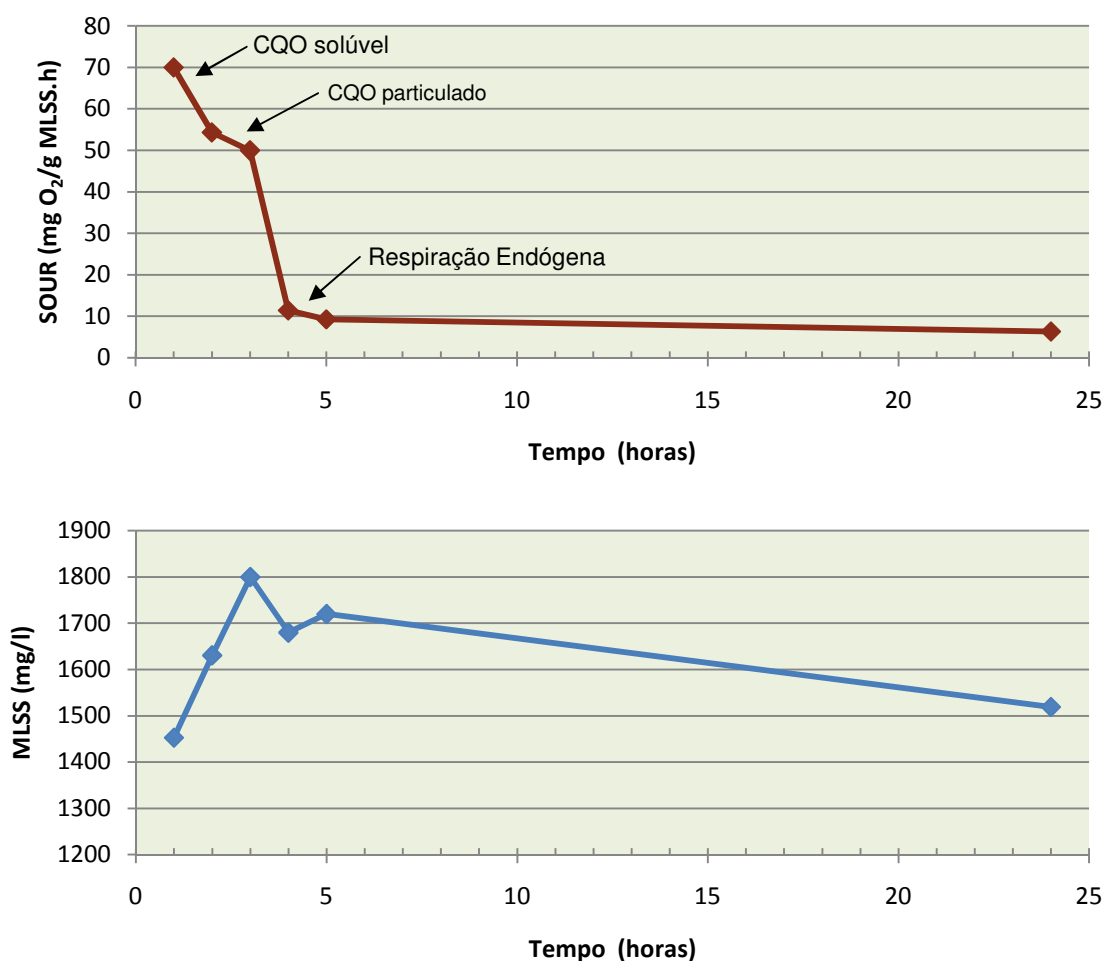


Figura 38 – Evolução do SOUR e MLSS ao longo do SBR24-2.

A partir da observação da Figura 38, torna-se possível, pela análise da evolução do SOUR, a identificação de três zonas distintas de consumo. A primeira, onde a utilização de oxigénio é muito acentuada, corresponde ao consumo do CQO que se encontra directamente disponível, isto é, a fracção solúvel rapidamente biodegradável, o segundo patamar, onde a utilização de oxigénio se torna moderada, equivale ao consumo da fracção de CQO particulado lentamente biodegradável. Por fim e quando não existe mais matéria orgânica consumível, torna-se mais saliente a fase de respiração endógena.

Quando se analisa a evolução conjunta do SOUR e MLSS é possível verificar aspectos relacionáveis nestes dois parâmetros. Analisando a Figura 38, verifica-se que o consumo de matéria orgânica presente no reactor é acompanhado por um crescimento de biomassa. Este acontece, até ao ponto onde o reactor atinge concentrações de substrato nulas e onde apenas se observa a fase de respiração endógena, sendo que esta é acompanhada de um ligeiro decréscimo na quantidade de biomassa.

A qualidade de tratamento dos ciclos efectuados poderá ser analisada, quando comparados os dados originados pelas análises realizadas aos clarificados obtidos. Na Tabela 18, apresentam-se os resultados obtidos nessas análises, sendo que apenas foi possível analisar os clarificados obtidos pelos SBR24-1 e SBR24-2, visto que o SBR24-3 não permitiu uma boa sedimentação das lamas.

Tabela 18 – Resultados das análises aos clarificados do SBR24.

Parâmetro	SBR-1	SBR-2
pH	7,79	7,68
SST (mg/l)	75	219
SSV (mg/l)	70	212
CQO total (mg/l)	160	338
CQO dissolvido (mg/l)	74	92
NTK (mg/l)	48	32
PT (mg/l)	7	9

Analisando os 2 clarificados obtidos, pode constatar-se que a qualidade de efluente tratado diminuiu com o avanço no tempo de reacção o que demonstra, desde já, a dificuldade de gestão deste tipo de tratamento biológico. Os resultados da Tabela 18 revelam que os SST são orgânicos em natureza que corresponde a um valor específico de 1,2 g CQO/ g SSV.

A evolução temporal do tratamento, proporcionou uma degradação do efluente tratado, tendo sido observados valores de SST e CQO crescentes até um ponto do tratamento no qual não foi possível a decantação das lamas em tempo útil (cerca de duas horas).

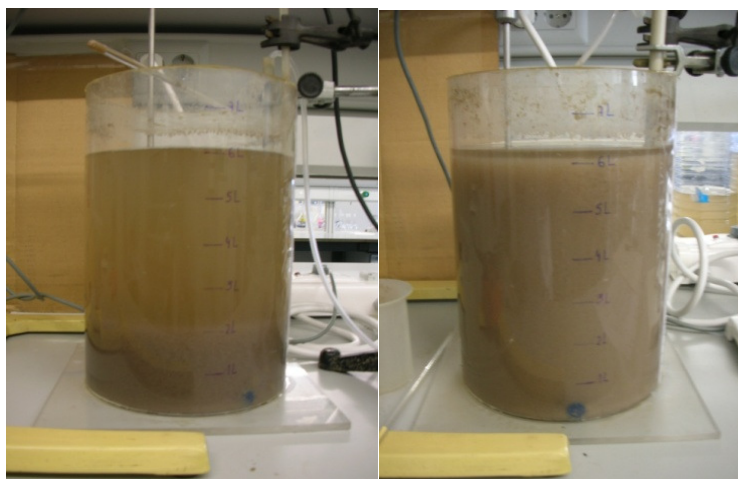


Figura 39 – Fase de sedimentação do SBR24-2 (à esq.) e SBR24-3 (à dir.).

A dificuldade de sedimentação obtida poderá ser explicada pela presença de terras de diatomácea na amostra de efluente de vinificação. Com o decorrer dos ciclos e consequente aclimatização das lamas, estas partículas foram sendo sedimentadas com a biomassa, tendo atingido um ponto de saturação no ciclo 3, o que não permitiu uma decantação apropriada.

As diferenças na decantação da biomassa podem ser observadas pela Figura 39, que ilustra bem o acontecido no SBR24-3 desta série. Estes, são aspectos que poderão advir da escolha do tratamento biológico numa ETAR, pelo que a experiência laboratorial toma um papel principal na gestão de águas residuais.

Efectuando uma comparação em termos visuais, no início e no final do tratamento, foi possível observar a formação de espuma, aquando da alimentação dos reactores, tendo esta, desaparecido com o avanço do tratamento e consequente diminuição de substrato no reactor. (Figura 40)



Figura 40 – Formação de espuma no início (à esq.) e no fim (à dir.) do tratamento do SBR24

A formação de espuma revela-se assim um indicador da actividade microbológica, atingindo picos de formação aquando de concentrações de substrato elevadas.

4.3.3. Ensaio SBR de 12 horas

Após realizado o tratamento em SBR com ciclos de 24 horas, pretendeu-se estudar o comportamento dos microrganismos em ciclos de 12 horas, para posterior comparação de resultados.

Assim, procedeu-se à realização deste ensaio, para o qual foi necessária a recolha de amostras de efluente de vinificação, efluente doméstico e lamas biológicas. Foram realizados quatro ciclos distintos SBR12-1 a SBR12-4, tendo sido a monitorização realizada de modo idêntico ao SBR24. Foram analisados os ciclos diurnos, SBR12-1 e SBR12-3, tendo sido para os nocturnos, apenas analisada a qualidade dos sobrenadantes obtidos.

Os resultados inerentes às amostras recolhidas encontram-se explanados na tabela seguinte.

Tabela 19 – Resultados das análises realizadas ao efluente doméstico, de vinificação e às lamas biológicas para SBR12.

Parâmetro	Efluente vinificação	Efluente doméstico	Lamas
pH	5,82	8,11	7,51
SST (mg/l)	1429	26	6833
CQO total (mg/l)	3598	83	150*
CQO solúvel (mg/l)	2163	72	-
NTK (mg/l)	78	73	84*
PT (mg/l)	20	11	36*

* Excluindo sólidos suspensos

Para os tratamentos biológicos em ciclos de 12 horas diurnos, foi utilizada uma carga orgânica inicial de 0,47 g CQO_{solúvel}/ g MLSS, tendo sido monitorizados os mesmos parâmetros que no SBR24.

Com o acompanhamento realizado ao longo do tratamento, foi possível elaborar, novamente uma figura que traduz o comportamento dos microrganismos face ao substrato adicionado. (Figura 41)

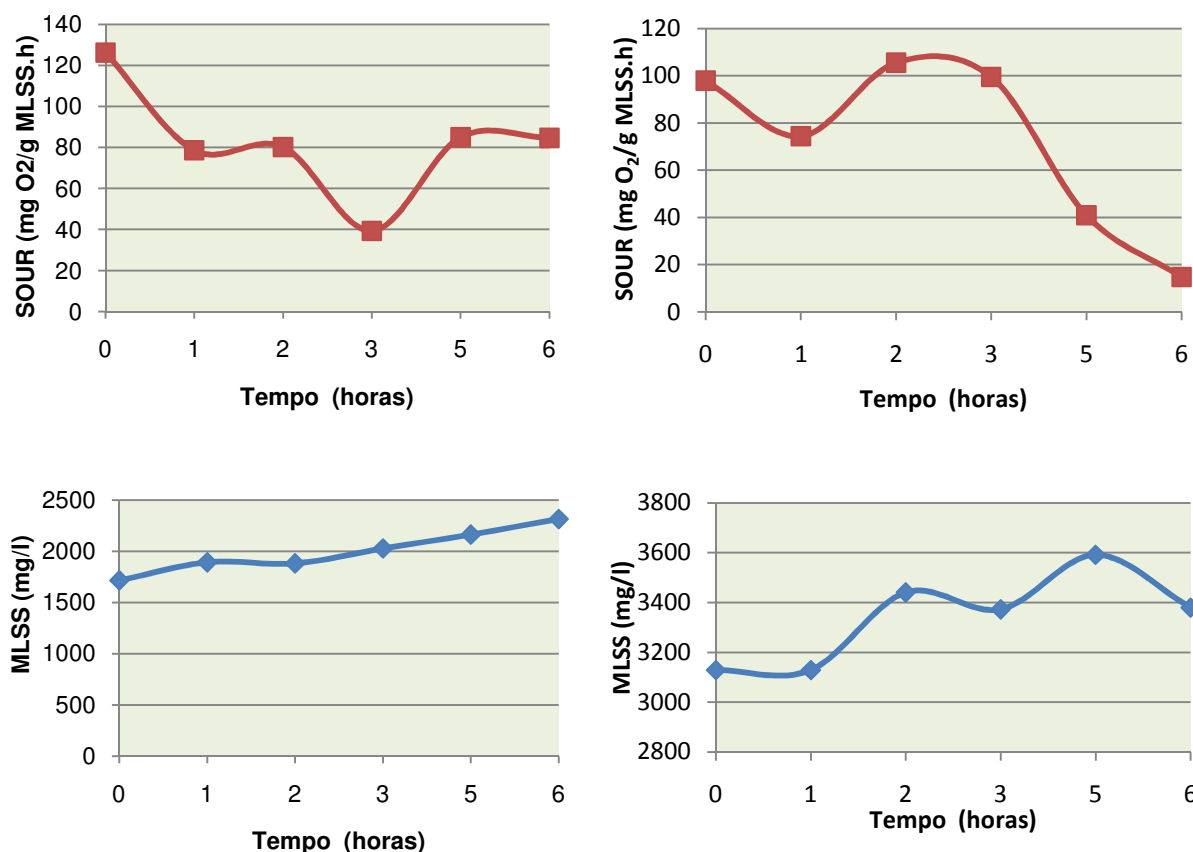


Figura 41 – Evolução do SOUR e MLSS ao longo dos ciclos diurnos do SBR12, SBR12-1 (à esq.) e SBR12-3 (à dir.).

Quando analisados os resultados de SOUR para o ensaio SBR12, não são perceptíveis com tanta exactidão os patamares de consumo de substrato, como observado para o SBR24.

Embora ambos os ciclos sejam caracterizados por uma carga orgânica inicial idêntica, é possível observar as diferenças de comportamento associados às figuras que traduzem o comportamento dos microrganismos. No SBR12-1, observa-se um consumo inicial acentuado, obtendo-se um decréscimo para o tempo de reacção de 3 horas, que poderá ser resultado de alguma interferência no método de obtenção do SOUR, não apresentando concordância com os restantes valores. Para o SBR12-3 foi igualmente observado um consumo acentuado de oxigénio ao longo das 6 horas de acompanhamento, não tendo sido observados os patamares de consumo com tanta exactidão.

Em termos de crescimento de biomassa, é possível observar a tendência de crescimento ao longo do processo de tratamento do efluente.

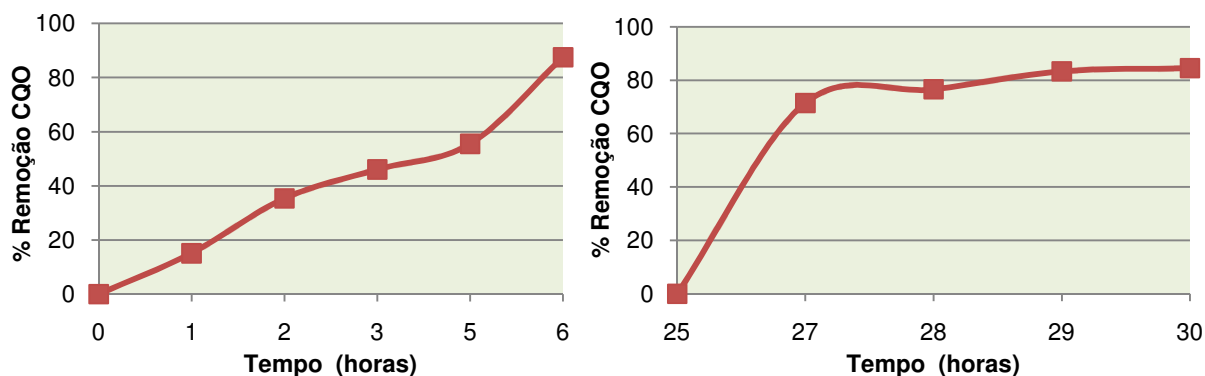


Figura 42 – Eficácia de remoção de CQO referentes aos ciclos diurnos, SBR12-1 (à esq.) e SBR12-3 (à dir.).

A Figura 42 relata as percentagens de remoção obtidas para os ciclos diurnos, efectuados para o ensaio SBR12. Observa-se assim, que ambos os ciclos atingiram percentagens de remoção acima dos 80%, ao fim de apenas 6 horas de arejamento, sendo este um bom indicador da eficácia do tratamento biológico para este tipo de efluente, quando sujeito a uma carga inicial mássica de cerca de 0,47 g CQO_{solúvel}/ g MLSS.

No que respeita ao tratamento e nível de qualidade atingida, pode observar-se pela figura que se segue, que a aparência dos clarificados obtidos nos quatro ciclos realizados foi praticamente idêntica.

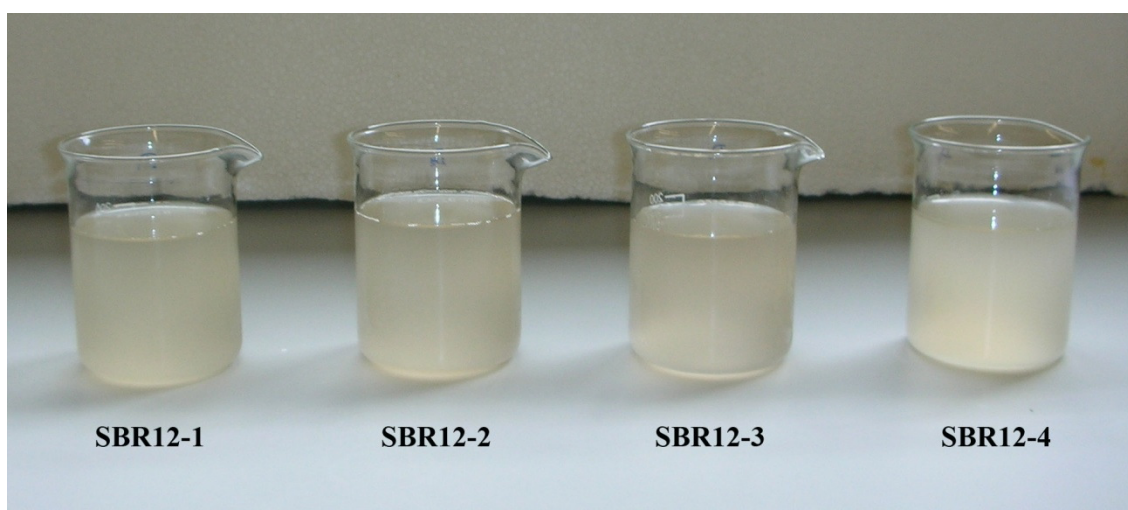


Figura 43 – Amostra dos clarificados dos ensaios do SBR12.

Para uma análise mais aprofundada da qualidade de tratamento do efluente de vinificação, foram realizadas amostras aos clarificados acima apresentados, sendo que os resultados se apresentam na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados das análises aos clarificados do SBR12.

Parâmetro	SBR12-1	SBR12-2	SBR12-3	SBR12-4
pH	7,29	7,15	7,12	6,92
SST (mg/l)	210	238	173	360
CQO total (mg/l)	328	265	234	495
CQO dissolvido (mg/l)	70	39	135	125
NTK (mg/l)	45	17	13	17
PT(mg/l)	17	12	7	5

Comparando os valores analisados para os clarificados obtidos e aqueles obtidos aquando da análise de efluente de vinificação, é possível detectar o elevado grau de tratamento conseguido por via biológica, sendo de destacar a elevada degradação de CQO e SST. No entanto, embora se observe uma redução significativa desses parâmetros, não foram atingidos os VLE impostos pela legislação.

Novamente, o clarificado que piores resultados obteve, foi o SBR12-4, observando-se igualmente uma extrema dificuldade de decantação das lamas. Aliado a esse facto, poderá estar a redução de nutrientes à medida que decorre o tratamento. É possível constatar, uma vez analisados os resultados das concentrações de fósforo e azoto presentes, que estas vão diminuindo ao longo dos ensaios. Tal facto indica que possivelmente o efluente de vinificação não possui a quantidade suficiente de nutrientes para que o tratamento biológico possa ser realizado de modo contínuo, isto é, utilizando biomassa com idade de lamas elevada.

4.3.4. Adsorção por terras de filtração

A par da realização dos ensaios em SBR e devido ao aspecto viscoso da amostra de efluente de vinificação recolhida, levantou-se a hipótese de adsorção de CQO por parte das terras de diatomáceas, ou seja, pelos filtros de *Kieselguhr*, utilizados no centro de produção na filtração dos vinhos. Através da Figura 44, obtida por observação microscópica, é possível detectar a presença destas partículas no efluente de vinificação em estudo.

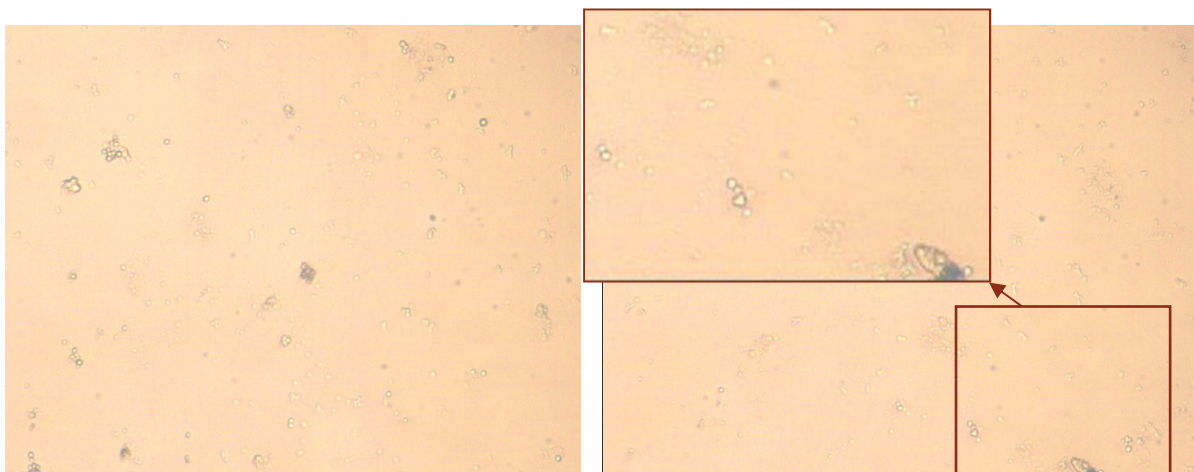


Figura 44 – Observação microscópica das diatomáceas contidas no efluente de vinificação.

Este tipo de filtro caracteriza-se como sendo um pó friável, semelhante à argila, proveniente de esqueletos de diatomáceas mortas, constituído essencialmente por sílica (SiO_2). Com o intuito de conhecer as implicações do uso deste tipo de filtração e na tentativa de esclarecer a questão levantada aquando deste projecto, foi realizado um pequeno ensaio laboratorial.⁷

O teste realizado contou com a elaboração de cinco ensaios (Figura 45), cada um com quantidades de amostra e adsorvente diferentes. Para este ensaio foi utilizada uma amostra de vinho tinto comercial. A amostra de terras de diatomácea, foi concedida pelo centro de produção de vinhos da SOGRAPE. De realçar que não foi efectuado o ajuste de pH, de modo a simular a condição real no processo de filtração de vinho.

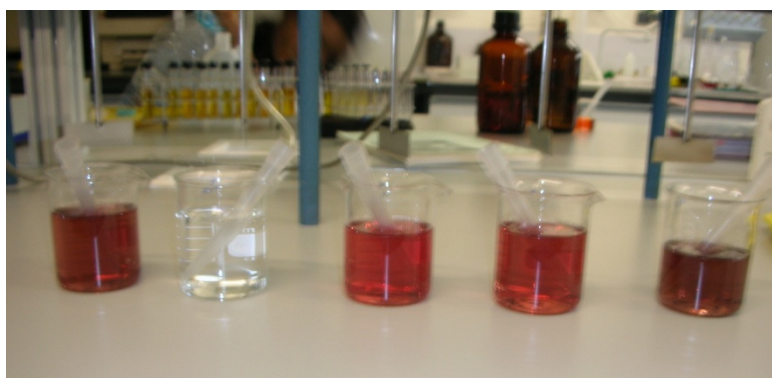


Figura 45 – Amostras para o ensaio laboratorial de adsorção, da esq. para dir., ensaio 1, 2, 3, 4 e 5.

Através da Tabela 21, é possível consultar os resultados obtidos na fase experimental deste ensaio.

Tabela 21 – Resultados do ensaio experimental de adsorção de CQO por terras de diatomáceas.

Ensaio	A ensaiar	Volume de amostra (ml)	Peso <i>Kieselguhr</i> (g)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	CQO _{solúvel} (mgO_2/l)
1	Amostra + <i>Kieselguhr</i>	150	0,5030	28,8	4,69	11743
2	H_2O + <i>Kieselguhr</i>	150	0,5028	29,5	10,25	26
3	Amostra	150	-	30,2	3,62	11043
4	Amostra + <i>Kieselguhr</i>	150	0,2516	30,8	4,07	11393
5	Amostra + <i>Kieselguhr</i>	150	0,7512	29,4	5,24	11825

Consultando a tabela, pode refutar-se a questão levantada, quanto à possível adsorção de CQO por parte destas terras de filtração. Na realidade, este tipo de material adjuvante induz um aumento da concentração de CQO na amostra, note-se o resultado do ensaio 2. Apesar das diferenças mínimas, existe uma relação linear positiva, entre o aumento do CQO e a quantidade de *Kieselguhr* adicionado.

4.3.5. Conclusões

Os ensaios em SBR, pretenderam um conhecimento acerca do comportamento dos microrganismos quando em contacto com o efluente de vinificação. Foi possível observar,

⁷ É possível consultar em anexo o procedimento realizado para o ensaio de adsorção. (Anexo H)

através da análise de oxigénio dissolvido que existem três patamares distintos, que dependem da carga orgânica aplicada ao reator e das diferentes fracções de CQO presentes. No ensaio SBR24, foi possível observar com clareza três patamares de consumo, nomeadamente, do CQO solúvel, do particulado e da respiração endógena. Este último patamar, torna-se saliente e visível, quando não existe substrato consumível, tendo sido atingido com um tempo de reacção de apenas 3 – 4 horas. Para os ciclos com 12 horas, a obtenção dos patamares não foi tão óbvia, tendo o tratamento, funcionado com carga orgânica inicial de 0,47 g CQO_{solúvel}/ g MLSS e obtido percentagens de remoção, que atingiram valores acima dos 80% em apenas 4 – 5 horas.

Conclui-se igualmente que, à medida que o reator avança no tratamento, obtêm-se um nítido crescimento da biomassa, mantendo-se, até à fase de respiração endógena onde esse crescimento começa lentamente a decrescer.

Em termos de obtenção de clarificados, foi visível para os dois ensaios realizados a deterioração da qualidade destes, à medida que o avanço dos ciclos se dava. Este facto prevê a dificuldade de gestão de uma unidade de tratamento biológico deste tipo de efluente. Foi possível concluir igualmente que, uma aclimatização de lamas neste tipo de tratamento necessitará de um ajuste de nutrientes, pois a concentração destes no efluente de vinificação, não se encontra em níveis que permitam uma eficaz síntese de biomassa. Este ponto, permite concluir que o tratamento conjunto de efluente de vinificação e efluente doméstico poderá trazer mais valia para a estação de tratamento municipal, uma vez que os efluentes se complementam, tornando melhores as condições no reator para a síntese de novas células por parte da biomassa e consequentemente para a depuração do efluente misto. Por parte do efluente de vinificação haveria maior quantidade de matéria orgânica para oxidar, sendo que o efluente doméstico traria para o tratamento, os nutrientes que faltam ao primeiro.

Um estudo paralelo à capacidade de adsorção das terras de diatomáceas utilizadas na filtração do vinho tornou-se conclusiva no que respeita à adição de CQO por parte destas, tendo sido concluído que, quanto maior a quantidade destas terras, maior é a contribuição de CQO por elas fornecida. Este procedimento, de clarificação dos vinhos, além de induzir pequenas quantidades de matéria orgânica ao efluente, acarreta também desvantagens no que diz respeito à sedimentabilidade da biomassa, proporcionando tempos de sedimentação muito longos, isto é, velocidades de sedimentação muito baixas. Este é um componente mineral utilizado na produção de vinho que em termos analíticos se traduz como SST e não como CQO.

4.4. MODELAÇÃO CINÉTICA

O tratamento de águas residuais recorrendo a processos biológicos, engloba factores associados a um controlo de difícil obtenção. O facto de envolver actividade microbiológica, torna a sua gestão difícil e por vezes imprevisível.

A compreensão e controlo da performance e eficiência de um determinado tratamento biológico requer um conhecimento da cinética de crescimento das culturas biológicas, assim como da cinética de consumo de substrato. Este conhecimento permite, através de dados obtidos experimentalmente, a escolha de um modelo para a representação de um determinado crescimento microbiano.

Normalmente, o crescimento bacteriano, ou taxa de crescimento bacteriano, é definido como uma proporcionalidade com as bactérias existentes num dado período de tempo, ou seja:

$$\mu = \frac{dX/dt}{X} \quad (3)$$

onde,

μ - Taxa de crescimento específica de biomassa (d^{-1})

X - Concentração de biomassa ($mg.l^{-1}$)

t - Tempo (d)

O coeficiente μ designa-se por, taxa de crescimento específica que, quando constante, proporciona um crescimento de biomassa fixo. Este coeficiente, encontra-se dependente de diversos factores, como seja, a temperatura, teor em substrato e em biomassa, entre outros, descrevendo assim a influência das condições ambientais no crescimento dos microrganismos.

Outro parâmetro cinético de relativa importância na modelação cinética, prende-se com o coeficiente de produção de biomassa, Y (*yield coefficient*), que se define como, a quantidade de biomassa produzida por unidade de substrato removido, neste caso, quantidade de CQO removida. Aliado a este parâmetro, surge a taxa de decaimento endógeno, k_d (*endogenous decay rate*) que se caracteriza como sendo a perda de massa celular, resultante da respiração endógena por unidade de tempo.

A simplicidade dos primeiros modelos desenvolvidos para o tratamento biológico de efluentes, provocaram alguma prudência na avaliação e dimensionamento de sistemas reais, pois estes compreendiam uma aplicação a culturas puras de microrganismos, com desenvolvimento num único substrato orgânico. Esta é uma realidade bem diferente da implícita nos efluentes reais, uma vez que são constituídos por diversos substratos, onde a sua depuração é realizada recorrendo a variadas espécies de microrganismos.

Um dos modelos mais conhecidos em termos de cinética biológica aplicada a sistemas de tratamento de efluentes, relaciona a taxa de crescimento específica, com a concentração de substrato limitante ao crescimento biológico, sendo conhecida por equação de *Monod*, a qual se apresenta de seguida,

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S_s}{K_s + S_s} \quad (4)$$

onde,

$\mu_{m\acute{a}x}$ – taxa máxima de crescimento específica dos microrganismos (d^{-1})

K_s – constante de saturação (numericamente igual à concentração de substrato para a qual $\mu = \mu_{m\acute{a}x}/2$) ($mg.l^{-1}$)

S_s – concentração de substrato limitante ($mg.l^{-1}$)

Esta equação matemática, assume um único substrato limitante, normalmente definido como CBO₅ ou CQO, o qual não apresenta riscos de inibição no crescimento da biomassa, sendo que todos os outros nutrientes necessários ao processo de síntese, se encontram em excesso e não se acumulam a níveis que inflijam efeitos tóxicos sobre os microrganismos.

Outro modelo, igualmente utilizado, denomina-se por modelo de *Haldane/Andrews*, sendo utilizado maioritariamente em cinéticas, onde se observe uma taxa máxima de crescimento de biomassa que, a partir de determinado período, diminui. Este decréscimo está relacionado com o aumento da concentração de substrato a níveis inibitórios, sendo por isso esta equação, igualmente conhecida como modelo de inibição incompetitiva.

A expressão matemática que define este modelo apresenta-se como,

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (5)$$

sendo que,

K_i – constante de inibição de *Andrews* (numericamente igual à concentração de substrato para a qual $\mu = \mu_{m\acute{a}x}/2$, na presença de inibição) ($mg.l^{-1}$)

A constante K_i determina a inibição por acção do substrato, caso obtenha valores muito reduzidos e a não-inibição por acção de substrato, caso apresente valores muito elevados.

As equações apresentadas, referentes aos modelos em estudo, podem ser directamente relacionadas com a taxa de utilização de substrato, U , através do coeficiente constante de produção de biomassa, Y , pela seguinte expressão,

$$v = \frac{\mu}{Y} \quad (6)$$

Assim, é possível apresentar os modelos, através de expressões matemáticas que utilizam as velocidades de remoção de substrato (v), as quais se apresentam de seguida.

Modelo de *Monod*:

$$v = v_{m\acute{a}x} \frac{S_s}{K_s + S_s} \quad (7)$$

Modelo de *Haldane*:

$$V = V_{m\acute{a}x} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (8)$$

Na tabela seguinte, apresentam-se a gama de valores e o valor óptimo, existentes na literatura, para os parâmetros cinéticos acima apresentados, sendo representativos para os tratamentos biológicos por lamas activadas de efluentes domésticos.

Tabela 22 – Valores de parâmetros cinéticos referenciados como óptimos no tratamento biológico por lamas activadas de efluente doméstico, para temperaturas 20°C. (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003)

Parâmetro cinético	Unidade	Gama de valores	Valor típico
K_s	mg/L CBO	25 - 100	60
	mg/L CQO	10 - 60	40
Y	mg VSS/ mg CBO	0,4 – 0,8	0,6
	mg VSS/ mg CQO	0,3 – 0,6	0,4
k_d	g VSS/ g VSS.d	0,06 – 0,15	0,10

A existência de outros modelos cinéticos para o crescimento de biomassa, no que diz respeito a tratamento biológico, exige que sejam aqui mencionados, como exemplo, o modelo de Contois, modelo de Powell, modelo de inibição não competitiva, entre outros.

Neste projecto, apenas foram utilizados os dois modelos acima explanados por exibirem uma maior aproximação, a dados recolhidos em estudos anteriores, sobre tratamento biológico de efluentes de vinificação.

4.4.1. Metodologia

Para a modelação cinética realizada, foram utilizados os dados obtidos nos dois ensaios de decomposição do CQO do efluente de vinificação, nomeadamente, os valores de CQO solúvel e MLSS resultantes da monitorização do reator, sujeito a 24 horas de arejamento. O primeiro, ensaio 1, foi procedido para uma carga orgânica inicial de 0,50 g CQO_{solúvel}/ g MLSS, tendo o ensaio 2 sido realizado com uma razão F/M inicial de 0,59 g CQO_{solúvel}/ g MLSS.

Os cálculos efectuados para a determinação das constantes pretencentes à cinética de crescimento, foram alcançados através do procedimento em *batch* explicitado pelo Departamento de Recursos Naturais de *Wisconsin*.

Em relação à cinética respeitante à remoção do substrato, foi utilizado um software específico para a aquisição de constantes cinéticas deste tipo de tratamento biológico. O programa utilizado neste projecto foi o AQUASIM versão 2.0, sendo então utilizado para a estimação de constantes cinéticas, com o intuito de perceber qual o modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos experimentalmente. Os modelos utilizados foram, como já referido acima, o de *Monod* e o de *Haldane/Andrews*, tendo sido tiradas conclusões consoante a minimização da função que

traduz a soma do quadrado dos desvios ponderados entre os valores obtidos experimentalmente, e os obtidos nas simulações efectuadas (χ^2).

4.4.2. Cinética de crescimento de biomassa

Em termos de cinética de crescimento de biomassa, foi possível, com os dados obtidos anteriormente, calcular as constantes Y , relativas ao crescimento de biomassa e k_d , referente ao decaimento de biomassa na fase de respiração endógena.

Para este cálculo, foi necessária a utilização de MLVSS, pelo que, devido às difíceis condições de determinação de sólidos voláteis, foi realizada uma estimativa única desse valor, de 85% em relação ao MLSS obtido. Esta percentagem, teve por base os valores que melhores resultados de VSS apresentaram ao longo das análises realizadas ao reactor.

Foram então estimados dois parâmetros, a taxa de utilização de substrato (U_i) e a taxa de crescimento específica (μ_i) para cada período de tempo, tendo sido posteriormente traçado um gráfico que, através de uma regressão linear, possibilitou a obtenção das duas constantes procuradas. Os gráficos obtidos aquando da obtenção destas duas constantes, são os apresentados na figura seguinte.

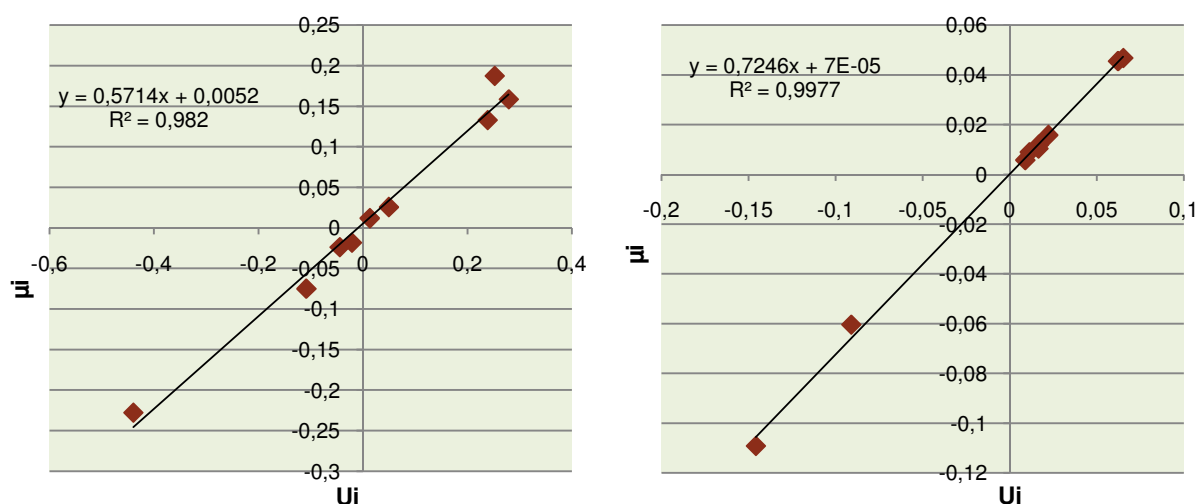


Figura 46 – Traçados gráficos dos pontos obtidos na conjugação de μ_i e U_i para o ensaio 1 e para o ensaio 2.

Através da Figura 46 foi possível retirar, pelo declive e ordenada na origem, os valores das constantes cinéticas relativas ao crescimento da biomassa, os quais se apresentam na Tabela 23.

Tabela 23 – Constantes cinéticas de crescimento de biomassa obtidas para o efluente de vinificação.

Constantes Cinéticas	Ensaio 1	Ensaio 2
Y (mgVSS/ mgCQO)	0,5714	0,7246
k_d ($1/\text{dia}$)	0,1248	0,00168

Como é possível observar, foram obtidas constantes que variam consoante a carga inicialmente aplicada ao reactor biológico. Os valores referentes ao ensaio 1, encontram-se dentro da gama

esperada, o que já não acontece para os valores apresentados para o ensaio 2, que divergem ligeiramente ao considerado óptimo.

4.4.3. Cinética de Consumo de substrato

Em termos de cinética de consumo de substrato, foi possível, através do software AQUASIM 2.0, obter as constantes cinéticas a partir dos dois modelos estudados, *Monod* e *Haldane/Andrews*. Uma vez corrido o programa, foram obtidos dois gráficos para cada ensaio, que permitiram uma aproximação da concentração de substrato, calculada pelos modelos cinéticos e pelos dados obtidos experimentalmente. Na Figura 47, é permissível a comparação e observação do ajuste efectuado pelo software aos pontos existentes dos dois ensaios.

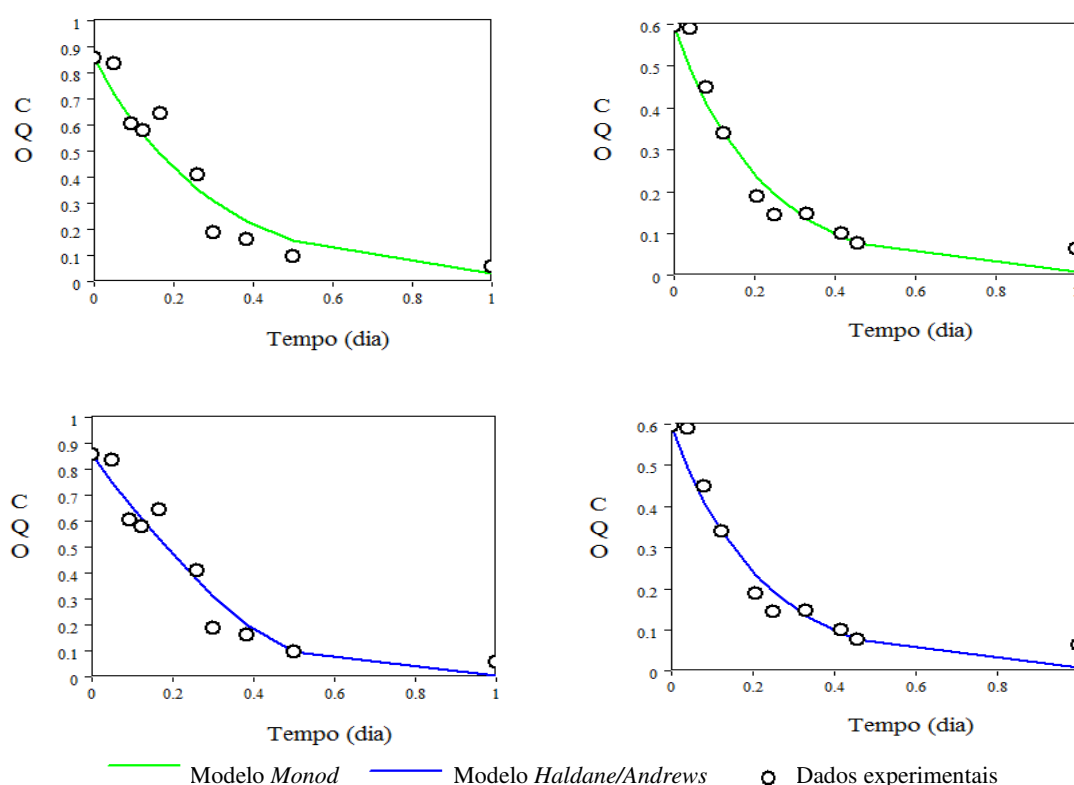


Figura 47 – Ajuste da evolução da remoção de CQO aos dois modelos utilizados para o ensaio 1 (à esq.) e ensaio 2 (à dir.), CQO em g/l.

Como é possível observar, tanto o ensaio 1 como o ensaio 2 se ajustam bem aos modelos utilizados, apresentando simulações de evolução de CQO muito próximas das observadas experimentalmente.

Com o cálculo desta evolução, o programa forneceu igualmente, os valores das constantes cinéticas calculadas para ambos os modelos, as quais se apresentam na Tabela 24.

Tabela 24 – Constantes cinéticas obtidas pelas equações dos modelos *Monod* e *Haldane* para os ensaios 1 e 2.

Constantes Cinéticas		Ensaio 1	Ensaio 2
Monod	K_s (g/l)	0,14	55,26
	$\nu_{m\acute{a}x}$ (^{1} /dia)	2,35	251,06
	χ^2	0,04237	0,01901
Haldane/Andrews	K_s (g/l)	0,27	29,01
	$\nu_{m\acute{a}x}$ (^{1} /dia)	2,72	132,73
	K_i (g/l)	5,47E09	2,57E10
	χ^2	0,04517	0,01896

Através da análise realizada às constantes cinéticas obtidas e aliado a uma comparação de χ^2 , é possível observar, para o ensaio 1, o modelo que melhor se adapta à cinética de degradação obtida experimentalmente. O modelo de *Monod*, é aquele que apresenta melhores resultados embora o de *Haldane/Andrews* apresente igualmente valores de χ^2 muito reduzidos.

Para o ensaio 2, é possível observar a existência de valor de K_i muito elevado, quando realizada uma simulação pelo modelo de *Haldane/Andrews*, mostrando que para aquela concentração de substrato não ocorre inibição pelo substrato. Este é então o modelo que melhor se adapta, visto possuir um χ^2 mais baixo.

4.4.4. Conclusões

Este projecto, tentou abranger várias vertentes do tratamento biológico de efluentes de vinificação, tendo sido a modelação cinética uma delas. No entanto, não foi pretendida a realização de um estudo muito aprofundado do assunto, visto que estudos já realizados sobre o tema, concluíram que existem grandes variâncias nas constantes cinéticas calculadas. Na realidade, a composição orgânica fortemente variável do efluente em estudo, não permite estudos cinéticos comparativos entre lotes diferentes de efluente. O estudo, para o dimensionamento e gestão de uma estação de tratamento biológico deste tipo de efluentes, deverá ser orientado para os aspectos de engenharia, considerando a exigência no tratamento de efluente de vinificação.

Como foi possível observar nestes ensaios, uma pequena variação na razão F/M, produz resultados distintos, quando analisadas as constantes cinéticas de crescimento de biomassa, nomeadamente, para o ensaio 1, cuja carga orgânica inicial foi de 0,50 g CQO_{solúvel}/ g MLSS, foram obtidos valores de 0,5714 mg VSS/ mg CQO e 0,1248 ^{1} /dia para Y e k_d respectivamente. Já para o ensaio 2, apresentando uma carga orgânica inicial de 0,59 g CQO_{solúvel}/ g MLSS, obtiveram-se valores de Y e k_d de 0,7246 mg VSS/ mg CQO e 0,00168 ^{1} /dia, respectivamente.

A mesma discrepância de valores, foi notória nas simulações de cinética de degradação do substrato, que apresentaram valores de constantes divergentes, consoante a cargas orgânicas iniciais aplicadas. Foi possível observar, pelas simulações efectuadas, que os modelos *Monod* e

Haldane/Andrews se adaptam bem aos resultados obtidos experimentalmente, sendo que o primeiro se adaptou melhor ao ensaio 1 e o segundo ao ensaio 2. Não foi assim observada, pela adaptação ao modelo de *Haldane* qualquer inibição ao substrato utilizado.

Nestes estudos torna-se necessário ter em atenção que, os modelos utilizados e consequentemente, os parâmetros cinéticos calculados são quantificados para um tipo de efluente cujas características se apresentam constantes. Infelizmente, esta condição não existe para o efluente em estudo, isto é, para os efluentes reais, sendo este facto considerado aquando de uma análise mais aprofundada deste tema.

4.5. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Considerando a dificuldade de decantação aliada ao tratamento biológico e a elevada concentração de fósforo residual, foram realizados alguns ensaios de tratamento físico-químico.

4.5.1. Metodologia

Aliado ao tratamento biológico e como tratamento de acabamento, foram realizados vários ensaios de tratamento físico-químico, mais propriamente, coagulação-floculação. Para tal, foram utilizados os clarificados obtidos no ensaio SBR12, proporcionando a obtenção de alguns resultados.

Este ensaio foi realizado através de um aparelho de *Jar-Test* da marca *Phipps & Bird inc.*, modelo nº 302, o qual se observa na Figura 48.

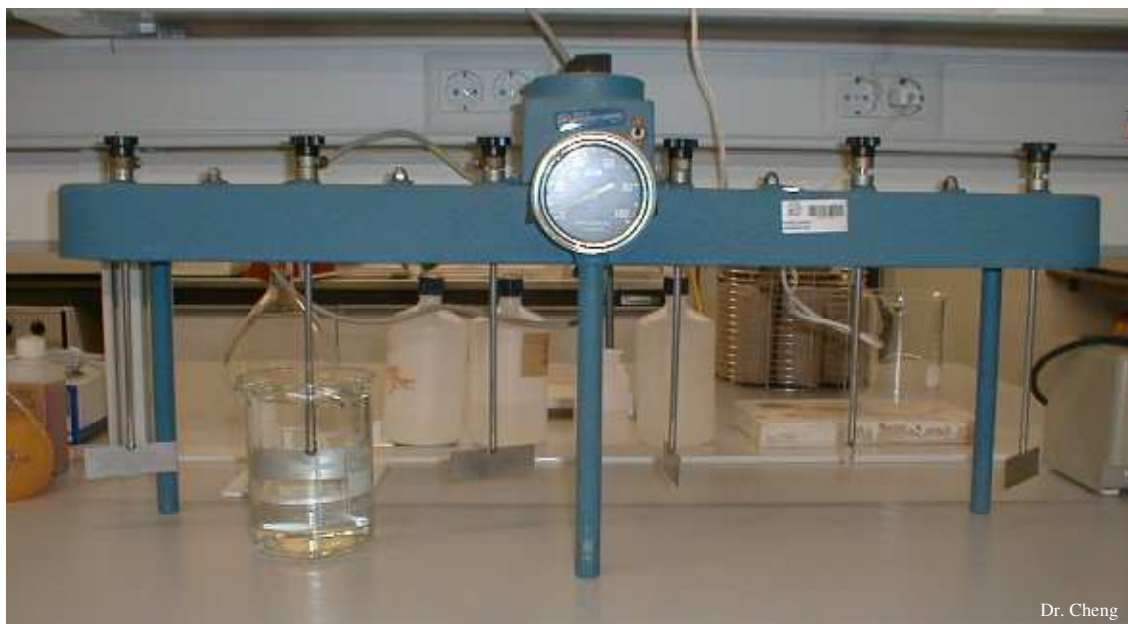


Figura 48 – Aparelho Jar-Test utilizado para coagulação-floculação.

Para este ensaio, foi utilizado como coagulante principal, o sulfato de alumínio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$), tendo sido aplicado em diferentes dosagens. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico, H_2SO_4 6N e de hidróxido de sódio, NaOH a 3,0%.

Após adição de coagulante, procedeu-se a uma agitação rápida de poucos minutos e posteriormente a uma agitação lenta de cerca de 20 minutos. Para alguns casos, foi ainda adicionado um polímero para ajudar na formação de flocos sedimentáveis. A sedimentação foi realizada em provetas, para uma melhor obtenção de sobrenadante, tendo este sido posteriormente sujeito a análise laboratorial.

4.5.2. Coagulação-Floculação

Para este tratamento, foram utilizados três dos clarificados obtidos no tratamento biológico anteriormente realizado, os quais resultaram dos ensaios SBR12-1, SBR12-3 e SBR12-4.

O primeiro ensaio de coagulação-floculação, realizado ao clarificado obtido no SBR12-4, contemplou várias dosagens, pretendendo um conhecimento de quais seriam, as que melhores resultados apresentariam. As dosagens e resultados obtidos nas análises ao efluente tratado, poderão ser consultados na tabela que se segue.

Tabela 25 – Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-4.

Dosagem		pH	Turvação (UTN $\pm$ 5%)	SST (mg/l)	Al. total (mg/l)	CQO total (mg/l)	CQO solúvel (mg/l)	PT (mg P/l)
(mg/l)	(ml)							
0	0,0	6,92	65	360	0,00	495	96	5,4
50	2,5	7,37	60	242	1,20	333	102	4,2
100	5,0	7,35	57	231	2,13	311	74	3,9
150	7,5	7,35	29	120	2,40	176	77	2,0
300	15,0	7,13	3,3	*	6,91	83	*	0,1

* Não apresentaram justificação para análise.

Neste ensaio de coagulação-floculação, foi possível observar a reduzida eficácia de remoção de CQO e PT por parte de dosagens abaixo dos 100 mg/l, sendo esta melhorada para dosagens superiores a 150 mg/l. No entanto, em termos de SST, apenas se observou melhorias significativas a partir de dosagens maiores, nomeadamente de 300 mg/l, não justificando análise, tal a clareza apresentada pelo efluente tratado. Contudo e aliado ao facto de se tratar de um processo físico-químico, houve adição de alumínio ao efluente tratado, sendo esta uma das grandes desvantagens deste tipo de tratamentos. Como seria de esperar, a concentração deste elemento, aumenta com a dosagem de coagulante utilizada.

Na Figura 49, é possível observar o resultado do tratamento para as dosagens de 50 mg/l (1), 100 mg/l (2) e 150 mg/l (3), onde, além da percepção de turvação dos sobrenadantes, devido à quantidade de SST presentes, é também possível observar a quantidade crescente de produção de lamas à medida que aumentam as dosagens de coagulante.



Figura 49 – Sedimentação dos clarificados SBR12-4 para diferentes dosagens de coagulante.

A utilização de sulfato de alumínio proporcionou, para a coagulação-floculação deste tipo de efluente, a formação de flocos viscosos e filamentosos, com elevada dificuldade de sedimentação.

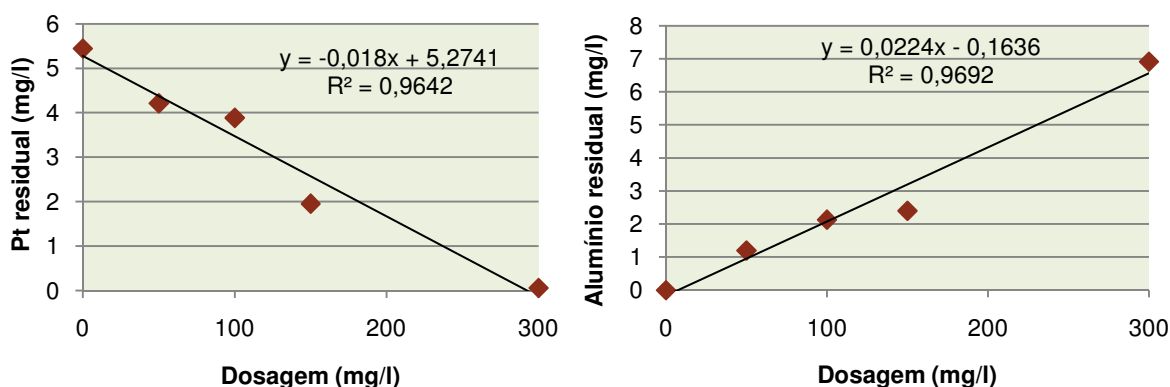


Figura 50 – Evolução da remoção de fósforo e adição de alumínio ao longo das dosagens efectuadas.

Através da Figura 50, é possível observar que, para tratamentos de coagulação-floculação que não contemplem adição de polímero, a remoção de fósforo total, assim como, a adição de alumínio residual no efluente tratado, induz um decaimento, ou crescimento, em proporção com a dosagem de coagulante efectuada.

Posteriormente, para o clarificado obtido no SBR12-1, foram utilizadas dosagens mais abrangentes, onde devido à dificuldade de formação de flocos sedimentáveis no ensaio anterior, foi adicionado às amostras, quantidades baixas de polímero, resultando numa decantação substancialmente mais rápida. Na Tabela 26 são apresentadas as dosagens efectuadas, que permitiram atingir resultados práticos, assim como os resultados das análises posteriormente realizadas aos sobrenadantes obtidos.

Tabela 26 – Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-1.

Dosagem		pH	Turvação (UTN $\pm$ 5%)	SST (mg/l)	Al. total (mg/l)	CQO total (mg/l)	CQO solúvel (mg/l)	PT (mg P/l)
(mg/l)	(ml)							
0	0,0	7,29	50,0	210	0,00	328	70	16,9
100	5,0	7,29	4,7	*	0,94	120	92	1,6
150	7,5	7,41	3,0	*	1,04	103	93	0,9
300	15,0	6,78	2,3	*	0,27	75	*	0,4

* Não apresentaram justificação para análise.

A sedimentação dos flocos formados, apenas foi conseguida para dosagens de sulfato de alumínio acima dos 100 mg/l, quantidade bastante elevada para o panorama real. É possível observar, pelos dados acima apresentados, o elevado nível de acabamento possibilitado por este tratamento físico-químico, proporcionando diminuição de concentrações de CQO e fósforo. De realçar o aumento de CQO solúvel, que encontra explicação no facto do polímero se apresentar como uma substância orgânica, aumentando residualmente o CQO solúvel.

A redução dos parâmetros medidos, a níveis legislativamente aceites para descarga de águas residuais aumenta com o aumento das dosagens, no entanto, foi possível observar que dosagens muito elevadas, produzem uma quantidade de lamas muito maior, sendo por isso desaconselhada, face à qualidade do efluente tratado, obtido com dosagens de 100 mg/l.

Após os dois ensaios acima referidos, foi efectuado um último, para o clarificado obtido no SBR12-3. Para este ensaio de coagulação-floculação, foram apenas utilizadas as dosagens que anteriormente teriam obtido bons resultados, as quais se apresentam na Tabela 23, estando igualmente presentes os resultados obtidos nas análises aos sobrenadantes efectuadas.

Tabela 27 - Resultados obtidos na coagulação-floculação do clarificado SBR12-3.

Dosagem		pH	Turvação (UTN $\pm$ 5%)	Al. total (mg/l)	CQO total (mg/l)	PT (mg P/l)
(mg/l)	(ml)					
0	0,0	7,12	*	0,00	234	6,5
180	4,5	6,80	0,4	1,50	76	0,2
300	7,5	6,76	1,5	3,16	68	0,1

* Não apresentaram justificação para análise.

Este ensaio serviu de consolidação do que já tinha sido observado nos tratamentos anteriores, apresentando reduções de CQO e PT muito significativas, mas aumentando no entanto a quantidade de lamas produzidas e também a adição de alumínio residual, componente que não existia inicialmente. O resultado nos tratamentos, consoante a dosagem, é bem explanado na Figura 51, que apresenta a sedimentação, aquando das dosagens de 300 mg/l e 180 mg/l.

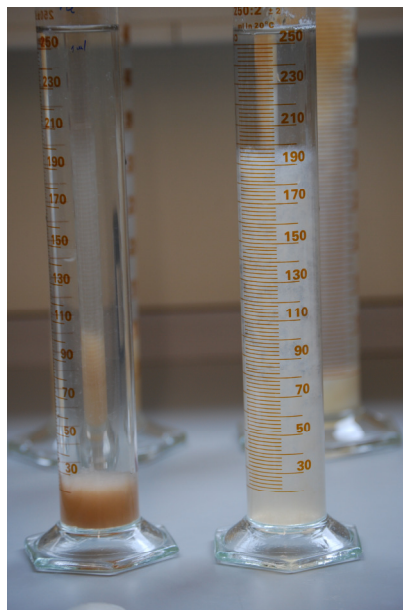


Figura 51 – Sedimentação dos clarificados SBR12-3 para dosagens de 300 mg/l (à esq. decantado) e 180 mg/l (à dir. em decantação).

Após a realização dos ensaios acima explicitados, foi possível a observação microscópica dos flocos formados, os quais, pela sua formação filamentosa e decantação debilitada suscitaram curiosidade nesse sentido.

Assim, foi possível a observação microscópica dos flocos filamentosos compostos por pequenos organismos que se acreditam ser diatomáceas, influenciando novamente a sedimentabilidade das lamas, neste caso, dos flocos formados (Figura 52).

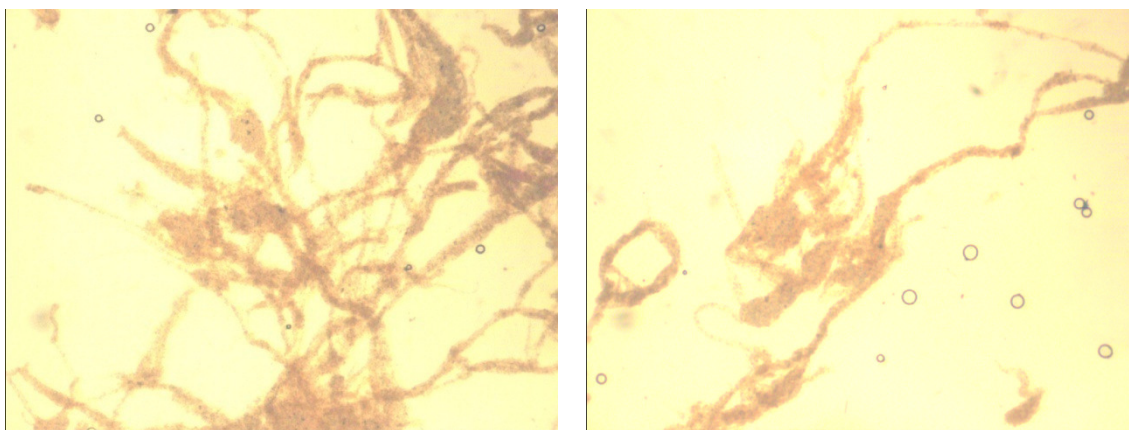


Figura 52 – Observação microscópica (x 500) dos flocos formados aquando do tratamento físico-químico.

4.5.3. Conclusões

O tratamento físico-químico por coagulação-floculação permite obter efluentes tratados com elevada qualidade, no que respeita a CQO, SST e PT, atingindo valores, abaixo dos valores limite de emissão legislados para descargas de águas residuais. A desvantagem apresentada prende-se, com a adição ao efluente, de compostos químicos que não existiam inicialmente, como seja o caso do alumínio neste ensaio.

Como tratamento de acabamento, utilizado para a remoção de fósforo dos efluentes de vinificação biologicamente tratados, o sulfato de alumínio é um coagulante eficaz quando utilizado em dosagens na ordem de 150 mg/l. A coagulação-floculação permite igualmente a redução de CQO total e solúvel. No entanto, a adição de polímero para melhores resultados de decantação, aumenta ligeiramente estes valores.

Uma elevada dosagem de sulfato de alumínio, superior a 200 mg/l, resulta na alta remoção de SST, PT e CQO, no entanto, apresenta valores elevados de concentração de alumínio residual.

Quando não existe aplicação de polímero, pode dizer-se que a remoção de fósforo e a concentração de alumínio evoluem numa base proporcional à dosagem de coagulante efectuada.

Os flocos formados com a utilização de sulfato de alumínio no tratamento por coagulação-floculação, origina, juntamente com o efluente de vinificação, flocos filamentosos de sedimentabilidade extremamente difícil, sendo esta facilitada apenas para dosagens elevadas, na ordem dos 200 mg/l. Esta dificuldade proporciona assim velocidades de decantação bastante prolongadas, o que aliado à elevada quantidade de coagulante necessário, se torna impraticável para uma estação de tratamento real.

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Do projecto de investigação realizado, foi possível a retenção de uma vasta e complexa gama de informação no que aos efluentes de vinificação diz respeito. A primeira grande conclusão e de relativa importância na compreensão destes efluentes industriais, foi o facto de existirem diversas vertentes nos constituintes destes, tanto em termos de caudal como carga poluente. O efluente industrial estudado neste projecto, teve origem num centro de produção de vinhos que, ao contrário das adegas, não apresenta sazonalidade anual em termos de caudal, exibindo no entanto, flutuações diárias de carga poluente bastante significativas. Estes são factores que, no dimensionamento e exploração de um tratamento biológico de efluentes deverão ser tidos em consideração.

Estas flutuações estiveram bem patentes na análise qualitativa do efluente, que apresentou, durante a fase de amostragem, variações de CQO na gama dos 2000 – 8000 mg/l, demonstrando na perfeição o facto de ser um efluente de carga poluente inconstante. Desta matéria orgânica, cerca de 50% a 60% apresentou uma componente biodegradável, revelando a possibilidade de tratamento biológico como método de depuração. No entanto, foi observado que, os efluentes provenientes desta indústria possuem, na sua constituição um défice de nutrientes, apresentando-se neste estudo com uma relação CBO/N/P de 100/2,7/0,7.

Os ensaios de tratabilidade conjunta de efluente de vinificação e efluente doméstico, proporcionaram a realização de várias provas, recorrendo a diferentes proporções de cada efluente, e consequentemente, diferentes cargas orgânicas iniciais. Foi possível observar uma carga orgânica inicial óptima na ordem de 0,4 g CQO_{solúvel}/g MLSS que, aliado a um tempo de reacção de cerca de 7 horas, proporcionou a obtenção de percentagens de remoção de CQO acima dos 80%.

Através dos ensaios em SBR foi possibilitado o acompanhamento do comportamento da biomassa presente no reactor biológico, que revelou a existência de patamares de consumo de matéria orgânica, proporcionando assim, pela simples análise da depleção de oxigénio dissolvido, uma visão geral do funcionamento de uma unidade de tratamento.

A existência de terras de diatomácea no processo de fabrico de vinho e consequentemente nos efluentes por ele originados, revelou algumas desvantagens, nomeadamente, uma adição de CQO ao efluente e ainda uma interferência no processo de sedimentação da biomassa, proporcionando tempos de sedimentação muito longos, isto é, velocidades de decantação muito

baixas. Será de importância relativa, a realização de um estudo mais aprofundado sobre a influência da presença destas terras, utilizadas no processo de clarificação dos vinhos, no tratamento biológico de efluentes de vinificação.

Na modelação cinética efectuada, foi permissível a observação de constantes cinéticas divergentes para diferentes cargas orgânicas aplicadas ao reactor, obtendo-se no entanto, bons resultados nas simulações apoiadas nos modelos *Monod* e *Haldane/Andrews*, não tendo sido observada inibição por substrato. Neste tipo de estudo é impreterível ter a noção que os modelos utilizados e consequentemente os parâmetros cinéticos calculados, são quantificados para um tipo de efluente cujas características se apresentam constantes. Tal não acontece quando se tratam efluentes reais, cujas características em termos de cargas poluentes oscilam temporalmente, como foi visível aquando da realização do presente projecto.

O tratamento físico-químico por coagulação-floculação, mostrou-se ser um bom instrumento para a remoção de CQO, SST e fósforo que não fora removido através de processos biológicos, tendo sido atingidos no decorrer dos ensaios, valores abaixo dos valores limite de emissão, legislados para descargas de águas residuais. A utilização de sulfato de alumínio como coagulante neste tipo de efluente, permitiu concluir sobre a eficácia na remoção de CQO e PT para dosagens acima dos 150 mg/l, sendo que abaixo dessas concentrações são formados flocos filamentosos de sedimentabilidade muito reduzida. A elevada quantidade de químico necessário para contornar esta situação, torna impraticável o uso deste coagulante para a realidade das estações de tratamento de efluentes de vinificação.

Intercalando o conhecimento obtido ao longo do desenvolvimento do projecto de investigação e com base nos resultados obtidos pelos ensaios experimentais realizados foi permissível a conclusão de algumas vantagens que advêm do tratamento biológico conjunto de efluentes de vinificação e doméstico, obtendo-se uma melhor remoção biológica de nutrientes presentes no efluente doméstico, um controlo de poluição industrial mais eficaz, visto que as descargas pela indústria efectuadas seriam alvo de controlo por entidades municipais, neste caso as ETAR municipais e ainda a implementação de uma estratégia *win-win* para ambas as partes no tratamento dos seus efluentes.

O efluente utilizado para a realização deste estudo, permite antever uma boa relação anual em termos de receptividade de caudal e carga poluente na ETAR municipal, visto que foi possível concluir que não existem alterações significativas anuais, nos parâmetros estudados. De notar que, para este projecto não foram estudados os limites impostos para descarga nos colectores municipais, sendo este um estudo imperativo quando se pretende estudar a viabilidade desta opção, minimizando o pagamento de coimas.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agnew, R.H., Mundy, D.C., Spiers, T.M., Greven, M.M., “*Waste stream utilization for sustainable viticulture*”, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.
- Almeida, Elsa R. Lages, “*Avaliação da Biodegradabilidade Aeróbia de Efluentes Vinícolas*” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- Andreottola, G., Foladori, P., Nardelli, P., Denicolo, A., “*Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor*”, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.
- Anjo, Sérgio Nuno Cerqueira, “*Desempenho de reactores SBR para o tratamento de efluentes vínicos*” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- Brucculeri, M., Bolzonella D., Battistoni, P., Cecchi, F., “*Treatment of mixed municipal and winery wastewaters in a conventional activated sludge process: a case study*”, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Pérez-Espinosa, A., Pérez-Murcia, M.D., “*Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components*”, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.
- Cheng, Chia-Yau, “*Sistemas naturais de tratamento de águas residuais*”, Tecnologias e sistemas de tratamento de águas II, MIEA - FEUP, 2007.
- Coetzee, G., Malandra, L., Wolfaardt, GM, Viljoen-Bloom, M, “*Dynamics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent*”, Water SA Vol. 30, No. 3, July, ISSN 0378-4738, 2004
- Constantino, Maurício G., Silva, Gil V. J., Donate, Paulo M., “*Fundamentos de química experimental*”, edusp.
- Decreto Regulamentar n.º23/95 de 23 de Agosto, que define regras às quais devem estar sujeitas as descargas de águas residuais nos colectores municipais.
- Decreto-Lei 46/94 de 22 de Fevereiro referente ao licenciamento da utilização do domínio hídrico.

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto relativo à qualidade da água em função dos seus principais usos.

Directiva 2000/60/CE de 23 de Outubro de 2000, Directiva Quadro da Água.

Directiva 91/271/CEE de 21 de Maio, referente à recolha, tratamento e descarga de águas residuais.

Directiva 91/676/CEE de 12 de Dezembro, referente à protecção das águas contra contaminação por nitratos.

EAWG, “*AQUASIM 2.0: Computer program for the identification and simulation of aquatic systems*”, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology, Dübendorf, 1998.

Enovit, “*O sector da vinha e do vinho em Portugal*”, 2007, acedido em 22-05-2009. URL: www.enovitportugal.com/pdf/Sector_Vitivinicola2007.pdf

Especialização em Produção Enológica – Vinificação, acedido em 17-05-2009. URL: www.aesbuc.pt/twt/ETGI/MyFiles/MeusSites/Enologia/2005/index.htm

Haynes, E., Stevens, G., Russell, P., “*Winery wastewater treatment*”, Environmental Protection Agency, Project No. 12060 EUZ.

Instituto do Vinho e da Vinha, acedido em 15-05-2009. URL: www.ivv.min-agricultura.pt

Jourjon, F., Khaldi, S., Reveillere, M., Thibault, C., Poulard, A., Chretien, P., Bednar, J., Microbiological characterization of winery effluents: an inventory of the sites for different treatment systems, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.

Laboratório de Engenharia Sanitária, “*LES Relatório: Caracterização de efluente industrial*”, FEUP, 2005.

Lei n.º58/2005 de 29 de Dezembro, transposição para ordem jurídica nacional da Directiva 2000/60/CE.

Luís, Paula M. dos Santos Sá, “*Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural*”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, MEA 2009.

Metcalf Eddy, “*Wastewater Engineering-Treatment and Reuse*”, Fourth Edition, McGraw-Hill, 2003.

Moreira, M. Cândida, Maia, M. Odete, “Estratégia do processo de vinificação face à poluição provocada pelos efluentes das adegas.”, Comissão de Coordenação da Região Centro, 1996.

Pinho, M. Louro da Fonseca, “*Aplicabilidade do reactor MBBR no tratamento de efluentes vínicos*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.

Pinho, Margarida Louro da Fonseca, “*Aplicabilidade do reactor MBBR no tratamento de efluentes vínicos*” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.

Pirra, António José, “*Caracterização e Tratamento de Efluentes Vinícolas da Região Demarcada do Douro*”, Dissertação de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real 2005.

Regulamento (CE) nº 1493/1999 do conselho de 17 de Maio de 1999 - Estabelece a organização comum do mercado vitivinícola

Rodrigues, A. C., Moreira, P., Oliveira, J. A., Oliveira, J. M., Melo, L., Brito, A. G., “*Tratamento de efluentes líquidos na indústria alimentar: o caso dos sectores vinícola e cervejeiro*”, 2º Seminário de Engenharia Ambiental e dos Recursos Naturais: novos desafios para o século XXI, UTAD, Vila Real 2004.

Sheridan, C. M., Bauer F.F., Burton S., Lorenzen, L., “*A critical process analysis of wine production to improve cost, quality and environmental performance*” Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.

Stricker, A. E., Racault, Y., “*Application of Activated Sludge Model No. 1 to biological treatment of pure winery effluents: case studies*” Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.

VinhosNet, acedido em 15-05-2009. URL: www.vinhosnet.com.br/index.php

Vlyssides, A.G., Barampouti, E.M. e Mai S., “*Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries*”, Water Science and Technology, Vol 51 nº 1, IWA Publishing 2005.

Wisconsin – Department of Natural Resources, “*Wastewater Characterization for Evaluation of Biological Phosphorus Removal - Wastewater Fractionation*”, 2006, acedido a 17-06-2009. URL: www.dnr.state.wi.us

Wisconsin – Department of Natural Resources, “*Wastewater Characterization for Evaluation of Biological Phosphorus Removal - Biological Kinetic Parameter Estimation*”, 2006, acedido a 17-06-2009. URL: www.dnr.state.wi.us

7

ANEXOS

Anexo A - Valores limite de emissão para descargas de águas residuais definidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C
CBO ₅ (20°C)	mg/l O ₂	40
CQO	mg/l O ₂	150
SST	mg/l	60
Alumínio	mg/l Al	10
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Manganés total	mg/l Mn	2,0
Cheiro	-	Não detectável na diluição 1:20
Cheiro	-	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual disponível:		
Livre	mg/l Cl ₂	0,5
Total	mg/l Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fósforo total	mg/l P	10 3 - Águas que alimentem lagoas ou albufeiras 0,5 - Lagoas ou albufeiras
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Azoto total	mg/l N	15
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Aldeídos	mg/l	1,0
Arsénio total	mg/l As	1,0
Chumbo total	mg/l Pb	1,0
Cádmio total	mg/l Cd	0,2
Crómio total	mg/l Cr	2,0
Crómio hexavalente	mg/l Cr (VI)	0,1
Cobre total	mg/l Cu	1,0
Níquel total	mg/l Ni	2,0
Mercúrio total	mg/l Hg	0,05
Cianetos totais	mg/l CN	0,5
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Óleos minerais	mg/l	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/l	2,0

Anexo B – Procedimento original utilizado para a realização ensaio experimental de decomposição CQO. (Wisconsin – Department of Natural Resources, 2006)

1. Biodegradable COD (S_{bi}) Determination

Apparatus:

A 10 L bottle (reactor)

Diffuser

0.45 μ m glass fiber filter, beakers, pipettes

COD measurement apparatus

VSS measurement apparatus

Filtration apparatus

Procedure:

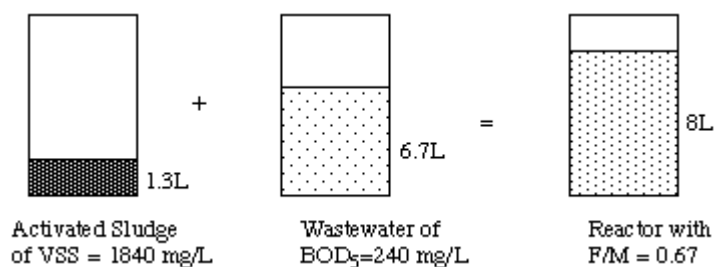
The batch test procedure to determine T_bOD (S_{bi}) consists of the following steps:

Obtain 8 L of composite wastewater sample.

Measure the initial total COD and initial soluble COD (the COD of filtrate passing through a 0.45 μ m filter, COD_f) of the wastewater sample. The COD of the wastewater suspended solids is obtained by subtracting soluble COD from total COD.

Obtain 8 L of acclimated activated sludge.

Place a portion of the wastewater and activated sludge into an 8 L reactor. The dilution ratio used can be the same as the F/M ratio at the treatment plant of interest. For example, the Ashland wastewater treatment plant has the F/M ratio of 0.67; thus, 1.3 L of activated sludge with VSS of 1,840 mg/L can be mixed with 6.7 L of raw sewage with BOD_5 of 240 mg/L to obtain the F/M ratio of 0.67 in an 8 L reactor.



Aerate the reactor to reach a dissolved oxygen level of approximately 2 mg/L. If an air pump with a diffuser does not provide sufficient mixing, add a mechanical mixer. The mixture is aerated for 24 hours, and samples are taken periodically.

Measure the COD of the mixture (COD_m) and the filtrate passing through a 0.45 μ m filter (COD_f). Duplicate or triplicate sample analyses is recommended. The COD of the suspended solids is calculated by subtracting COD_f from COD_m .

For Y and k_d determination, measure the VSS of the mixture and COD of the filtrate passing through a $0.45\ \mu\text{m}$ filter (COD_f) at 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 18, and 24 hours.

Data Analysis:

$T_b\text{OD}$ is the difference between the initial substrate COD and the final unbiodegradable substrate COD in the reactor:

$$T_b\text{OD} = S_{bi} = \text{initial substrate COD} - \text{final substrate COD (Final COD}_f\text{)}$$

where,

initial substrate COD = initial COD_m - initial biomass COD; and
initial biomass COD = initial mixture suspended solids COD - raw wastewater suspended solids COD

Because the wastewater sample is diluted by adding activated sludge to the reactor, the actual $T_b\text{OD}$ is obtained by adjusting the test $T_b\text{OD}$ by the dilution factor.

Calculation of $T_b\text{OD}$:

Use measured total COD and soluble (filtered) COD of wastewater sample to calculate the wastewater suspended solids COD (SS COD_w).

$$\text{SS COD}_w = \text{total wastewater COD} - \text{soluble wastewater COD}.$$

Use measured initial total COD of mixture (COD_m) and soluble (filtered) COD of mixture (COD_s) to calculate initial suspended solids COD of the mixture (SS COD_m).

$$\text{SS COD}_m = \text{initial COD}_m - \text{initial COD}_s.$$

Calculate the mixture biomass COD as follows:

$$\text{Mixture biomass COD} = \text{SS COD}_m - \text{SS COD}_w.$$

Calculate the initial mixture substrate COD as follows:

$$\text{Initial mixture substrate COD} = \text{initial COD}_m - \text{mixture biomass COD}.$$

The final substrate COD of mixture is the measured final soluble (filtered) COD of the mixture. Therefore the test $T_b\text{OD}$ is calculated as follows:

$$\text{Test } T_b\text{OD} = \text{initial mixture substrate COD} - \text{final mixture COD}_s.$$

The test $T_b\text{OD}$ must be adjusted by the dilution ratio to obtain wastewater $T_b\text{OD}$ as follows:

$$\text{Wastewater } T_b\text{OD} = \text{test } T_b\text{OD} \times (\text{volume of mixture} / \text{volume of wastewater}).$$

Personhours needed: 30 hours + acclimation time (0-30 hours depending on wastewater).

2. Soluble Readily Biodegradable COD (S_{bsi}) and Soluble Unbiodegradable COD (S_{usi}) Determination

Apparatus:

Magnetic stirrer, stirring bar, and pH meter

0.45 μm glass fiber filter, beakers,

pipettes

Filtration apparatus

VSS measurement apparatus

COD measurement apparatus

Procedure:

A detailed flocculation method is described as follows:

Add 1 ml of a 100 g/L zinc sulfate solution to a 100 ml wastewater sample and mix vigorously with a magnetic stirrer for 1 minute.

Adjust the pH to approximately 10.5 with 6 Molar sodium hydroxide solution (NaOH).

Settle quiescently for a few minutes.

Withdraw clear supernatant (20 - 30 ml) with a pipette and pass through a 0.45 μm membrane filter.

Measure COD of the filtrate.

Personhours needed: 5 hours.

3. Particulate Slowly Biodegradable COD (S_{bpi}) and Particulate Unbiodegradable COD (S_{upi}) Determination

From the influent biodegradable COD (S_{bi}) (determined by the $T_b\text{OD}$ method) and the influent soluble readily biodegradable COD (S_{bsi}), the particulate slowly biodegradable COD (S_{bpi}) can be obtained:

$$S_{bi} = S_{bsi} + S_{bpi}$$

Finally the particulate unbiodegradable COD (S_{upi}) is obtained by:

$$S_{upi} = \text{total influent COD } (S_{ti}) - \text{biodegradable COD } (S_{bi}) - \text{soluble unbiodegradable COD } (S_{usi})$$

Once the values of S_{bsi} and S_{usi} are obtained together with $T_b\text{OD}$ (or S_{bi}), the COD fractionation of wastewater is completed.

Anexo C – Cálculos teóricos para o arranque do Ensaio de Tratabilidade nº1.

Reactor	Lamas (ml)	Fracção de afluente (%)		Volume de afluente (ml)		COM Inicial (g CQO/g de MLSS)	Concentração inicial (mg/l)			
		ED	EV	ED	EV		SST	CQO	NTK	PT
1	644	1	0	906	0	0,13	2551	312	83	8
2	644	0,8	0,2	725	181	0,20	2567	500	74	7
3	644	0,5	0,5	453	453	0,32	2591	783	59	6
4	644	0,2	0,8	181	725	0,43	2615	1065	44	4
5	644	0	1	0	906	0,51	2631	1254	34	3

Anexo D – Cálculos teóricos para o arranque do Ensaio de Tratabilidade nº2.

Reactor	Lamas (ml)	Fracção de afluente (%)		Volume de afluente (ml)		COM Inicial (g CQO/g de MLSS)	Concentração inicial (mg/l)			
		ED	EV	ED	EV		SST	CQO	NTK	PT
1	686	1	0	714	0	0,10	4191	409	84	12
2	686	0,8	0,2	571	143	0,29	4229	1167	75	13
3	686	0,5	0,5	357	357	0,58	4287	2305	61	14
4	686	0,2	0,8	143	571	0,86	4344	3442	47	15
5	686	0	1	0	714	1,05	4383	4201	38	16

Anexo E – Cálculos teóricos para o arranque do Ensaio de Tratabilidade nº3.

Reactor	Lamas (ml)	Fracção de afluente (%)		Volume de afluente (ml)		COM Inicial (g CQO/g de MLSS)	Concentração inicial (mg/l)			
		ED	EV	ED	EV		SST	CQO	NTK	PT
1	578	1	0	822	0	0,13	3113	396	95	21
2	578	0,8	0,2	658	164	0,30	3209	895	95	20
3	578	0,5	0,5	411	411	0,55	3353	1643	95	20
4	578	0,2	0,8	164	658	0,80	3497	2391	95	19
5	578	0	1	0	822	0,96	3593	2890	94	19

Anexo F – Programa operacional referente ao tratamento biológico SBR24.

[illegible]

Anexo G – Programa operacional referente ao tratamento biológico SBR12.

12-hour cycle (medium initial loading, 0,5 - 0,8 kg CQO/kg MLSS)																								
Duration (h)	0,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Accumulated (h)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5
Hour	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
Aeration	6,0																							
Slow mixing	2,0																							
Settling	1,0																							
Withdraw	1,0																							
Mixing&Feeding	2,0																							
(Hours/cycle) =	12																							
Air pump																								
Mixer																								
Discharge pump																								
Feeding pump																								

Anexo H – Procedimento utilizado para a realização ensaio experimental de adsorção. (Luís, 2009)

Procedimento: Verificar se o CQO solúvel é adsorvido

- Secar o adsorvente na estufa a 105 °C durante 2 horas. Deixar arrefecer num excicador até à temperatura ambiente.
- Filtrar a amostra em estudo.
- Determinar a CQO da amostra filtrada (CQOa). *
- Pesar, para 2 matrizes de 100 ml, a mesma massa conhecida de adsorvente.
- Adicionar rigorosamente 100 ml de amostra filtrada num dos matrizes (matraz 1).
- Adicionar rigorosamente 100 ml de água destilada no outro matraz (matraz 2).
- Num terceiro matraz colocar rigorosamente 100 ml de amostra filtrada (matraz 3).
- Tapar os matrizes e deixá-los em agitação durante o tempo estabelecido (igual para todos) a uma temperatura constante conhecida.
- No fim do tempo de agitação, filtrar uma parte do conteúdo dos matrizes 1 e 2 e determinar a CQO de cada uma (matraz 1 – CQOb; matraz 2 –CQOc).
- Determinar a CQO do conteúdo do matraz 3 (CQOd).
- Realizar os ensaios em duplicado.

$$\text{CQO solúvel adsorvido} = \text{CQOd} - (\text{CQOb} - \text{CQOc})$$

Nota:

Matraz 2: para verificar se ocorre lixiviação do adsorvente

Matraz 3: para eliminar a adsorção nas paredes do matraz

* só para contabilizar a adsorção nas paredes do matraz