



**ELSA RAQUEL
LAGES ALMEIDA**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA
DE EFLUENTES VINÍCOLAS**



**ELSA RAQUEL
LAGES ALMEIDA**

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA
DE EFLUENTES VINÍCOLAS**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Dr. Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, Conceição Lages e José Carlos Almeida, ao meu irmão Sérgio e ao meu namorado Vítor Ruas, pelo incansável apoio que todos me prestaram.

o júri

presidente

Prof.^a Dr.^a Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
professora associada da Universidade do Aveiro

Prof. Dr. António José Guerreiro de Brito
professor auxiliar da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Prof. Dr. Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja (Orientador)
professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A concretização da presente dissertação de mestrado só foi possível graças ao apoio concedido por diversas pessoas. Assim, a autora deseja expressar os seguintes agradecimentos:

- ao orientador, Professor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja, da Universidade de Aveiro, pela orientação deste trabalho e pelo apoio que sempre demonstrou;
- à Professora Maria Isabel Fernandes Capela, do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro pela ajuda no planeamento da execução do trabalho, particularmente no que respeita à modelação do trabalho prático realizado;
- aos colegas Mestrandos e Bolseiros do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, principalmente à colega Margarida Louro, pelo excelente acolhimento durante o período inicial de aprendizagem e desenvolvimento das metodologias analíticas ambientais desenvolvidas no departamento, pela recolha de bibliografia para o desenvolvimento do trabalho, e pela ajuda na modelação dos ensaios práticos realizados;
- aos responsáveis da SIMRIA que cederam, sempre que necessário, lamas biológicas recolhidas na corrente de recirculação do sistema de lamas activadas da estação de tratamento de efluentes domésticos situada em Aveiro – Cacia;
- a todos os meus amigos, por toda a amizade e pelo incentivo que demonstraram ao longo destes anos de trabalho;
- aos meus pais, por todo o apoio e incentivo que me deram para a conclusão deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigada!

palavras-chave

biodegradabilidade aeróbia, tratamento de efluentes, efluente vinícola, modelação, sequencing batch reactor.

resumo

O presente trabalho pretendeu analisar a biodegradabilidade aeróbia de efluentes vinícolas e a aplicação prática do reactor do tipo Sequencing Batch Reactor (SBR) no tratamento desses efluentes.

Os ensaios de biodegradabilidade realizados ao efluente permitiram avaliar a capacidade de degradação da matéria orgânica existente na sua composição. Os testes realizados demonstraram que, para todas as condições aplicadas, foram obtidas taxas de remoção de CQO acima dos 90%, após as 48h de operação. A partir destes ensaios foi ainda possível definir modelos de cinética biológica para o efluente em análise.

A modelação efectuada, seguindo as cinéticas de degradação típicas de Haldane/Andrews ou de Monod, demonstrou que, para a concentração de sólidos de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, existe inibição pelo substrato, adequando-se o modelo de Haldane. Já nas restantes condições testadas (3 e $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$) não existiram parâmetros inibidores no sistema de tratamento do efluente vinícola, adequando-se o modelo de Monod.

Posteriormente efectuaram-se ensaios em dois reactores SBR à escala laboratorial, com concentrações de sólidos semelhantes, $1,5$ e $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, definidas de acordo com os valores propostos em bibliografia para o tratamento deste tipo de efluente.

Da análise dos resultados obtidos com a realização dos ensaios à escala laboratorial e adoptando os reactores do tipo SBR, foi possível concluir que os efluentes vinícolas podem ser tratados neste tipo de sistemas com sucesso. No entanto, verificou-se uma maior aplicabilidade prática do reactor com uma concentração de SSV de $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, com maior eficiência em termos de remoção de carga poluente, principalmente perante cargas mais elevadas, e com um controlo laboratorial facilitado. Com os ensaios realizados foi ainda possível verificar que, para as condições operatórias aplicadas, a percentagem de remoção de CQO foi superior a 95%. Os resultados mais elevados registaram-se nas cargas 2 e $2,5 \text{ KgCQO.L}^{-1}$, para a qual se obtiveram valores de 99% de remoção para os reactores SBR I e SBR II.

keywords

aerobic biodegradability, wastewater treatment, winery effluent, mathematical modelling, sequencing batch reactor.

abstract

This work evaluated the aerobic biodegradability of the winery effluents and the application of one type of technology – Sequencing Batch Reactors.

The biodegradability tests allowed the evaluation of the capacity of degradation of the organic matter existent on their composition. The tests demonstrate that, for all the conditions applied, the COD removal rates were higher than 90%, after 48h of operation. With this kind of tests, was also possible to define biological kinetic models for the effluent in study.

The mathematical modelling was performed using Haldane/Andrews or Monod degradation kinetics. For de biomass concentration of $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, the best fit was obtained with Haldane model indicating the possibility of inhibition by substrate. In the others conditions tested (3 and $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$), the best fit was obtained with Monod equation, there were no parameters that could cause inhibition on the winery effluent treatment system.

After the biodegradability tests and the kinetic modelling, was accomplished rehearsals SBR reactors at laboratorial scale, with biomass concentration of $1,5$ and $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$. These conditions were defined following values proposed in bibliography for this kind of effluent treatment.

The analysis of the results reached, led to the conclusion that winery effluents could be treated, successfully, with this kind of treatment systems (SBR). However, the accomplished rehearsals with the reactor of $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ biomass concentration, showed more applicability to operate at real scale, with more efficiency on the organic matter removal, specially in the presence of highest load. With the accomplished rehearsals was also possible concluding that, operating with the applied conditions, the COD removal was higher than 95%. The higher results were obtained for the volumetric loads of 2 and $2,5 \text{ KgCQO.L}^{-1}$, with COD removal rates higher than 99%, for both reactors SBR I and SBR II.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I – A INDÚSTRIA VINÍCOLA E SEUS IMPACTOS NO AMBIENTE ...	1
1. A VINHA E O VINHO	1
1.1. A cultura da vinha em Portugal	2
1.2. Breve descrição do processo da vinificação	6
1.3. O efluente vinícola	11
1.4. Os impactos ambientais da vinificação	15
CAPÍTULO II – TRATAMENTOS PARA EFLUENTES VINÍCOLAS	19
2. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS	19
2.1. Tratamento biológico	21
2.1.1. Tratamento biológico anaeróbio	21
2.1.2. Tratamento biológico aeróbio	26
2.2. Tratamento biológico com alimentação sequencial – SBR	31
2.2.1. Estudos da eficiência de reactores SBR	34
CAPÍTULO III – OBJECTIVOS E METODOLOGIA DO TRABALHO	37
3.1. Objectivos do trabalho desenvolvido	37
3.2. Metodologia do trabalho	38
CAPÍTULO IV – ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	41
4. INTRODUÇÃO	41
4.1. Material e métodos	41
4.2. Apresentação e discussão dos resultados	43
4.3. Conclusões preliminares	61

CAPÍTULO V – MODELOS CINÉTICOS	63
5. MODELAÇÃO CINÉTICA	63
5.1. Modelos de cinética biológica	63
5.2. Modelização cinética	71
5.3. Determinação das constantes cinéticas	71
5.4. Conclusões preliminares	79
CAPÍTULO VI – ENSAIOS COM REACTORES SBR	81
6.1. Descrição do esquema laboratorial	81
6.2. Condições de arranque dos reactores SBR	83
6.3. Monitorização da operação dos reactores	85
6.4. Apresentação e discussão dos resultados	86
6.5. Conclusões preliminares	96
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES	97
BIBLIOGRAFIA	99

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I – A INDÚSTRIA VINÍCOLA E SEUS IMPACTOS NO AMBIENTE	1
Figura 1. Diagrama simplificado do fabrico do vinho branco e respectivos poluentes	9
Figura 2. Diagrama simplificado do fabrico do vinho tinto e respectivos poluentes	10
CAPÍTULO II – TRATAMENTOS PARA EFLUENTES VINÍCOLAS	19
Figura 3. Esquema do processo de digestão anaeróbia	22
Figura 4. Ciclo do processo de um SBR	32
CAPÍTULO III – OBJECTIVOS E METODOLOGIA DO TRABALHO	37
CAPÍTULO IV – ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	41
Figura 5. Instalações laboratoriais dos ensaios de biodegradabilidade e sistema de arejamento	41
Figura 6. Evolução do $CQO_{solúvel}$ para os ensaios $X_{1,5} S_1$, $X_{1,5} S_3$, $X_{1,5} S_5$ e $X_{1,5} S_7$	44
Figura 7. Evolução do $CQO_{solúvel}$ para os ensaios $X_3 S_1$, $X_3 S_3$, $X_3 S_5$ e $X_3 S_7$	45
Figura 8. Evolução do $CQO_{solúvel}$ para os ensaios $X_{4,5} S_1$, $X_{4,5} S_3$, $X_{4,5} S_5$ e $X_{4,5} S_7$	46
Figura 9. Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa de $X = 1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$	47
Figura 10. Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa de $X = 3 \text{ gSSV.L}^{-1}$	48
Figura 11. Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa de $X = 4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$	49
Figura 12. Evolução da percentagem de remoção de CQO para as várias concentrações de carga poluente introduzida nos diversos ensaios	51
Figura 13. Evolução da percentagem de remoção de CQO para as várias concentrações de biomassa estudadas	52
Figura 14. Evolução do teor em sólidos para as várias concentrações de biomassa estudadas durante os ensaios de biodegradabilidade	54
Figura 15. Evolução do crescimento de sólidos nos reactores durante as 48 horas de desenvolvimento dos ensaios de biodegradabilidade	55

Figura 16. Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios $X_{1,5} S_1$, $X_{1,5} S_3$, $X_{1,5} S_5$ e $X_{1,5} S_7$	56
Figura 17. Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios $X_3 S_1$, $X_3 S_3$, $X_3 S_5$ e $X_3 S_7$	57
Figura 18. Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios $X_{4,5} S_1$, $X_{4,5} S_3$, $X_{4,5} S_5$ e $X_{4,5} S_7$	58
Figura 19. Evolução das velocidades máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados	59
CAPÍTULO V – MODELOS CINÉTICOS	63
Figura 20. Comparação entre a velocidade específica de remoção de substrato com inibição e sem inibição	69
Figura 21. Declives equivalentes à velocidade específica máxima de remoção de substrato ($g\ CQO \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)	72
Figura 22. Declives equivalentes à velocidade máxima de remoção de substrato ($g\ CQO \cdot g\ SSV^{-1} \cdot dia^{-1}$)	72
Figura 23. Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de $1,5\ g\ SSV \cdot L^{-1}$	75
Figura 24. Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de $3\ g\ SSV \cdot L^{-1}$	76
Figura 25. Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de $4,5\ g\ SSV \cdot L^{-1}$	77
Figura 26. Desvios entre velocidades reais determinadas laboratorialmente e as velocidades calculadas pelos modelos cinéticos	78
CAPÍTULO VI – ENSAIOS COM REACTORES SBR	81
Figura 27. Esquema das unidades laboratoriais utilizadas nos ensaios laboratoriais	82
Figura 28. Imagens das instalações laboratoriais em operação	83
Figura 29. Esquema do ciclo de funcionamento dos reactores	84
Figura 30. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR I em função do tempo de operação	87
Figura 31. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR II em função do tempo de operação	87

Figura 32. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR I nas cargas de arranque	88
Figura 33. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR II nas cargas de arranque	89
Figura 34. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR I nas cargas intermédias	90
Figura 35. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR II nas cargas intermédias	90
Figura 36. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR I nas cargas finais do ensaio	91
Figura 37. Variação do $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída do reactor SBR II nas cargas finais do ensaio	92
Figura 38. Valores de percentagem de remoção de CQO para os dois reactores, nos diferentes estados estacionários que foram atingidos nas várias condições operatórias ...	93
Figura 39. Evolução da percentagem de remoção de CQO nos dois reactores testados para os diferentes estados estacionários atingidos	93
Figura 40. Remoção de CQO para cada razão F/M nos diferentes estados estacionários dos reactores I e II	94
Figura 41. Relação entre a carga orgânica volúmica aplicada e removida nos reactores...	95
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES	97

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I – A INDÚSTRIA VINÍCOLA E SEUS IMPACTOS NO AMBIENTE	1
Tabela 1. Composição do efluente vinícola por fases	12
Tabela 2. Características dos efluentes vínicos	14
CAPÍTULO II – TRATAMENTOS PARA EFLUENTES VINÍCOLAS	19
Tabela 3. Principais vantagens e desvantagens do tratamento biológico com alimentação sequencial	33
CAPÍTULO III – OBJECTIVOS E METODOLOGIA DO TRABALHO	37
CAPÍTULO IV – ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	41
Tabela 4. Matriz experimental para os ensaios de biodegradabilidade	42
Tabela 5. Evolução dos SSV nos reactores durante os ensaios de biodegradabilidade	53
Tabela 6. Velocidades máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	58
Tabela 7. Velocidades máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados ($\text{g CQO}\cdot\text{g SSV}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$)	59
CAPÍTULO V – MODELOS CINÉTICOS	63
Tabela 8. Classificação dos modelos cinéticos	65
Tabela 9. Parâmetros obtidos por modelação cinética – modelo de Monod	73
Tabela 10. Parâmetros obtidos por modelação cinética – modelo de Haldane	73
Tabela 11. Cálculo da velocidade máxima específica de remoção de substrato observável (ν^*) e da concentração de substrato à qual se observa ν^* (S^*)	74
Tabela 12. Identificação do modelo cinético que se adequa às condições laboratoriais testadas e respectivos parâmetros	78
CAPÍTULO VI – ENSAIOS COM REACTORES SBR	81
Tabela 13. Caracterização do efluente vínico	81
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES	97

CAPÍTULO I – A INDUSTRIA VINICOLA E SEUS IMPACTOS NO AMBIENTE

“Deus apenas fez a água, mas o Homem fez o vinho.”

(HUGO, Victor *in.* www.citador.pt, 2006)

1. A VINHA E O VINHO

O momento e a localidade, em que o homem bebeu o primeiro trago de vinho, continua a ser um mistério nos dias de hoje, mesmo após a investigação já realizada por todo o mundo. Repleto de simbologia, impregnado de religiosidade e de misticismo, o vinho surge desde muito cedo na nossa literatura, tornando-se fonte de lendas e inspiração de mitos. Pela literatura verifica-se que as antigas civilizações elegeram deuses responsáveis por difundir a cultura e a produção do vinho entre os Homens, como Dionísio na Grécia e Baco em Roma, enquanto outros partilhavam da opinião de que o vinho nascera no Oriente. Em conclusão, e desde os tempos mais remotos, o vinho desempenha um papel de relevo em quase todas as civilizações (www.e-mercatura.net, 2006).

Historicamente é atribuído ao último período da era terciária o surgimento da videira, tendo a viticultura sido inicialmente desenvolvida nas planícies da Suméria e nas margens do Nilo. Contudo, foi por intermédio dos Fenícios e dos Gregos que o vinho chegou à Europa e, com a ocupação romana, a cultura do vinho consolidou-se na Europa central. Assim, as vinhas italianas são de origem grega, as francesas de origem romana e as espanholas de origem fenícia (www.lusawines.com, 2006).

No que concerne a Portugal, não se sabe precisar quando é que o vinho surgiu, pensando-se que as primeiras vinhas tenham sido cultivadas pelos Fenícios. As particularidades do solo e clima, assim como as diferentes castas, permitiram a produção de vinhos de alta qualidade e tipicidade, em várias regiões portuguesas.

1.1. A cultura da vinha em Portugal

Apesar das incertezas existentes, pensa-se que a vinha tenha sido cultivada pela primeira vez na Península Ibérica (vale do Tejo e Sado), há cerca de 2000 anos a.C., pelos Tartessos, que terão sido dos mais antigos habitantes desta Península e cuja civilização se descreve na literatura como bastante avançada. O vinho era utilizado para negociações comerciais com outros povos, servindo de moeda de troca no comércio de metais. No século VII a.C. surge outra civilização na Península Ibérica, os Gregos, que desenvolveram a viticultura, dando especial atenção à arte de fazer o vinho (www.e-mercatura.net, 2006).

Posteriormente, registos históricos sustentam que no século VI a.C. os Celtas trouxeram variedades de videira, que já cultivavam, para a Península Ibérica. Este povo ter-se-á fundido com os Iberos, surgindo por isso os Celtiberos, ascendentes dos Lusitanos, afirmando-se no século IV a.C.

A evolução e modernização da cultura da vinha surge com o contributo de um novo povo, os Romanos que surgiram na Península em 194 a.C. A romanização permitiu a introdução de novas variedades de vinha e o aperfeiçoamento de determinadas técnicas de cultivo, nomeadamente a poda. Nesta época registou-se um considerável desenvolvimento da cultura da vinha, pela pressão exercida com a necessidade de enviar vinho frequentemente para Roma, onde não havia produção suficiente para satisfazer a procura, uma vez que o consumo se encontrava em crescimento.

Os romanos legaram-nos muitas das bases da viticultura moderna e as exigências quanto à classificação e apreciação das colheitas (Salvador, 2003).

Após o período de domínio dos Romanos, seguiram-se as invasões bárbaras. Os Visigodos ganharam a Península Ibérica em 585 d.C., verificando-se com o decorrer do tempo, a fusão de raças e culturas, passando-se do paganismo para o Cristianismo. Esta nova civilização adoptou igualmente o vinho, considerando-o como a bebida digna de povos “civilizados”, mas não foram introduzidas quaisquer inovações no cultivo da videira (www.e-mercatura.net, 2006).

Nos séculos VI e VII d.C. dá-se a grande expansão do Cristianismo e o vinho torna-se indispensável para fins litúrgicos, facto evidenciado por documentos canónicos da época que consideram a obrigatoriedade da utilização de vinho genuíno da videira na celebração da missa.

No século VIII, surgiram outras vagas de invasores, com influência árabe, permitindo que se iniciasse um novo período na vitivinicultura ibérica. Apesar do povo árabe excluir da sua dieta o vinho, a sua produção e a cultura da vinha não foram proibidas, já que para este novo povo, a agricultura era considerada importantíssima. Assim Lisboa manteve o seu comércio tradicional de exportação de vinho.

Entre os séculos XII e XIII, o vinho tornou-se o principal produto exportado do território português, o que se encontra documentado em doações, legados, livros de aniversários e de tombos de bens, etc.

Em 1143, dá-se a conquista da totalidade do território português aos mouros por D. Afonso Henriques. Posteriormente, em 1249, esta conquista possibilitou que Ordens religiosas, militares e monásticas se instalassem, povoando e arroteando extensas regiões, que se tornaram em centros activos de colonização agrícola, o que se repercutiu no alargamento das áreas de cultivo da vinha. A partir desta época, o vinho passou a fazer parte da dieta do Homem medieval e assumiu um papel relevante nas cerimónias religiosas. Assim, os clérigos, igrejas e mosteiros, em posição dominante na altura, desenvolveram um forte interesse pela cultura da vinha.

Na segunda metade do século XIV, a produção do vinho teve um incremento significativo, renovando e aumentando a sua exportação. A preferência pelo cultivo da vinha, deveu-se ao facto de exigir menos mão-de-obra que os cereais e conseqüentemente, representarem menor encargo para os senhores da terra. Por este facto, os cereais sofreram nesta época uma quebra de produção, chegando ao ponto de ser necessário importar trigo para satisfazer as necessidades do País.

No período da expansão portuguesa, período dos Descobrimentos (séculos XV e XVI), o vinho foi um dos produtos mais transportados pelas naus e galeões portugueses para a Índia, passando o vinho a assumir um papel de relevo entre as exportações. Em meados do século XVI, Lisboa era o maior centro de distribuição de vinho do império, graças à expansão marítima portuguesa.

No ano de 1703, século XVIII, Portugal e Inglaterra assinam o Tratado de Methwen, que veio regulamentar as trocas comerciais entre os dois países. Portugal ficou obrigado a abrir o seu mercado à importação de lã inglesa, ficando com a exportação dos vinhos facilitada para Inglaterra. Este tratado contribuiu para a afirmação da produção vinícola em Portugal, em prejuízo da indústria dos lanifícios. Os vinhos exportados passaram a representar cerca de 60% do valor total das exportações de “produtos do

reino” e o vinho do Porto, por si só, cobria praticamente as importações de mantimentos (www.e-mercatura.net, 2006 e <http://historiaaberta.com>, 2006).

No século XVIII, a vitivinicultura foi fortemente influenciada por uma personalidade, o Marquês de Pombal, que implementou medidas proteccionistas na região do Alto Douro, através da criação da Companhia Geral da Agricultura das Vinhas do Alto Douro, em 1756. Estas medidas surgiram no sentido de fazer face a uma crise derivada da elevada procura do vinho do Porto no estrangeiro, e às suas altas cotações. No sentido de dar resposta a esta procura desenfreada, o vinho começou a ser produzido tendo em conta somente a quantidade, em detrimento da qualidade. A Companhia criada por Marquês de Pombal surgiu com os objectivos de disciplinar a produção e o comércio dos vinhos da região, ou seja, determinar os preços dos vinhos, fiscalizar e classificar a sua qualidade e regular a sua produção e comércio. Em 1777, D. Maria I assume a função de ministra do Reino, após a queda de Marquês de Pombal, e retira alguns privilégios à Companhia Geral da Agricultura das Vinhas do Alto Douro. Em 1852, a Companhia foi extinta, surgindo a Comissão Reguladora da Agricultura e Comércio dos Vinhos do Alto Douro (www.e-mercatura.net, 2006 e Salvador, 2003).

O século XIX tornou-se um período marcante, pela negativa, para a vitivinicultura devido às várias pragas que surgiram e que dizimaram as vinhas ao longo de todo o país. Em 1840, surge o oídio, que destruiu cepas, principalmente entre 1850 e 1860. Em 1865 a praga da filoxera surgiu inicialmente na região do Douro e rapidamente se espalhou a todo o país, devastando a maior parte das regiões vinícolas. A única excepção verificada situou-se em Colares, uma região com terrenos arenosos, onde a filoxera não se consegue desenvolver (areias). O combate antifiloxera envolveu o Estado e os viticultores, que recuperaram as vinhas doentes e plantaram novos vinhedos através da técnica da enxertia.

Na transição do século XIX para o século XX, a agricultura continuava a ser a base da economia portuguesa, desenvolvendo-se três produtos essenciais no mercado: o vinho, a cortiça e a fruta.

O início do século XX fica marcado pela Exposição Universal de Paris, em que Portugal participou activamente, dando especial enfoque à secção da agricultura, considerado na altura, o sector mais importante da nossa representação.

Em 1907/1908 deu-se início ao processo de regulamentação oficial de várias denominações de origem portuguesa. Para além da região produtora de Vinho do Porto e dos vinhos de mesa Douro, demarcaram-se as regiões de produção de outros vinhos,

como foi o caso dos vinhos da Madeira, Moscatel de Setúbal, Carcavelos, Dão, Colares e Vinho Verde.

Com o Estado Novo (1926/1974) surge a Organização Corporativa e de Coordenação Económica, com poderes para efectuar orientação e fiscalização do conjunto de actividades e organismos envolvidos. Neste contexto foi criada a Federação dos Vinicultores do Centro e Sul de Portugal, um organismo corporativo dotado de grandes meios e cuja intervenção se marcava, fundamentalmente, na área da regularização do mercado.

Durante o governo de Salazar, em 1937, surgiu a Junta Nacional do Vinho (JNV), que veio substituir a anterior Federação de Vinicultores. A JNV, organismo de âmbito mais alargado, tinha como estratégia estabelecer o equilíbrio entre a oferta e o escoamento, na evolução das produções e no armazenamento dos excedentes (em anos de grande produção, de modo a ser possível compensar os anos de escassez), tendo-se transformado no principal instrumento de regulação e disciplina pública no sector do vinho (Salvador, 2003).

Com a adesão de Portugal à Comunidade Económica Europeia, em 1986, a JNV foi extinta dando lugar ao actual Instituto da Vinha e do Vinho (IVV).

Com estas alterações surgiu uma nova perspectiva para a economia portuguesa e, conseqüentemente, para a viticultura. O conceito de Denominação de Origem foi harmonizado com a legislação comunitária, surgindo a classificação de “Vinho Regional” para os vinhos de mesa com indicação geográfica, tendo sido dado especial reforço à política de qualidade dos vinhos portugueses.

Para gerir as Denominações de Origem e dos Vinhos Regionais, surgiram as Comissões Vitivinícolas Regionais, com o papel fundamental de preservar a qualidade e o prestígio dos vinhos portugueses, através da gestão da aplicação, vigilância e cumprimento da regulamentação afecta às Denominações de Origem.

Actualmente em Portugal, as vinhas estendem-se por todo o território nacional e arquipélagos, ocupando cerca de 400 mil hectares de terreno e produzindo, em média por ano, cerca de 10 milhões de hectolitros de vinho. Estão reconhecidas e protegidas, na totalidade do território português, 33 Denominações de Origem e 8 Indicações Geográficas (www.lusawines.com, 2006 e www.e-mercatura.net, 2006).

O presente trabalho foi desenvolvido com adegas da Região Demarcada do Douro, com o objectivo de dar continuidade aos estudos já desenvolvidos para esta região e, porque sendo esta uma paisagem classificada como património Mundial, é

necessário promover a requalificação e a valorização das áreas agrícolas, minimizando os impactos ambientais negativos provocados pelas empresas produtoras de vinho na região, que fica situada a nordeste de Portugal, na bacia hidrográfica do Douro. Esta região estende-se por uma área total de cerca de 250.000 há, englobando 24 municípios, sendo a produtividade média de cerca de 30 hl/ha (www.ivdp.pt, 2006).

1.2. Breve descrição do processo da vinificação

A partir do século XX a elaboração dos vinhos tomou novos rumos com o desenvolvimento tecnológico na viticultura e na enologia, o que se repercutiu em conquistas como o cruzamento genético de diferentes cepas de uvas e o desenvolvimento de leveduras seleccionadas geneticamente. Esta inovação tecnológica permitiu ainda a evolução de outros processos como a colheita mecanizada e a fermentação “a frio” na elaboração dos vinhos (www.ivv.min-agricultura.pt, 2006).

O desenvolvimento tecnológico na indústria da vinificação também levou à produção de efluentes e resíduos que originam importantes impactos ambientais no meio ambiente. Na fileira vitivinícola, o consumo de água é feito em grandes quantidades, originando, efluentes líquidos, também designados por efluentes vinícolas, com elevado teor em matéria orgânica, factor que provoca graves perturbações no equilíbrio biológico do meio receptor onde são lançados (Picot e Cabanis, 1998).

A principal transformação que ocorre durante a produção do vinho é a conversão da glucose e da frutose existentes no mosto, em etanol, dióxido de carbono e energia. Esta transformação pode ser traduzida na seguinte equação química (Rice, 1978):



Os processos de vinificação compreendem uma série de operações unitárias que incluem a vindima, operações de esmagamento e prensagem, operações de clarificação e fermentação e as trasfegas. Estes processos, apresentados de forma simples e generalizada, possuem variantes consoante a região produtora, o tipo de vinho produzido e a tecnologia de fabrico.

No processo de fabrico de vinho, as uvas são transportadas para a adega e descarregadas no tegão, onde são pesadas e agrupadas de acordo com o seu grau alcoólico provável, grau baumé e qualidade sanitária. Em seguida, as uvas são submetidas às operações de esmagamento e desengace (Duarte *et al.*, 1998).

O esmagamento pode ser parcial ou total e é concretizado pela passagem das uvas num esmagador, obtendo-se a ruptura da película e a extracção do mosto. Posteriormente as uvas passam por um desengaçador para que seja removida a parte herbácea do cacho, podendo este processo ser mais ou menos intenso (desengace total ou parcial) consoante a tecnologia de vinificação que se está a utilizar. O engaço resultante deve ser tratado como resíduo sólido, podendo ser utilizado, por exemplo, em pós-compostagem no fabrico de correctivos orgânicos (Peynaud, 1981).

Até esta fase do processo, os resíduos produzidos são as folhas e o engaço, bem como o efluente originado com a lavagem das máquinas e do chão da adega (Vlyssides *et al.*, 2005).

Após o esmagamento segue-se a fase da fermentação, processo com uma duração de cerca de 15 dias, onde o mosto é colocado em cubas de fermentação para, através de um processo bioquímico, as leveduras converterem o açúcar em álcool e gás carbónico. Nesta fase desenvolve-se também o processo de maceração, responsável pela definição das características visuais, gustativas e olfactivas que diferenciam os vinhos brancos dos tintos. Na maceração, é promovido o contacto das películas sólidas com o mosto em fermentação e o álcool age como um solvente para extrair a cor, taninos e aroma das cascas (Viaud *et al.*, 1998).

A fermentação é seguida da trasfega do mosto fermentado para cubas de decantação seguindo-se também a prensagem das massas. A decantação do mosto fermentado dá origem a borras constituídas por resíduos de uva, leveduras, bactérias e substâncias contaminantes, ou seja, as massas sólidas. Estas são conduzidas por bombagem para prensas, onde são submetidas a vários ciclos de prensagem, a fim de se extrair os compostos tânicos e fenólicos, essenciais na continuidade do processo de produção do vinho.

Nesta fase do processo da vinificação são gerados efluentes vinícolas, provenientes de operações de limpeza/lavagem (de tanques, prensas, etc.) e também de eventuais perdas de vinho durante a decantação (Vlyssides, 2005), para além dos resíduos provenientes da prensagem das massas, os quais podem ter aproveitamento agrícola após compostagem.

Após as operações de fermentação e de prensagem ocorrem as trasfegas, que permitem separar o vinho limpo das borras depositadas, arejar o vinho e, conseqüentemente, melhorar a sua qualidade. No processo de fabrico de vinhos, tintos e brancos, geralmente efectua-se três trasfegas:

- a primeira ocorre imediatamente a seguir à fermentação alcoólica;
- a segunda ocorre após a fermentação maloláctica, etapa facultativa para os vinhos brancos, mas factor de qualidade para os vinhos tintos. Com este processo é possível “amaciá” os vinhos, ou seja diminuir a sua acidez que será tanto maior quanto maior o teor de ácido málico presente na constituição das uvas que lhe deram origem;
- a terceira ocorre após os tratamentos de estabilização e homogeneização, que ocorrem imediatamente antes do engarrafamento.

As trasfegas permitem ainda a eliminação de resíduos sólidos do vinho, ou seja, as partículas mais pesadas e insolúveis. No entanto, existe sempre matéria instável que se encontra suspensa em solução e que tenderá a precipitar após o engarrafamento do vinho. Por este motivo, surge uma última fase no fabrico do vinho, a clarificação, onde se efectua o processo de filtração ou centrifugação que tem por objectivo a clarificação final do produto e evitar a formação de depósitos no interior de uma garrafa.

Nesta última etapa do processo da vinificação são produzidos efluentes provenientes da lavagem do material (tanques, filtros, armazéns) e meio de fabrico (Vlyssides, 2005).

Finalmente, o fabrico do vinho culmina com o seu engarrafamento, etapa onde ainda se regista produção de efluentes, neste caso provenientes de operações de lavagem de cubas, máquinas de engarrafamento e também dos próprios armazéns (Vlyssides, 2005).

Seguidamente apresentam-se os esquemas simplificados do processo de fabrico do vinho branco e do vinho tinto, com identificação dos processos onde são gerados os efluentes e os resíduos sólidos.

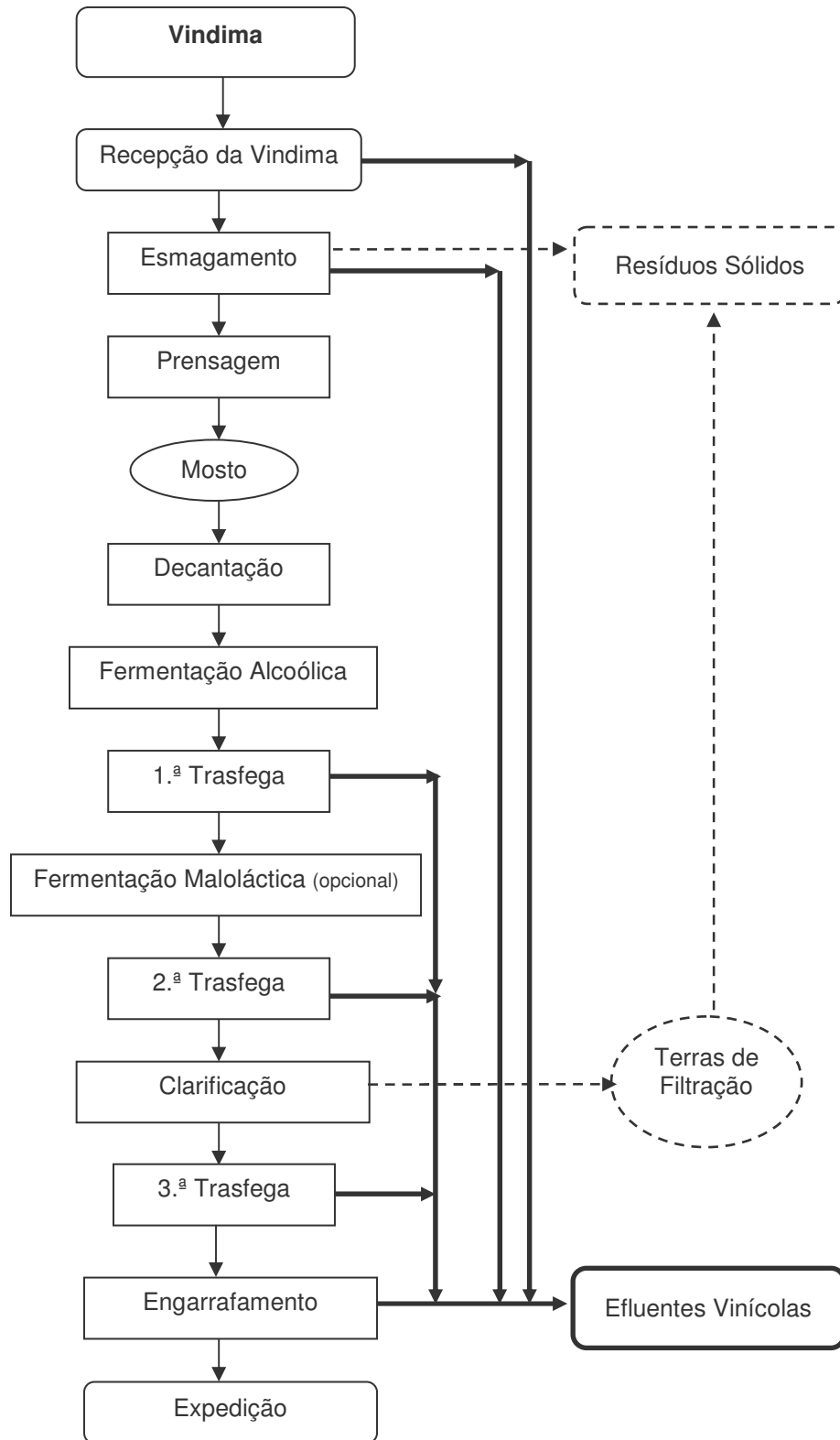


Figura 1 – Diagrama simplificado do fabrico do vinho branco e respectivos poluentes

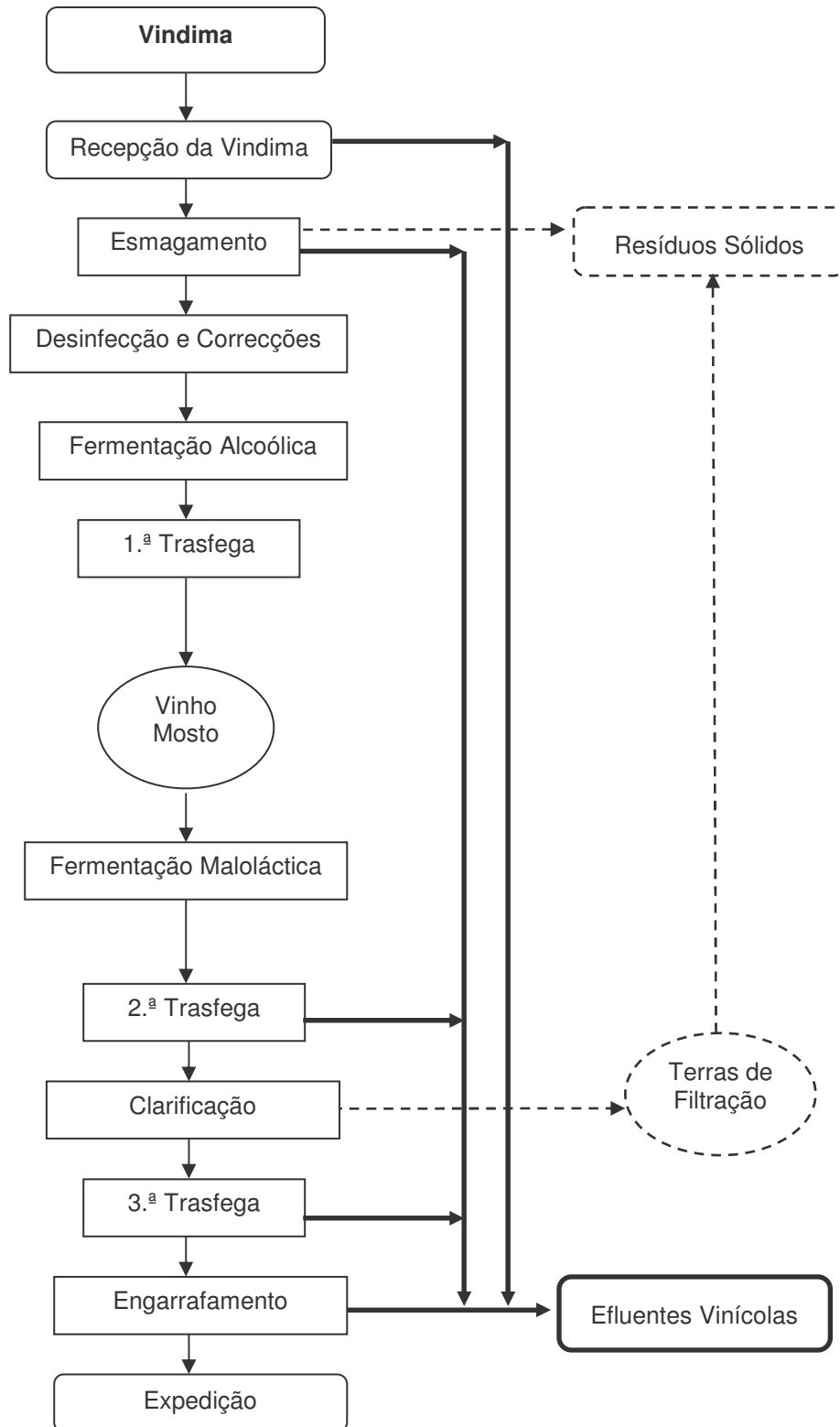


Figura 2 – Diagrama simplificado do fabrico do vinho tinto e respectivos poluentes

1.3. O efluente vinícola

Conforme já referido e identificado, a produção vinícola é caracterizada por consumos de água em várias etapas do processo, sendo utilizada principalmente na lavagem dos equipamentos e cubas, o que origina elevadas quantidades de efluentes. Este consumo de água pode chegar a atingir os 4 litros de água por litro de vinho produzido, variando no entanto esta proporção com a dimensão da adega, com os processos e tecnologias empregues e com as regiões consideradas (Pirra, 2003). Para a região do Douro podem ser considerado típicos valores na ordem dos 1,5 a 2 litros de efluente por litro de vinho processado, para unidades de média e grande dimensão respectivamente.

As grandes diferenças encontradas nas características globais, dos efluentes vinícolas, descritas na literatura podem ser explicadas por vários factores: a tecnologia utilizada na vinificação, o número de trasfegas realizadas, as técnicas de recuperação de subprodutos, o tipo de revestimento interno das cubas e os seus formatos, as técnicas de lavagem (manual ou automática) e a natureza do material filtrante utilizado. O simples uso de diversos tipos de prensas ou diferentes pressões de esmagamento podem alterar as características do efluente produzido. Os processos de clarificação aplicados no fabrico do vinho e as técnicas de destararização são também fundamentais na definição da qualidade dos efluentes. Com efeito, cada vinicultor realiza a vinificação de modo próprio, ou seja, “personaliza” as tecnologias para obter especificidade no seu produto, apesar das operações básicas unitárias utilizadas serem comuns à grande maioria das adegas modernas.

Apesar das divergências de informação sobre a caracterização dos efluentes vinícolas, estes são compostos por duas fases distintas (Rochard e Viaud, 2000; Jourjon *et al.*, 2001 e Desenne *et al.*, 2003):

- Fase Solúvel, caracterizada por ser facilmente biodegradável, com excepção dos polifenóis. É constituída por substâncias orgânicas e minerais provenientes da uva, do vinho, dos produtos enológicos utilizados na vinificação e dos produtos de limpeza;
- Fase Insolúvel, caracterizada por uma baixa biodegradabilidade. É constituída essencialmente por partículas orgânicas e minerais (que decantam mais ou menos facilmente em função do seu tamanho e peso), que têm origem na uva, vinho e produtos enológicos. Esta fase poderá ainda conter resíduos dos óleos e substâncias lubrificantes utilizadas na maquinaria.

A composição mais detalhada dos constituintes de cada fase do efluente vinícola é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do efluente vinícola por fases (Rochard e Viaud, 2000; Jourjon *et al.*, 2001; Desenne *et al.*, 2003 e Muller *et al.*, 1999)

	FASE SOLÚVEL	FASE INSOLÚVEL
Matérias Orgânicas	Ácidos orgânicos	Folhas
	Açúcares	Películas de uva
	Álcoois	Grainhas
	Agentes complexantes	Bactérias
	Agentes de limpeza	Leveduras
	Esteres	Fungos
	Colas de etiquetas	Engaço de uva
	Agentes de desinfecção	Resíduos de colagem
	Polifenóis	Fragmentos de rolhas
	Glicerol	Resíduos verdes
	Proteínas	Fragmentos de etiquetas
Matérias Inorgânicas	Ácidos	Terra
	Soda	Resíduos de colagens
	SO ₂	Terras de filtração
	Sais	Tártaro
	Agentes de limpeza	Resíduos de óleos
	Agentes de desinfecção	Resíduos de lubrificantes

Da análise da tabela pode inferir-se que a caracterização/composição química dos efluentes vinícolas é assim bastante complexa, devido à variabilidade existente na matéria-prima e no seu método de produção. No entanto, após vários estudos de caracterização desenvolvidos a nível mundial, é possível definir valores médios globais para a sua constituição.

Os principais parâmetros utilizados, para a caracterização de efluentes, nomeadamente os efluentes vinícolas, são os seguintes (Muller *et al.*, 1999):

<p>Carência Química de Oxigênio (CQO)</p>	<p>Representa a quantidade total de matéria oxidável presente no efluente independentemente da sua origem (orgânica ou inorgânica) e corresponde à quantidade total de oxigênio equivalente necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e mineral presentes no efluente.</p> <p>O CQO é o parâmetro de eleição para caracterização da carga poluente dos efluentes vinícolas, por ser mais rápido e fiável que o CBO₅ (Jourjon <i>et al.</i>, 1998).</p>
<p>Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO)</p>	<p>Representa a quantidade total de poluição biodegradável presente num efluente. Corresponde à quantidade de oxigênio necessária aos microrganismos para oxidarem as matérias carbonáceas biodegradáveis presentes no efluente.</p>
<p>Sólidos Suspensos (SST e SSV)</p>	<p>Representam os elementos não solúveis do efluente, retidos por filtração em membranas de fibra de vidro. Os Sólidos Suspensos são geralmente referenciados como:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Sólidos Suspensos Totais (SST), que correspondem à totalidade das fracções orgânica e inorgânica em suspensão. - Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), que correspondem à fracção orgânica em suspensão.
<p>pH</p>	<p>Define a acidez do meio.</p>
<p>Azoto Total (Nt)</p>	<p>O Azoto Total pode ser determinado pelo Azoto de Kjeldahl, que corresponde ao teor em azoto orgânico e amoniacal presente nos efluentes. Para se determinar o Nt, os nitritos e nitratos também devem ser considerados.</p>
<p>Fósforo Total (P)</p>	<p>Este parâmetro mede o teor em fósforo orgânico e mineral dos efluentes.</p>

Para além destes parâmetros, existem ainda outros que permitem complementar a caracterização de um efluente: turbidez, matéria oxidável, condutividade e testes biológicos de toxicidade.

Com base nestes parâmetros, os efluentes vinícolas são caracterizados por serem ricos em matéria orgânica (CQO= 0,05 - 20 g O₂/L) e ácidos (pH compreendido entre 4 e 11), possuírem um elevado teor de sólidos suspensos totais (gama 0,1-15 g SST/L) e carência de azoto e de fósforo.

Dada a diversidade de operações, os efluentes vinícolas produzidos durante o processo de vinificação podem ser classificados quanto à época do ano em que são produzidos:

- época alta: decorre de Setembro ao final de Novembro, e corresponde à vindima e primeiras trasfegas;
- época baixa: que ocorre durante o resto do ano e compreende os efluentes de armazenamento e engarrafamento.

A Tabela 2 apresenta valores médios para os parâmetros que se referenciaram anteriormente, fazendo ainda a distinção entre a época alta e a época baixa do processo da vinificação.

Tabela 2 – Características dos efluentes vínicos (Pirra, 2005)

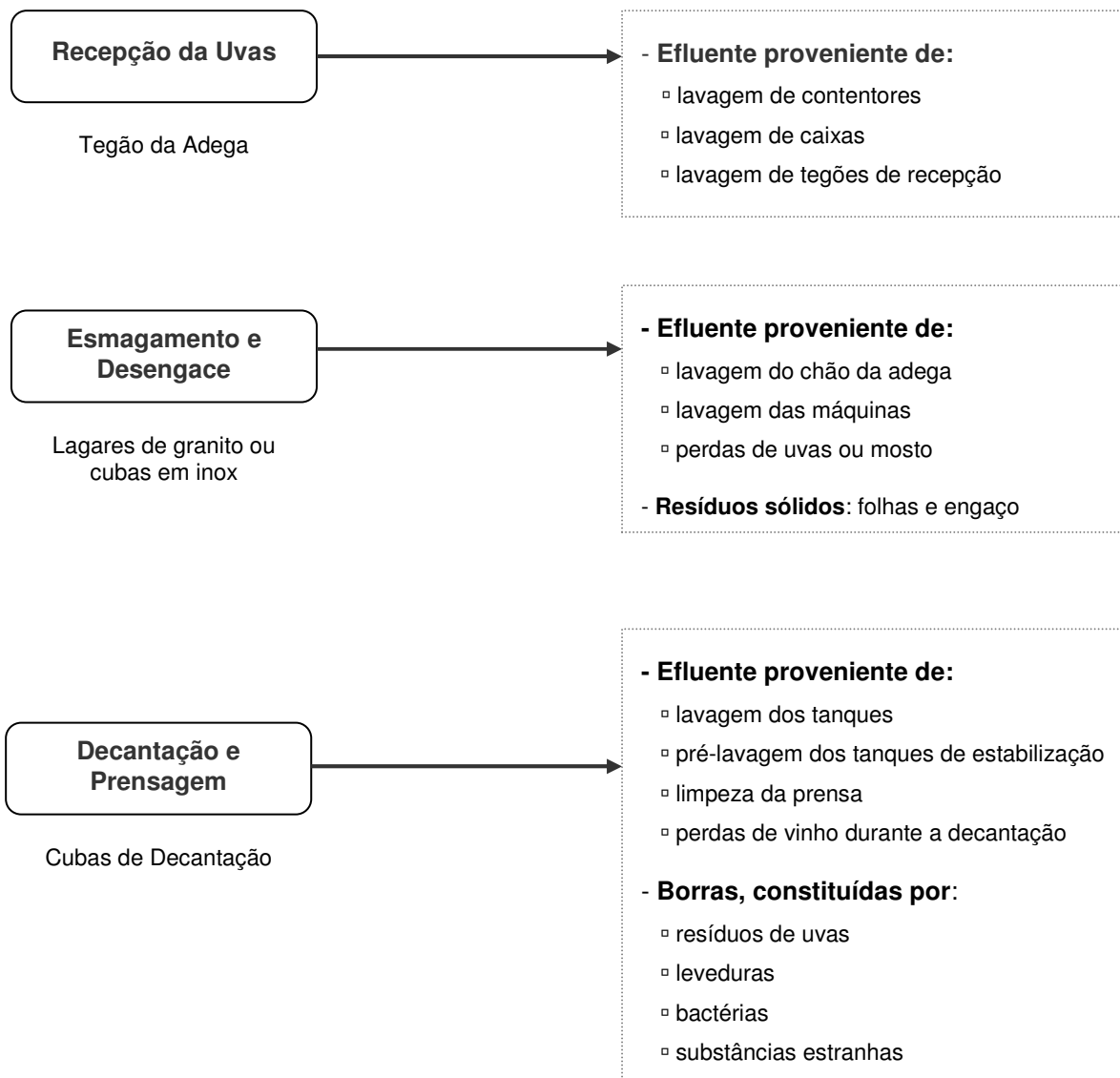
	Época Alta	Época Baixa
CBO ₅ (gO ₂ /L)	4,5 - 15	0,5 – 2
CQO (gO ₂ /L)	2 – 20	0,5 – 5
CBO / CQO	0,6 – 0,7	0,5 – 0,6
SST (g/L)	0,5 – 15	0,1 – 2
Nt (mg/L)	20 – 200	5 – 150
P (mg/L)	1 – 30	1 – 15
pH	4 – 6	5 – 11

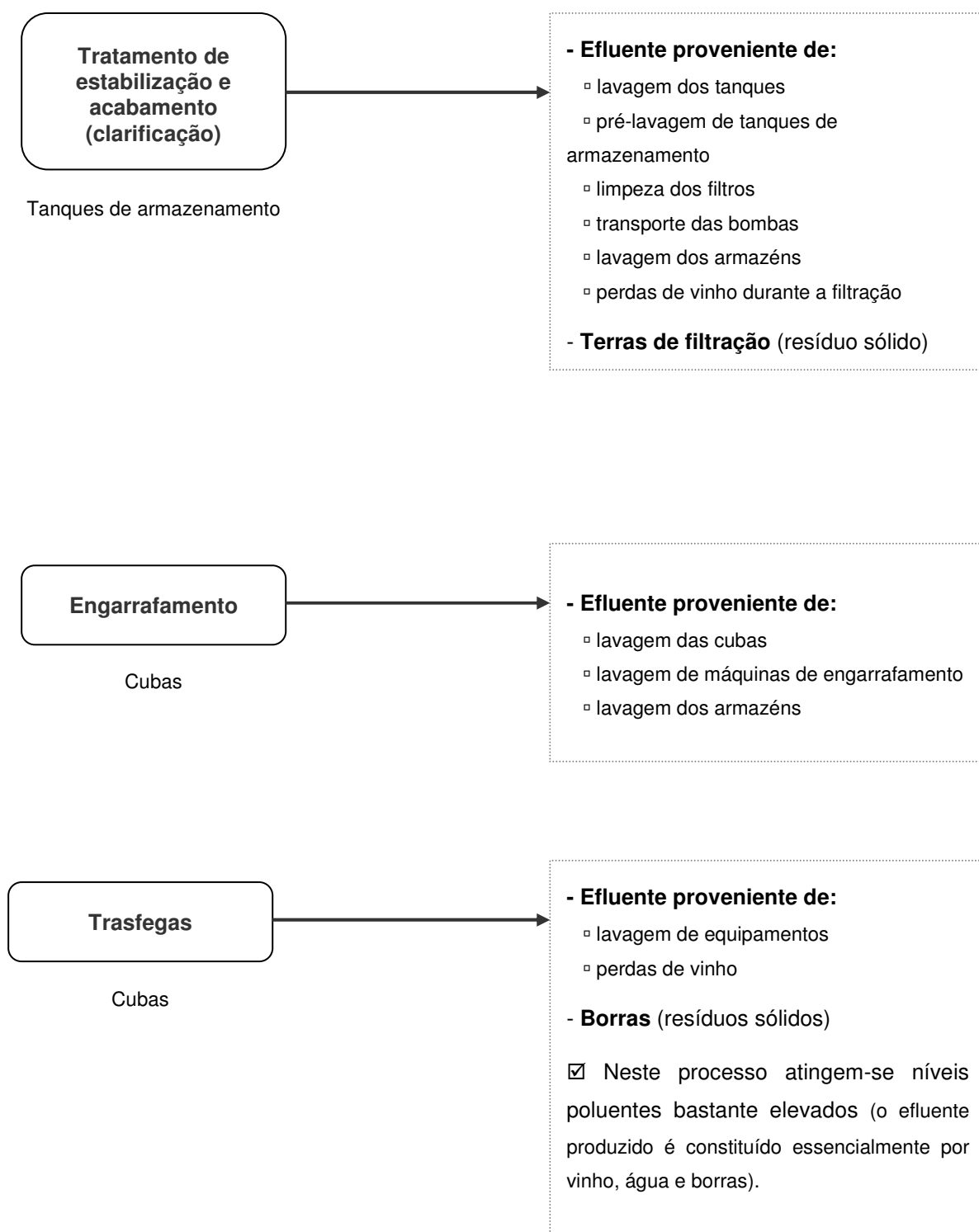
O pH dos efluentes vinícolas é variável ao longo do ano, podendo apresentar valores baixos (meio ácido) na altura de lavagem de equipamentos e na presença de ácidos orgânicos, e valores altos (meio básico) associados à utilização de detergentes alcalinos em operações de lavagem, especialmente a destartarização.

1.4. Os impactos ambientais da vinificação

Conforme já foi descrito, a produção de vinho é acompanhada pela geração de resíduos sólidos e efluentes, que são originados sazonalmente, apresentando um pico de produção na época das vindimas, que decorrem geralmente no mês de Setembro. O maior impacto ambiental causado pela produção do vinho é consequência dos efluentes vinícolas, que apresentam uma variação significativa em termos da carga poluente e hidráulica ao longo do ano, face à fase do processo produtivo, ao tipo de vinho e aos métodos e tecnologias utilizadas na sua produção.

Para avaliar os impactos ambientais da vinificação é necessário identificar os resíduos sólidos e os efluentes produzidos ao longo de todo o processo de fabrico do vinho. Seguidamente apresentam-se os produtos poluentes resultantes em cada etapa do processo da vinificação:





Tendo em consideração os vários outputs identificados nas etapas do processo de fabrico do vinho, ou seja, resíduos sólidos e águas residuais, será previsível que o impacto ambiental resultante desta actividade seja considerável.

A carga poluente global associada à produção dos vinhos não se reporta às operações/etapas de fabrico propriamente ditas, mas sim à lavagem dos equipamentos envolvidos nessas operações, conforme se pôde verificar nos outputs anteriormente esquematizados, assim como nas perdas de vinho. Deste modo torna-se possível prever a poluição provocada por uma determinada adega, medindo o volume de água consumido em cada operação de lavagem, por quilograma de uvas processadas ou por litro de vinho produzido, devendo efectuar-se o somatório das operações realizadas e ter em conta o tipo e volume de vinho produzido.

Os níveis mais poluentes dos efluentes são atingidos na fase das trasfegas, uma vez que os resíduos produzidos, devido a várias operações de lavagem e perdas de matéria-prima, são altamente poluentes. A 2.^a trasfega, em particular, é responsável pela produção do maior volume de borras (e conseqüentemente a maior carga poluente) que, em volume, chega a atingir cerca de 20% da capacidade das cubas.

A CBO₅ associada às borras está geralmente compreendida entre 170 e 5000 g O₂/L. No vinho registam-se valores na ordem dos 120 g O₂/L e o mosto apresenta cargas de cerca de 150 g O₂/L (Ruffer e Rosenwinkel, 1984).

Todos estes produtos, mesmo que muito diluídos, ao serem lançados no meio receptor hídrico provocam uma redução do nível de oxigénio dissolvido, conduzindo a alterações na biodiversidade do meio aquático. Ou seja, quando os efluentes vinícolas são descarregados num meio natural (por exemplo em riachos, rios, etc.) a sua matéria orgânica passa a ser degradada por microrganismos que, durante o seu metabolismo, consomem o oxigénio presente na água, tornando-o indisponível para a fauna (invertebrados e peixes) existente no meio receptor (Desenne *et al.*, 2003).

Em conjunto com a actividade de degradação da matéria orgânica, os elementos nutritivos são utilizados pelas algas para se multiplicarem, o que se repercute na turvação do meio, devido ao elevado número de sólidos em suspensão. O crescimento das algas impossibilita que a luz solar alcance as plantas aquáticas fotossintéticas, impossibilitando a renovação do oxigénio dissolvido na água e conduzindo à eutrofização do meio aquático em causa (Ayphassorho, 1990).

Para além dos efeitos já apresentados, a alteração do pH do meio é também outra fonte de impactos provocados no meio receptor. A alteração do pH de um meio natural dificulta ou inviabiliza a sobrevivência de algumas espécies aquáticas e contribui ainda para a eutrofização do meio.

Com base no descrito, constata-se que a poluição dos efluentes vinícolas tem origem num conjunto de factores que provocam alterações no meio receptor, podendo actuar isoladamente ou em acumulação (Muller *et al.*, 1999).

CAPÍTULO II – TRATAMENTOS PARA EFLUENTES VINICOLAS

“Há mais do que uma sabedoria, e todas elas são necessárias ao mundo; não é mau que elas se vão alternando.”

(YOURCENAR, Marguerite
in. www.citador.pt, 2006)

2. TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

De acordo com o descrito no capítulo anterior, os efluentes líquidos estão geralmente associados a operações de lavagem de equipamentos nas várias fases do processo de fabrico dos vinhos. As suas características variam com o volume de armazenamento das cubas, com o número de trasfegas efectuadas, com as técnicas de lavagem empregues (manuais ou automáticas), com o operador do equipamento e com a experiência do responsável pelas lavagens.

Face a uma legislação ambiental que estabelece valores limite de emissão (VLE) para os efluentes líquidos quando estes são descarregados para o meio hídrico, torna-se necessário criar e desenvolver técnicas e sistemas de tratamento viáveis que permitam cumprir com o legislado. Com efeito, o conhecimento da caracterização e quantificação dos efluentes gerados durante a produção vinícola, possibilita definir qual o tratamento adequado a implementar nas adegas, a fim de que a legislação ambiental em vigor seja observada. Por outro lado, o tratamento deste tipo de efluentes deverá ser bastante versátil, para poder responder activamente às oscilações que os efluentes vnicos apresentam, nomeadamente nas designadas época alta, e época baixa.

Para além da escolha do tipo de tratamento, o dimensionamento do sistema de tratamento também será decisivo para a sua eficácia, devido às oscilações de volume e carga poluente que caracterizam um efluente vinícola de uma adega específica.

Assim, a adopção de um determinado sistema de tratamento deve resultar da análise de factores como: características da adega (volume de efluentes produzido e carga poluente), situação geográfica, clima, condicionantes de ordem ambiental (legislação, meio receptor, etc.), custos de investimento e de funcionamento e ainda os

aspectos tecnológicos, nomeadamente a facilidade de operar o sistema escolhido (Jusiak, 1994).

De um modo geral pode-se afirmar que as técnicas de tratamento aplicáveis aos efluentes vinícolas são semelhantes às desenvolvidas para os efluentes domésticos, necessitando no entanto de adaptações específicas, atendendo às elevadas flutuações de carga hidráulica e orgânica e carência em nutrientes, nomeadamente, azoto e fósforo (Rochard e Viaud, 2000).

As técnicas de tratamento de efluentes podem ser classificadas em três tipos diferentes, podendo ser complementares: tratamento preliminar, tratamento físico-químico e tratamento biológico.

O tratamento preliminar consiste na remoção dos sólidos de grandes dimensões que existem em suspensão no efluente. Esta etapa do processo de tratamento dos efluentes permite proteger o equipamento mecânico existente nas estações de tratamento, evitar obstruções na tubagem e, conseqüentemente, garantir um bom desempenho no processo de tratamento. Este tratamento preliminar é muitas vezes designado por gradagem, uma vez que é constituído essencialmente por grades, onde os sólidos ficam retidos para poderem ser removidos e sofrer tratamento adequado.

O tratamento físico-químico pode ser efectuado por inúmeros processos: precipitação, evaporação, evapo-concentração por condensação fraccionada, microfiltração tangencial e osmose inversa. Este tipo de tratamentos, tal como o próprio nome indica, são processos que derivam de separações físicas e reacções químicas, e têm como principal desvantagem serem dispendiosos e existir sempre o risco de adicionar componentes químicos que poderão comprometer a utilização do efluente tratado no final do processo. Por este facto, os processos físico-químicos são geralmente complementados com processos biológicos, para ser possível estabilizar o efluente tratado, de modo a causar o menor impacto possível no meio receptor.

Os tratamentos biológicos proporcionam a mudança química na propriedade dos poluentes através de mecanismos biológicos, recorrendo a microrganismos que utilizam como alimento alguns compostos orgânicos dos efluentes. Os microrganismos, através das suas funções metabólicas são os responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos, ou matéria orgânica, gerando novos microrganismos que são facilmente elimináveis por sedimentação. Este tipo de tratamentos são mais económicos dos que os tratamentos físico-químicos e existem mais destinos finais para os subprodutos gerados.

No tratamento biológico de efluentes existem dois tipos de processos possíveis: os aeróbios, que ocorrem na presença de oxigénio, e os anaeróbios, caracterizados por se desenvolverem em meios com ausência de oxigénio.

2.1. Tratamento biológico

O tratamento biológico tem como principais objectivos: a transformação dos constituintes biodegradáveis dissolvidos e particulados em produtos finais aceitáveis, capturar e incorporar sólidos suspensos e não sedimentáveis em flocos biológicos ou biofilme e ainda transformar ou remover nutrientes, nomeadamente o azoto e o fósforo (Metcalf e Eddy, 2003).

O tratamento biológico dos efluentes vinícolas pode ser realizado com sucesso por processos aeróbios ou anaeróbios. Os processos anaeróbios funcionam com cargas volúmicas elevadas, são menos dispendiosos, mas exigem um maior acompanhamento e necessitam de um tratamento complementar aeróbio na fase final de tratamento, antes de ser lançado no meio receptor (Adreoni *et al.*, 1994).

2.1.1. Tratamento biológico anaeróbio

Os processos anaeróbios ocorrem na ausência de oxigénio, sendo o efluente convertido em metano e dióxido de carbono por acção dos microrganismos. São processos mais complexos que os aeróbios, e são mais sensíveis a variações de pH e flutuações de carga hidráulica e orgânica que os processos aeróbios, para além de possuírem uma cinética lenta (Jourjon *et al.*, 2001).

São vários os esquemas que na literatura procuram descrever as etapas do processo de degradação anaeróbia. Um dos primeiros a ser proposto considera a existência de três etapas: hidrólise de polímeros biodegradáveis, produção de ácidos - acidogénese e formação de metano - metanogénese (Henze e Harremões, 1983).

Durante a fase da hidrólise, as enzimas hidrolíticas convertem a matéria orgânica insolúvel e a matéria orgânica mais complexa em matéria orgânica solúvel. Esta é então uma fase limitante da cadeia do processo, uma vez que as etapas seguintes dependem da matéria orgânica solúvel que se produz nesta fase.

Na acidogénese, a matéria orgânica solúvel obtida na fase anterior, é transformada em ácidos orgânicos voláteis, hidrogénio e dióxido de carbono.

Finalmente, na metanogénese, os produtos obtidos na etapa anterior são convertidos em metano e dióxido de carbono.

Apesar da simplicidade nas etapas do processo apresentado, Gujer e Zehnder (1983) propuseram um novo modelo que inclui seis etapas distintas (figura 2.1):

1. Hidrólise de biopolímeros (proteínas, hidratos de carbono e lípidos);
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares;
3. Oxidação anaeróbia de alcoóis e ácidos gordos de cadeia longa;
4. Oxidação anaeróbia de produtos intermediários (ácidos voláteis, excepto acetato);
5. Conversão do acetato a metano pelas bactérias acetoclásticas;
6. Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias hidrogenotróficas.

Estas seis etapas, de forma mais simplificada, podem agrupar-se em quatro fases: hidrólise, fermentação ácida, acetogénese e metanogénese, conforme se identifica no esquema representado na figura 3.

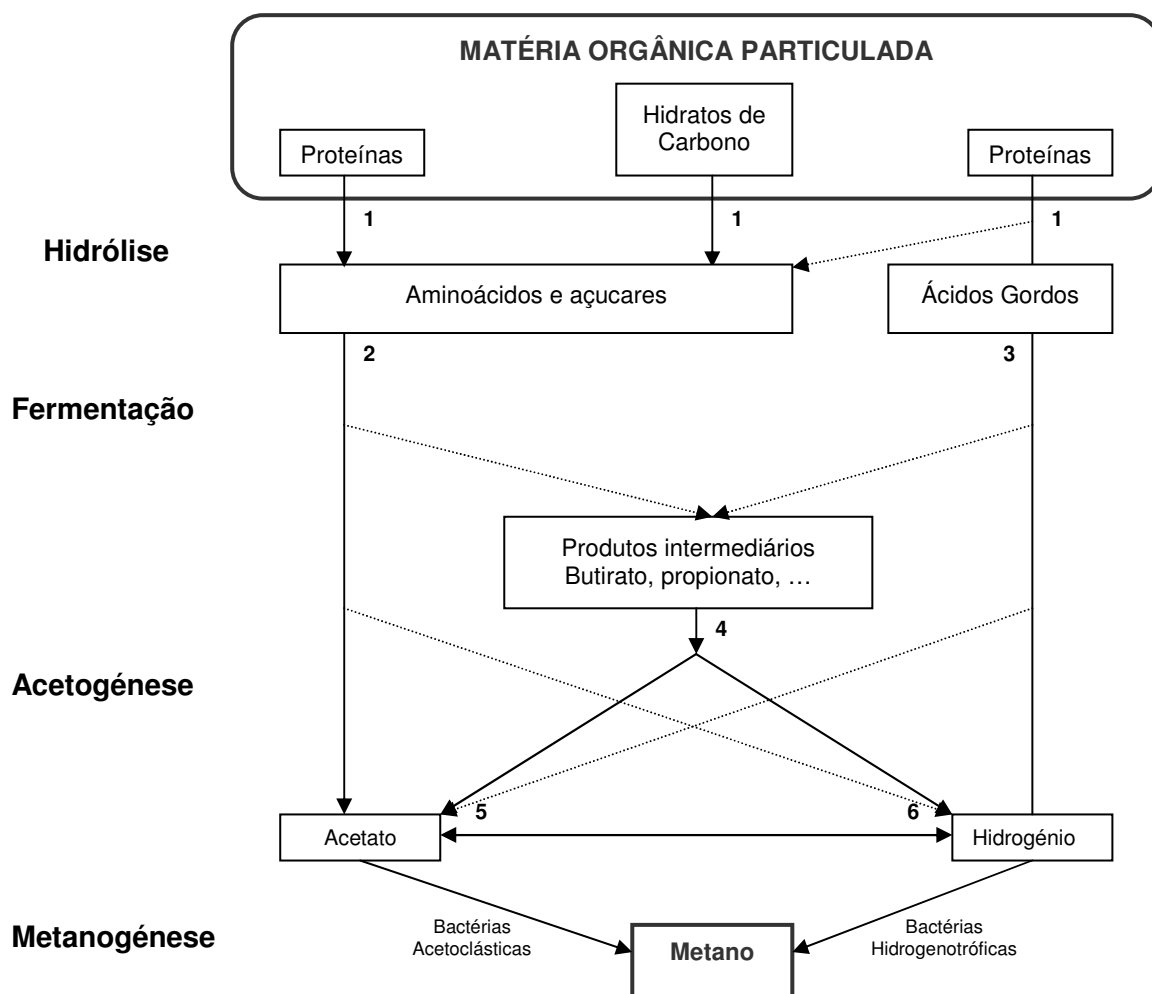


Figura 3 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983)

Por outro lado, e do ponto de vista microbiológico, a degradação anaeróbia resulta da actividade conjunta de diferentes microrganismos, com características próprias e condições de desenvolvimento específicas. É possível agrupar estes microrganismos em cinco grupos de bactérias distintos: bactérias fermentativas, acetogénicas, homoacetogénicas, metanogénicas e sulfato-redutoras (Novaes, 1986).

As bactérias fermentativas apresentam elevadas taxas de crescimento e são responsáveis pelas duas primeiras etapas da digestão anaeróbia: hidrólise e acidogénese. Utilizam o dióxido de carbono e ácidos orgânicos como fontes de carbono, amónio como fonte de azoto, cisteína ou sulfito como fonte de enxofre e necessitam de vitaminas (Novaes, 1986).

As bactérias acetogénicas são essenciais na digestão anaeróbia visto degradar o propionato e outros ácidos orgânicos em dióxido de carbono.

As bactérias homoacetogénicas passaram a possuir especial interesse, devido ao produto final resultante do seu metabolismo, o acetato, descrito como o mais importante precursor do metano. Utilizam o hidrogénio e o dióxido de carbono existentes no meio para a produção de acetato, ficando o seu metabolismo caracterizado por uma elevada eficiência do ponto de vista termodinâmico (Novaes, 1986).

As bactérias metanogénicas formam um grupo especial de bactérias de diferentes espécies, e consoante o substrato que usam podem ser classificadas em (Mosey, 1983):

- acetoclásticas (responsáveis pelo controlo do pH através da remoção do ácido acético e produção de dióxido de carbono);
- hidrogenotróficas (obtem energia a partir da conversão do hidrogénio e dióxido de carbono em metano).

Estas bactérias utilizam um espectro limitado de substratos, nomeadamente carbono e hidrogénio, formato, metanol, acetato, mono, di e tri-metilaminas (Ferguson *et al.*, 1987).

Finalmente, as bactérias sulfato-redutoras são responsáveis pela redução biológica de sulfatos em sulfuretos. Estas bactérias desempenham um papel fundamental na degradação anaeróbia visto poderem actuar como bactérias acetogénicas, favorecendo a metanogénese, ou competir por nutrientes com as metanogénicas inibindo a metanogénese, de acordo com o teor em sulfatos (Novaes, 1986).

A eficiência de um processo anaeróbio depende do desempenho dos microrganismos que intervêm na produção de metano. No entanto, estas possuem várias

limitações: têm uma taxa de crescimento muito reduzida e são muito sensíveis à inibição produzida por alterações de pH, temperatura ou pela presença de substâncias tóxicas.

São vários os processos anaeróbios utilizados no tratamento de efluentes vinícolas e que permitem um abaixamento da carga poluente do efluente de cerca de 70 a 90%. No entanto, este processo de tratamento, ao ser utilizado na primeira fase de tratamento deste tipo de efluentes, necessita ainda de um tratamento aeróbio que irá complementar e finalizar o processo de tratamento de modo a que o efluente tratado possa ser lançado no meio receptor sem impactos negativos para o meio ambiente (Muller *et al.*, 1999; Alegria e Di Berardino, 1997; Bidault, 2004).

Nas diferentes técnicas de tratamento anaeróbio, os microrganismos podem estar em suspensão (reactores de biomassa em suspensão) ou constituindo um biofilme (reactores de biofilme).

Os processos de tratamento anaeróbio podem ainda classificar-se em processos: extensivos (quando funcionam à temperatura ambiente) ou intensivos (funcionam a temperaturas mais elevadas, nomeadamente 35 e 55° C) (Moletta *et al.*, 2004).

As tecnologias de biomassa em suspensão são utilizadas principalmente quando o efluente contém quantidades elevadas de sólidos em suspensão. Os processos intensivos que se destacam com esta tecnologia são:

- CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) também designado por reactor de contacto; consiste num digestor anaeróbio de mistura completa, que é complementado com um sedimentador e um sistema de recirculação de lamas (Roux *et al.*, 1998 e Galy e Menier, 1998);
- ASBR (*Anaerobic Sequential Batch Reactor*) que corresponde a um sistema em que o efluente é adicionado ao digestor, que já contém lamas, dando-se início imediato à agitação e conseqüentemente ao tratamento do efluente. No fim de cada tratamento, ou seja, quando termina a produção do biogás, a agitação é parada, permitindo a sedimentação das lamas de modo a retirar o sobrenadante tratado para que se possa iniciar um novo ciclo, com a adição de nova carga poluente (Moletta *et al.*, 2004).

Ainda no caso da biomassa em suspensão, existe um tipo de processo extensivo, a bacia de metanização, também conhecida como lagunagem anaeróbia. Este processo consiste num leito de lamas anaeróbio, onde os microrganismos sedimentam e processam a degradação da matéria orgânica em condições anaeróbias. Necessita de

um baixo investimento, quer a nível de implementação, quer posteriormente ao nível do funcionamento e respectivo acompanhamento (Moletta e Raynal, 1992; Raynal *et al.*, 1994 e Rochard e Viaud, 2000).

As tecnologias de biofilme são aplicadas com mais frequência no tratamento de efluentes vinícolas com baixas concentrações de sólidos, uma vez que a formação do biofilme permite atingir valores de biomassa dentro do reactor na ordem dos 50 g/L em peso seco, o que permite atingir maiores taxas de degradação da matéria orgânica. Estas tecnologias incluem os seguintes tipos de reactores:

- *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), também designado por leito de lamas, onde os microorganismos se encontram em grânulos suspensos devido à recirculação do efluente no reactor e à formação de biogás (Kalyuzhnyi *et al.*, 2000). Estes reactores têm uma grande eficiência na remoção de CQO e na capacidade de suportar cargas elevadas de poluente.
- *Anaerobic Filter Reactor* (AFR) ou filtro anaeróbio, que consiste num reactor onde o biofilme está fixo num suporte sintético ou orgânico de elevada área superficial por unidade de volume, funcionando em fluxo ascendente ou descendente (Habouzit *et al.*, 2004).
- *Anaerobic Fluidized Bed Biofilm Reactor* (AFBBR) ou reactor anaeróbio de leito fluidizado, que tem por base um digestor onde o suporte do biofilme é móvel, sendo fluidizado pela recirculação do líquido e/ou gás (Buffière *et al.*, 2000).
- *Anaerobic Hybrid Filter* (AHF), também designado por digestor híbrido, consiste num reactor composto por um leito de lamas na parte inferior (UASB) e um filtro anaeróbio (AFR) na parte superior (Andreottola *et al.*, 1998).

Os custos do tratamento anaeróbio são, à partida, menores que os custos associados ao tratamento aeróbio, que necessita de vários investimentos, nomeadamente de arejamento e de um decantador secundário. No entanto o tratamento anaeróbio deve apenas ser utilizado como tratamento prévio, necessitando obrigatoriamente de uma fase final de tratamento aeróbio para complementar o tratamento do efluente vínico, devido às elevadas concentrações que este apresenta.

2.1.2. Tratamento biológico aeróbio

Nos processos de tratamento aeróbios, a matéria orgânica, que corresponde à carga poluente, é oxidada levando à formação de dióxido de carbono e à libertação de hidrogénio. Este, por sua vez, reage com o oxigénio levando à produção de moléculas de água. Todo este processo é caracterizado por produzir uma elevada quantidade de energia bioquímica, armazenada na forma molecular, que é utilizada pela biomassa para se reproduzir (com a conseqüente produção de lamas) e pelo próprio metabolismo do processo (produção de CO₂).

Os processos metabólicos desenvolvidos durante o processo aeróbio têm um factor limitativo que é a quantidade de oxigénio existente no meio. Os microrganismos aeróbios têm uma elevada taxa de crescimento na presença de oxigénio, o que lhes garante uma maior capacidade na degradação do substrato.

Os processos de tratamento aeróbios têm várias vantagens face aos processos de tratamento anaeróbios: os microrganismos conseguem desenvolver-se e degradar a matéria orgânica à temperatura ambiente, possuem uma elevada taxa de crescimento (desde que possuam disponibilidade de oxigénio) e apresentam uma grande capacidade de adaptação a alterações de pH, temperatura, substâncias tóxicas no meio e variações de carga hidráulica e orgânica.

No entanto, a elevada taxa de crescimento dos microrganismos e respectiva produção de lamas, gera instabilidade no processo de tratamento determinando maiores necessidades de nutrientes, devido à sua velocidade de crescimento.

Os processos de tratamento biológico aeróbios podem ser classificados em intensivos ou extensivos, tal como os processos anaeróbios já apresentados. Nos processos intensivos, os microrganismos necessitam de fornecimento artificial de oxigénio, através de sistemas mecânicos e recorrendo a tecnologias de filme fixo ou biomassa em suspensão, enquanto os processos extensivos utilizam o oxigénio que existe na atmosfera, independentemente do modo como o processo de tratamento se processa (Andreoni *et al.*, 1994).

Os processos de tratamento aeróbio extensivos que se destacam são:

- distribuição no solo, que corresponde à aplicação dos efluentes sobre ou por incorporação nos solos e culturas agrícolas. Este processo de tratamento baseia-se nas propriedades depurativas do sistema solo/microrganismos/plantas: o solo

possui propriedades filtrantes e retém os sólidos, os microrganismos existentes no solo asseguram a degradação da matéria orgânica dos efluentes em fertilizantes minerais assimiláveis pelo solo e finalmente, as plantas, absorvem os nutrientes excedentários (Mathys, 1994 e Jourjon *et al.*, 2001).

- armazenamento arejado que é uma adaptação do processo de depuração biológico conhecido por lamas activadas. É caracterizado por possuir um elevado tempo de retenção hidráulico, ausência de recirculação de lamas e reduzida necessidade de mão-de-obra especializada (Rochard e Viaud, 2000 e Bidault, 2004). Neste processo de tratamento ocorre uma sucessão de etapas de onde decorre o desenvolvimento de vários microrganismos, como leveduras, fungos, bactérias e protozoários, e ao declínio e morte desta mesma biomassa, quando a degradação da matéria orgânica do efluente está praticamente completa. O sistema é caracterizado por funcionar de modo descontínuo, geralmente designado por *batch*, com três fases distintas (arejamento, sedimentação e decantação), todas elas processadas no mesmo local (Rochard *et al.*, 1998 e Jourjon *et al.*, 2001). Devido ao seu reduzido custo e simplicidade, esta técnica foi adoptada por pequenas adegas, caracterizadas por produzirem reduzidos volumes de efluentes e em períodos curtos e concentrados (Viaud *et al.*, 2004).

- leito de macrófitas emergentes é um sistema considerado como um biofiltro com culturas fixas em suportes finos (areias ou saibros), que têm a capacidade de eliminar os sólidos em suspensão, a matéria orgânica e ainda de absorver água e nutrientes (Shepherd, 1998). As plantas funcionam como filtros, o que permite a sedimentação das partículas em suspensão existentes no efluente. Por sua vez, a função fotossintética das plantas permite que estas disponibilizem oxigénio aos microrganismos, que se fixam na superfície das suas raízes e caules efectuando a depuração da matéria orgânica.

Os processos de tratamento aeróbio intensivos têm por objectivo o conhecimento e a estabilização da razão matéria orgânica e biomassa (F/M) a aplicar ao processo biológico, conduzindo ao equilíbrio do funcionamento do reactor. A maior parte destes processos são baseados no sistema das lamas activadas, a técnica de tratamento de efluentes mais utilizada no tratamento de águas residuais urbanas e industriais. Este tipo de processos apresenta duas classes que se distinguem pela presença ou não de sedimentador que separe as lamas e um circuito que assegure a sua recirculação. Assim, as variantes deste processo de tratamento são as seguintes:

- sistema de lamas activadas com sedimentador e recirculação, caracterizado por possuir duas fases distintas: uma fase em que a matéria orgânica é degradada por acção da biomassa num reactor arejado e uma segunda fase, em que a biomassa é separada do efluente tratado, através de um sedimentador. Este processo utiliza microrganismos mantidos em suspensão numa bacia arejada e alimentada de forma contínua com efluente e biomassa. Este processo, ao operar de forma contínua, contribui para que haja uma elevada percentagem de sólidos à saída do reactor, o que é colmatado com a passagem deste efluente por um decantador (Gonard, 1992 e Jourjon *et al.*, 2001). A eficiência deste processo depende muito do caudal de recirculação de lamas para o tanque de arejamento e também da concentração de oxigénio no meio. Estes sistemas são simples de implementar, exigem pouca manutenção e não exigem um elevado investimento quando comparado com outros sistemas e tecnologias existentes.

- sistema de lamas activadas sem sedimentador é caracterizado por possuir, tal como o sistema anteriormente apresentado, duas fases de tratamento distintas: uma primeira em que a matéria orgânica é degradada por acção da biomassa num reactor arejado e uma segunda fase, em que a biomassa é separada do efluente tratado através da sua decantação na ausência de arejamento. A grande diferença deste sistema com o anterior é que a alimentação ao sistema é efectuada de forma descontínua. As técnicas de tratamento por lamas activadas e alimentação descontínua são: tratamento biológico com alimentação sequencial - *sequential batch reactor* (SBR) e o bio-reactor de membranas. A tecnologia do reactor SBR irá ser apresentada detalhadamente num ponto independente deste capítulo, uma vez que foi a tecnologia adoptada no trabalho de investigação executado para a presente dissertação de mestrado. O bio-reactor de membranas é uma técnica de tratamento que deriva do processo de filtração por membranas. Consiste na associação de um reactor biológico a um sistema de separação do efluente tratado por filtração que é conseguido através de membranas. Estas têm a função de actuar como barreiras para a matéria orgânica e microrganismos, o que proporciona uma maior separação do efluente tratado da biomassa e consequentemente, o aumento da concentração desta no reactor (Rochard e Viaud, 2000 e Jourjon *et al.*, 2001). A utilização destas membranas pode ser efectuada segundo duas técnicas: através de um filtro de membrana externo ao tanque de arejamento (o que exige pressão e recirculação) ou de módulos de filtração tangencial imersos no tanque de arejamento, sendo o efluente tratado extraído por aspiração. Este sistema de tratamento, tem como inconveniente o

facto de a filtração exigir uma limpeza e substituição periódica das membranas (Jourjon *et al.*, 2001).

- reactores de biofilme que são uma alternativa aos reactores que utilizam a biomassa suspensa. Neste caso, a biomassa encontra-se fixa a suportes inertes existentes do reactor, podendo mover-se livremente nele (*moving bed biofilm reactor* – MBBR) ou não (*fixed bed biofilm reactor* – FBBR, *rotating biological contactor* – RBC e leito percolador). Os sistemas deste tipo em que a biomassa cresce em suportes plásticos apresentam várias vantagens face aos reactores em que a biomassa se encontra suspensa (Gonard, 1992 e Andreottola *et al.*, 2004): redução da capacidade volúmica do reactor dado que funcionam com cargas mais elevadas, diminuição dos problemas de *bulking*, menor produção de lamas, inexistência de recirculação de lamas, custo de arejamento reduzido e eficiência elevada, boa resistência aos picos de carga e facilidade de operação. As desvantagens destes sistemas residem na necessidade de colonização prévia dos suportes de modo a garantir o rápido estabelecimento do biofilme necessário ao tratamento e do efluente a tratar não ter sólidos em suspensão.

Os reactores de biofilme do tipo MBBR permitem o tratamento de elevadas cargas orgânicas, a redução do volume necessário para o tratamento biológico e a possibilidade de evitar problemas de excesso de lamas. Este sistema de tratamento permite obter as seguintes vantagens em termos processuais: melhoramento da transferência de massa, redução das limitações de difusão do biofilme, aceleração das reacções bioquímicas devido ao aumento da área de transferência biofilme/líquido e a utilização de pequenos elementos plásticos como meio de enchimento que permitem aumentar a área de superfície específica disponível para o crescimento das bactérias. Este processo, quando comparado com outros sistemas convencionais de biofilme, possui uma área de superfície específica 4 a 5 vezes superior, o que proporciona uma maior quantidade de biomassa activa, uma melhor transferência de oxigénio, uma reduzida produção de lamas e uma maior eficiência degradativa com um tempo de retenção hidráulico inferior (Lazavora e Manem, 1994).

Os reactores de biofilme do tipo RBC consistem numa série de discos onde o biofilme se fixa e que rodam, parcialmente imersos, no tanque de arejamento. Este sistema faz a combinação da eficiência dos processos de biomassa suspensa com os de filme fixo (Muller, 1997). As vantagens deste sistema estão associadas ao seu reduzido custo de funcionamento, uma vez que o arejamento

neste sistema é garantido através da rotação dos discos e consequente exposição ao ar atmosférico.

Nos leitos percoladores, o efluente é distribuído por recirculação na superfície de um leito com 3 a 6 metros de altura e constituído por material plástico de elevada superfície e porosidade, possibilitando que a oxigenação seja efectuada por ventilação natural. Com base em estudos já realizados e na eficiência de remoção deste tipo de tratamento, esta técnica deve ser utilizada como pré-tratamento, precedendo um 2.º Leito Percolador ou um Sistema de Lamas Activadas (Rochard e Viaud, 2000).

Para além de todos os sistemas de tratamento anteriormente apresentados, existem ainda outros tipos de reactores que, apesar de possuírem uma menor expressão que os anteriores, podem ser utilizados no tratamento de efluente vinícolas. Em estudo à escala laboratorial e piloto encontra-se o *Jet-Loop Reactor* (JLR), que consiste numa coluna vertical em que o fornecimento de oxigénio é efectuado pela recirculação do efluente no reactor através de um dispositivo *venturi*. A injeção de líquido pelo *venturi* provoca uma agitação elevada no reactor, o que garante uma quantidade de oxigénio suficiente dentro do reactor a baixos custos, uma elevada transferência de massa e uma boa conversão biológica. Estes reactores têm ainda por vantagem: ocuparem um espaço diminuto, e possuírem custos de instalação e de manutenção reduzidos (Alegria e Di Bernardino, 1997 e Duarte *et al.*, 2004). Apesar das vantagens apresentadas, este tipo de reactores possui uma desvantagem problemática, a elevação demasiada da temperatura (cerca de 40°C) que causa a desagregação da biomassa e consequentemente problemas na sedimentação das lamas, uma vez que a desagregação da biomassa impede a formação de flocos (Bloor, *et al.*, 1995).

A presente dissertação irá incidir e desenvolver apenas o tratamento biológico aeróbio de reactores biológicos sequenciais (através da tecnologia SBR), uma vez que foi este o tipo de tratamento seleccionado para a investigação laboratorial utilizando o efluente em estudo – efluente vinícola.

Por esse motivo justifica-se o desenvolvimento mais detalhado desta tecnologia, assim como uma avaliação dos estudos já realizados pela sua aplicação no tratamento de efluentes vínicos.

2.2. Tratamento Biológico com Alimentação Sequencial – SBR

Os reactores do tipo SBR são sistemas da família dos tratamentos por lamas activadas com funcionamento sequencial e descontínuo. São caracterizados por apresentar uma operação faseada, sequencial em que, periodicamente, se repete o ciclo de operação (EPA, 1992). Este processo é particularmente adaptado a adegas de pequena e média dimensão, necessitando no entanto, de um elevado volume de armazenamento – tampão, para garantir a homogeneização do efluente.

As quatro etapas que constituem um sistema de tratamento por reactores SBR são as seguintes (Rochard e Viaud, 2000; Jourjon *et al.*, 2001 e Torrijos *et al.*, 2004):

ETAPA 1: Alimentação que corresponde a um determinado volume de efluente que é introduzido na bacia de arejamento. A carga volúmica aplicada será determinada para que a sua degradação ocorra num determinado período de tempo em arejamento e perante um teor médio de biomassa;

ETAPA 2: Arejamento permite a mistura biomassa/efluente e a consequente degradação da matéria orgânica solúvel. A duração desta etapa dependerá dos objectivos de qualidade a atingir para o efluente tratado;

ETAPA 3: Decantação é uma etapa que ocorre na ausência de arejamento. Com a interrupção do arejamento, inicia-se a decantação das lamas no reactor. Esta é também a fase em que, sempre que seja necessário, se procede à purga das lamas em excesso;

ETAPA 4: Retirada do Sobrenadante corresponde à remoção de um volume de sobrenadante – efluente tratado, tendo em conta que este volume deverá ser igual ao volume alimentado.

Após estas quatro etapas estarem concluídas, reinicia-se um novo ciclo, ou seja, repõe-se o volume total do reactor com a introdução de efluente bruto (alimentação), conforme se pode verificar pela representação esquemática do processo (figura 4).

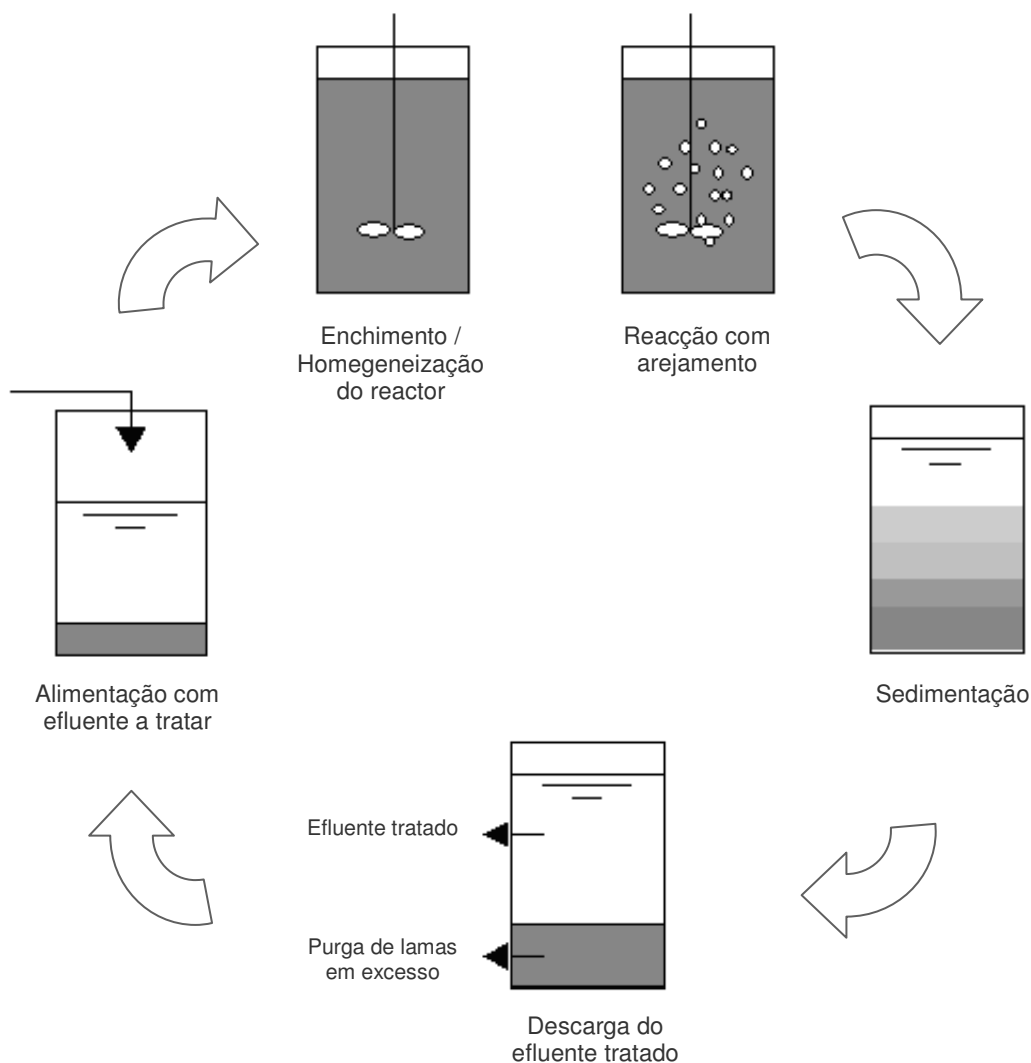


Figura 4 – Ciclo do processo de um SBR (adaptado de www.inma.ucl.ac.be, 2007)

Do ponto de vista do funcionamento biológico, este sistema tem o comportamento de um reactor de lamas activadas convencional, em que o mesmo tanque desempenha a dupla função de arejamento e decantação, consoante a sequência do ciclo.

A constituição de uma estação de tratamento de efluentes vínicos utilizando reactores SBR é a seguinte (Rochard e Viaud, 2000):

- a) tamisagem;
- b) armazenamento – tampão, com sistema de neutralização e bomba de transferência do efluente para o reactor;
- c) reactor com dupla função de arejamento e decantação, equipado com sistema de extracção de lamas e efluente tratado. Poderá ainda existir um conjunto de equipamentos que programam os horários – ciclos do reactor;

- d) sistema de injeção de anti-espumante e nutrientes (opcional);
- e) cuba de armazenamento de lamas em excesso para desidratação.

Conforme já foi referido, neste sistema há também a necessidade do controlo da quantidade de lamas e da sua decantabilidade. O teor em lamas ideal para a degradação de efluente num reactor SBR pode variar entre 1,5 e 5 g SSV.L⁻¹, estando no entanto limitado por dois factores: a capacidade de arejamento do sistema e a necessidade de decantar o efluente tratado (Wilderer *et al.*, 2001).

O sistema de tratamento de efluentes vínicos por reactores SBR necessita de acompanhamento técnico tendo em consideração a variabilidade quantitativa e qualitativa que as características do efluente apresentam ao longo do ano. Alterações no processo produtivo do vinho, práticas enológicas ou despejos acidentais na adega devem ser registados e analisados, a fim de ser possível adaptar os ciclos de tratamento do reactor, de modo a manter, se possível, a carga aplicada, o que pode ser controlado em parte, pelo armazenamento tampão.

Como todos os processos de tratamento de efluentes, o tratamento por reactores SBR possui vantagens e desvantagens, as quais de encontram resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais vantagens e desvantagens do tratamento biológico com alimentação sequencial (Rochard e Viaud, 2000; Desenne *et al.*, 2003 e Bidault, 2004).

+ VANTAGENS +	- DESVANTAGENS -
<ul style="list-style-type: none"> ▫ Rendimento e depuração elevado ▫ Custos moderados (investimento e funcionamento) ▫ Boa resistência ao <i>bulking</i> filamentoso, o que favorece a selecção e manutenção da biomassa com boas características de decantabilidade ▫ Reduzida necessidade de mão-de-obra ▫ Permite paragens e rearranques ▫ Possibilidade de alteração dos tempos de cada fase do ciclo e até da duração do próprio ciclo ▫ Boa resistência a alterações de carga ▫ Capacidade de diluição da alimentação 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ Necessita de seguimento da eficiência do processo ▫ Necessita de gestão das lamas ▫ Exige um volume de armazenamento elevado

Um caso particular de reactores SBR corresponde aos reactores que operam com enchimento plástico ou mineral, passando a funcionar como reactores de biofilme (móvel ou fixo) e em forma sequencial. Esta variante dos reactores SBR corresponde aos reactores SBBR (*Sequencing Batch Biofilm Reactor*) e são caracterizados por combinar as vantagens dos reactores SBR com as dos reactores MBBR/FBBR, o que lhes permite operar com elevados teores de biomassa, elevadas cargas volúmicas e razões F/M, para além de resistirem com mais eficácia a alterações de pH, temperatura e cargas (Andreottola *et al.*, 2002).

2.2.1. Estudos da eficiência de reactores SBR

Segundo estudos realizados em várias adegas, o sistema de tratamento de efluentes vínicos por reactores SBR apresenta elevadas eficiências de remoção de CQO.

Com efeito Torrijos *et al.*, (2004), analisando o comportamento dos vários reactores SBR à escala real e instalados em várias adegas, a operarem com uma carga volúmica de $0,8 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ e razão F/M de $0,25 \text{ g CQO.SSV}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, verificaram que era obtido um efluente tratado com cerca de $280 \text{ mg CQO.L}^{-1}$, a que correspondia uma remoção de $\text{CQO}_{\text{total}}$, $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ e CBO_5 de 93, 95 e 97% respectivamente, com uma produção de lamas de $0,22 \text{ g SSV.g}^{-1} \text{ CQO removido}$.

No Sul de França, Houbron (1998) aplicou a tecnologia SBR a uma adega com produção na ordem dos 7000 hl. A estação de tratamento era constituída por: decantador primário de 1 m^3 , duas cubas de stocagem do efluente com um volume de 65 m^3 cada (para armazenamento do efluente e controlo de picos de carga característicos deste tipo de indústria) e um reactor SBR com 40 m^3 de capacidade. O tratamento é efectuado em dois períodos do ano: o primeiro na altura da vindima e primeira trasfega e o segundo em Junho. Os valores de CQO do efluente vínico variaram entre os 4000 e os 11000 mg.L^{-1} no primeiro período de tratamento e entre os 2000 e os 5000 mg.L^{-1} no segundo período. A eficiência de remoção do CQO atingiu os 96% nos três primeiros anos de operação do sistema de tratamento.

Vários reactores SBR semelhantes foram implementados em França, e conforme Wilderer *et al.* (2001) referem, os volumes variaram entre os 35 e os 150 m^3 para tratarem efluentes vinícolas num ciclo diário de 19 horas de arejamento seguidas de 3 horas de sedimentação, operando com uma carga volúmica de cerca de $0,8 \text{ gCQO.L}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, tendo obtido valores de remoção de CQO na ordem dos 94 a 99%. Com este tratamento o efluente final poderá apresentar concentrações inferiores a

300 mg.L⁻¹ para CQO e de 100 mg.L⁻¹ para o CBO₅ e SST, com uma produção de lamas de 0,25 g SST.g⁻¹ CQO degradado.

Em Portugal, já foram realizados vários estudos de tratamento de efluentes vinícolas, com diversas tecnologias: SBR, UASB, MBBR, etc.

Relativamente à tecnologia em análise neste trabalho, foram identificados dois autores com trabalhos desenvolvidos nesta área/tecnologia específica.

Pirra *et al.* (2004) desenvolveu um estudo sobre a optimização de reactores SBR, à escala laboratorial, com o objectivo de optimizar a relação entre a quantidade de biomassa e o CQO do efluente. Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizados reactores com uma capacidade de 4 L que operaram durante um mínimo de 35 ciclos, com tempos de arejamento de 10,5 h, 22 h e 46 h seguidos de tempos de decantação de 2 h. A melhor taxa de remoção de CQO obtida situou-se na ordem dos 95% para concentrações iniciais de efluente de 18 gCQO.L⁻¹ e uma concentração de biomassa de 2 gSSV.L⁻¹.

Rodrigues *et al.*, (2004) analisou a funcionamento de um reactor SBR com um volume útil de 190 m³ e um tanque de equalização com um volume útil de 300 m³. No reactor foi aplicado: um inóculo, proveniente de uma ETAR de efluentes domésticos, com uma concentração de sólidos suspensos voláteis de 540 mg.L⁻¹; e um sistema de arejamento com capacidade de 11 KgO².h⁻¹. O reactor operou em ciclos de 24 h que eram interrompidos durante 1 hora para que ocorresse a sedimentação da biomassa. A experiência obtida ao fim de um ano de laboração permitiu concluir que: durante os períodos de maior afluência de matéria orgânica ao reactor (vinificação e trasfegas) o fornecimento de oxigénio deveria aumentar para 18 KgO².h⁻¹; e ainda que nos períodos de maior caudal, a operação do SBR deveria ser efectuada com dois ciclos diários para se obterem melhores resultados. Com a operação do reactor pôde ainda concluir-se que este tipo de tecnologia consegue adaptar-se a variações de parâmetros e condições de tratamento (aumento de cargas, alteração dos ciclos de tratamento, etc.).

CAPÍTULO III – OBJECTIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO

“É preciso sentir a necessidade da experiência, da observação, ou seja, a necessidade de sair de nós próprios para aceder à escola das coisas, se as queremos conhecer e compreender.”

(DURKHEIM, Émile *in.*
www.citador.pt, 2006)

3.1. Objectivos do Trabalho Desenvolvido

A indústria da vinificação é caracterizada por diferentes actividades e etapas ao longo de cada ano, às quais correspondem efluentes com características qualitativas e quantitativas diferentes, que variam, de região para região, com o tipo de tecnologia adoptada, a dimensão da unidade de produção, com o tipo de vinho a produzir (branco ou tinto, entre outros) e também consoante as práticas aplicadas, nomeadamente ao nível do consumo de água.

Os efluentes vinícolas produzidos em grandes quantidades por todas as indústrias deste sector, são caracterizados por possuir uma elevada carga orgânica e por isso responsáveis por grandes impactos ambientais quando libertados directamente no meio receptor natural, sem qualquer tratamento prévio.

É na resposta a esta necessidade e problema ambiental que surge o presente trabalho, cujo objectivo principal consistiu em dar seguimento a estudos de tratabilidade aeróbia deste tipo de efluentes. Com base em estudos anteriormente efectuados, pretendeu aprofundar-se a caracterização da biodegradabilidade aeróbia dos efluentes vinícolas, a fim de ser possível definir estratégias para optimização do seu tratamento.

Com base nos pressupostos apresentados, o presente estudo contemplou cinco objectivos específicos:

- a) revisão bibliográfica sobre efluentes vinícolas e tratamento dos mesmos;
- b) estudos laboratoriais de biodegradabilidade aeróbia de efluentes vínicos;
- c) modelação dos resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados;
- d) ensaios em reactores descontínuos sequenciais (SBR), à escala laboratorial;
- e) discussão de resultados e conclusões.

O primeiro objectivo permitiu efectuar um enquadramento do tema, a fim de ser possível desenvolver os trabalhos laboratoriais com base em teorias já desenvolvidas na área (variabilidade dos efluentes e tecnologias de tratamento) e estratégias já anteriormente definidas com base em conclusões de resultados obtidos.

O segundo objectivo proporcionou uma avaliação da biodegradabilidade de efluentes com uma grande variabilidade de concentração e tipologia de matéria oxidável, expressa sobre a forma de CQO. Por este facto, avaliou-se a biodegradabilidade de efluentes vinícolas, em diferentes condições durante um período de 48 horas. O objectivo principal dos ensaios de biodegradabilidade foi a determinação das taxas de degradação máxima dos efluentes vinícolas em diferentes condições laboratoriais.

Para dar seguimento ao objectivo anteriormente apresentado, surgiu o terceiro objectivo, que permitiu comparar os resultados experimentais obtidos, nos ensaios de biodegradabilidade, com os modelos matemáticos propostos por diversos autores para a degradação de efluentes.

O quarto objectivo foi definido no seguimento dos anteriores, uma vez que com os resultados obtidos, nas etapas anteriores, foi possível avaliar o comportamento processual de uma tecnologia – reactor descontínuo sequencial (SBR).

Finalmente, o quinto objectivo apresenta uma discussão geral dos resultados obtidos e as conclusões finais que permitiram definir propostas para trabalhos futuros.

3.2. Metodologia de Trabalho

O trabalho desenvolvido neste projecto consistiu essencialmente, na realização de estudos de biodegradabilidade a efluentes vinícolas para posteriormente avaliar o desempenho de reactores SBR como solução processual para o seu tratamento.

Para avaliar a viabilidade de aplicação de um determinado processo de tratamento de efluentes a um dado substrato é importante conhecer vários parâmetros relativos a esse substrato (caracterização físico-química). Torna-se ainda necessário realizar testes de biodegradabilidade/toxicidade e de pré-tratamentos de compatibilização.

A realização dos ensaios de biodegradabilidade torna-se essencial devido ao facto de a composição dos efluentes vinícolas a tratar depender do modo de laboração e do tipo de vinho produzido.

Para atingir os objectivos anteriormente descritos, efectuaram-se as seguintes etapas laboratoriais:

- Ensaios de biodegradabilidade;
- Modelização cinética dos resultados;
- Operação de reactores do tipo SBR.

Os testes de biodegradabilidade, aos efluentes vinícolas em análise, foram realizados em reactores de 3 L de capacidade, utilizando várias razões substrato/microrganismos, a fim de avaliar o efeito de vários factores: quantidade de inóculo, necessidade de adição de nutrientes e concentração de sólidos biológicos.

Com a realização destes ensaios, pretendeu obter-se resultados que possibilitassem definir as condições de arranque dos digestores aeróbios (SBR) a utilizar, nomeadamente, o tempo de retenção hidráulico, as cargas orgânicas a aplicar e o conteúdo em sólidos biológicos no reactor.

Os resultados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade permitiram passar à fase seguinte, a modelação cinética. Nesta tarefa, foram consideradas e desenvolvidas diferentes actividades que irão permitir o estabelecimento do modelo matemático que simule o comportamento de um reactor aeróbio tratando efluentes vinícolas e que permita efectuar a extrapolação dos resultados obtidos para unidades à escala real. A análise dos resultados obtidos nos testes de biodegradabilidade, foi desenvolvida a fim de ser possível definir quais as condições de funcionamento dos reactores na tarefa seguinte.

Após definidas as condições de funcionamento dos reactores, e com base em bibliografia, foram definidas as condições de arranque dos reactores SBR, à escala laboratorial, bem como o planeamento do estudo a desenvolver durante a sua laboração.

Com a operação das unidades laboratoriais (SBR) pretendeu-se obter informações adicionais aos testes de biodegradabilidade. Para o efeito foram utilizados reactores aeróbios laboratoriais com uma capacidade de 5,5 L, de modo a ser possível avaliar o seu potencial. Os factores avaliados foram a quantidade de inóculo e a concentração de sólidos biológicos.

CAPÍTULO IV – ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE

“A dúvida é o princípio da sabedoria.”

(ARISTÓTELES *in.* www.citador.pt, 2006)

4. INTRODUÇÃO

Os ensaios de biodegradabilidade são efectuados com o objectivo de determinar e avaliar a capacidade de degradação da matéria orgânica existente num efluente, para uma determinada biomassa.

Para o presente trabalho foi realizado um conjunto de ensaios descontínuos de biodegradabilidade de curta duração, utilizando várias razões de substrato/biomassa, a fim de ser possível determinar a relação F/M que optimize o tratamento aeróbio de efluentes vinícolas, pelo processo de lamas activadas.

4.1. Material e Métodos

Os ensaios laboratoriais descontínuos de biodegradabilidade aeróbia foram realizados em reactores de 3 L, com agitação e com oxigenação efectuada por dois difusores de aquário colocados em cada um dos reactores (figura 5).



Figura 5 – Instalações laboratoriais dos ensaios de biodegradabilidade e sistema de arejamento

Para definição dos ensaios de biodegradabilidade a realizar, foi construída uma matriz de 12 ensaios (Tabela 4), variando a concentração de matéria orgânica inicial entre 1 e 7 g CQO.L⁻¹ e a quantidade de biomassa inoculada entre 1,5 e 4,5 g SSV.L⁻¹, a que corresponde uma razão F/M inicial entre 0,22 e 4,67 g CQO.g⁻¹ SSV.dia⁻¹.

Tabela 4 – Matriz experimental para os ensaios de biodegradabilidade

Teor em biomassa (X) SSV (g L ⁻¹)	CQO inicial do efluente (S) g L ⁻¹			
	1	3	5	7
1,5	X _{1,5} S ₁	X _{1,5} S ₃	X _{1,5} S ₅	X _{1,5} S ₇
3	X ₃ S ₁	X ₃ S ₃	X ₃ S ₅	X ₃ S ₇
4,5	X _{4,5} S ₁	X _{4,5} S ₃	X _{4,5} S ₅	X _{4,5} S ₇

Todos os ensaios tiveram a duração de 48 horas, sendo recolhidas amostras para determinação analítica do CQO_{solúvel} do conteúdo do reactor. Inicialmente foram efectuados ensaios de biodegradabilidade recolhendo amostras de 2 em 2 horas. Após o primeiro ensaio, foram definidos os intervalos de tempo em que a degradação do efluente era mais acentuada e repetiram-se os ensaios para esses períodos, recolhendo amostras de 30 em 30 minutos.

As amostras recolhidas permitiram determinar o parâmetro CQO_{solúvel} no reactor após um determinado período de degradação. Este parâmetro foi determinado pelo método 5220 D, habitualmente designado por método colorimétrico, descrito na 19.^a Edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

No início e no fim de cada um dos ensaios laboratoriais foram ainda recolhidas amostras para determinação das concentrações iniciais e finais de SST e SSV, recorrendo-se aos métodos 2540 D e 2540 (*Standard Methods*). Foi também monitorizado o teor em O₂ dissolvido ao longo dos ensaios, para garantir que este parâmetro se mantivesse superior a 1,5 mg.L⁻¹, a fim de não se tornar um factor limitante no desenvolvimento dos microrganismos (Andreottola *et al.*, 2004).

A gama de concentrações de substrato e inóculo utilizadas para este estudo laboratorial, que correspondem a uma razão F/M inicial entre 0,22 e 4,67 g CQO.g⁻¹SSV.dia⁻¹, foi mais abrangente do que a utilizada nos ensaios realizados por Beltrán *et al.* (2001), que utilizou razões F/M entre 0,4 e 1,4 gCQO.g⁻¹SSV.dia⁻¹ e obteve efluentes tratados com boas características de decantabilidade. No entanto, este estudo aproximou-se da gama analisada por Pirra (2005) que utilizou razões F/M entre 0,17 e 5 g CQO.g⁻¹SSV.dia⁻¹.

As lamas biológicas, utilizadas nos ensaios de biodegradabilidade como inóculo, foram recolhidas na corrente de recirculação do sistema de lamas activadas de uma estação de tratamento de efluentes domésticos situada em Aveiro. Estas lamas foram devidamente lavadas e previamente adaptadas ao efluente em análise, para serem reutilizadas em todos os ensaios de biodegradabilidade realizados. A concentração destas lamas, após a sua recolha e lavagem, apresentou uma variação identificada a partir do teor em SST, que oscilou entre os 30 e os 36 g.L⁻¹, e ainda a partir do teor em SSV que se localizou entre 22 e 28 g.L⁻¹.

4.2. Apresentação e Discussão de Resultados

A realização dos ensaios de biodegradabilidade permitiu obter a evolução do CQO ao longo das 48 horas de duração de ensaio.

Nas primeiras 6 horas de ensaio o período de amostragem foi de 30 em 30 minutos e no restante período, de 2 em 2 horas. A partir das 40 horas de ensaio verificou-se ter sido atingida a fase de estabilidade de degradação do efluente, com uma remoção de CQO acima dos 90%.

O intervalo de amostragem foi mais curto nas primeiras 6 horas, pois este período de ensaio correspondeu ao de maior velocidade de degradação do efluente, tornando-se assim necessário obter mais pontos de amostragem para a determinação dos declives máximos das curvas ou velocidades de degradação com maior fiabilidade.

Os ensaios laboratoriais realizados permitiram então obter resultados analíticos, a partir dos quais foram construídos gráficos representativos da evolução da concentração de matéria orgânica no reactor ao longo do tempo, expressa em CQO_{solúvel}, uma vez que essa evolução é um parâmetro determinante para os estudos de biodegradabilidade.

Assim serão apresentados conjuntos de gráficos para as seguintes concentrações de biomassa:

$$X = 1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$$

$$X = 3 \text{ g SSV.L}^{-1}$$

$$X = 4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$$

onde se verificará a evolução da degradação do efluente, perante a adição de diferentes quantidades iniciais de carga poluente aos reactores.

O conjunto de gráficos, que se apresenta seguidamente, corresponde aos resultados laboratoriais obtidos com concentrações de biomassa mais baixas de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, e traduz o comportamento dos reactores para os seguintes ensaios: $X_{1,5} S_1$, $X_{1,5} S_3$, $X_{1,5} S_5$ e $X_{1,5} S_7$ (Tabela 4).

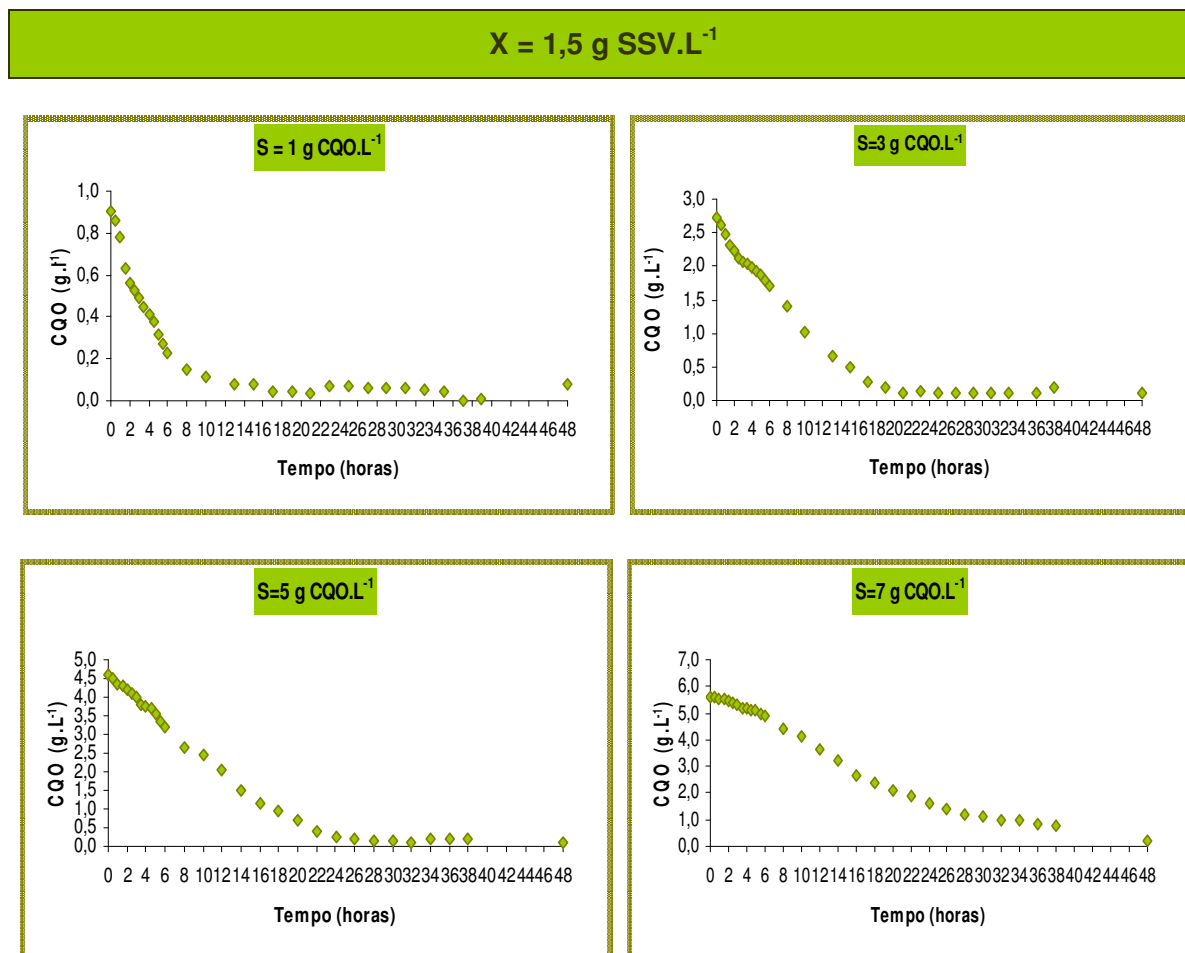


Figura 6 – Evolução do $CQO_{\text{solúvel}}$ para os ensaios $X_{1,5} S_1$, $X_{1,5} S_3$, $X_{1,5} S_5$ e $X_{1,5} S_7$

Para concentrações de biomassa de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$ verificou-se que, para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 1 gCQO.L^{-1} o intervalo de degradação foi de cerca de 10 horas, para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 3 gCQO.L^{-1} de cerca de 16 horas, para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 5 gCQO.L^{-1} de cerca de 20 horas e finalmente para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 7 gCQO.L^{-1} o intervalo de degradação foi de cerca de 30 horas.

Destes ensaios foi possível constatar que, quanto maior é a carga poluente de entrada no reactor ($CQO_{\text{solúvel}}$), maior o tempo necessário para a sua degradação.

Os resultados laboratoriais obtidos nos ensaios com concentrações intermédias de biomassa, cerca de 3 g SSV.L^{-1} , são apresentados na Figura 7 e correspondem aos seguintes ensaios: $X_3 S_1$, $X_3 S_3$, $X_3 S_5$ e $X_3 S_7$ (Tabela 4.1).

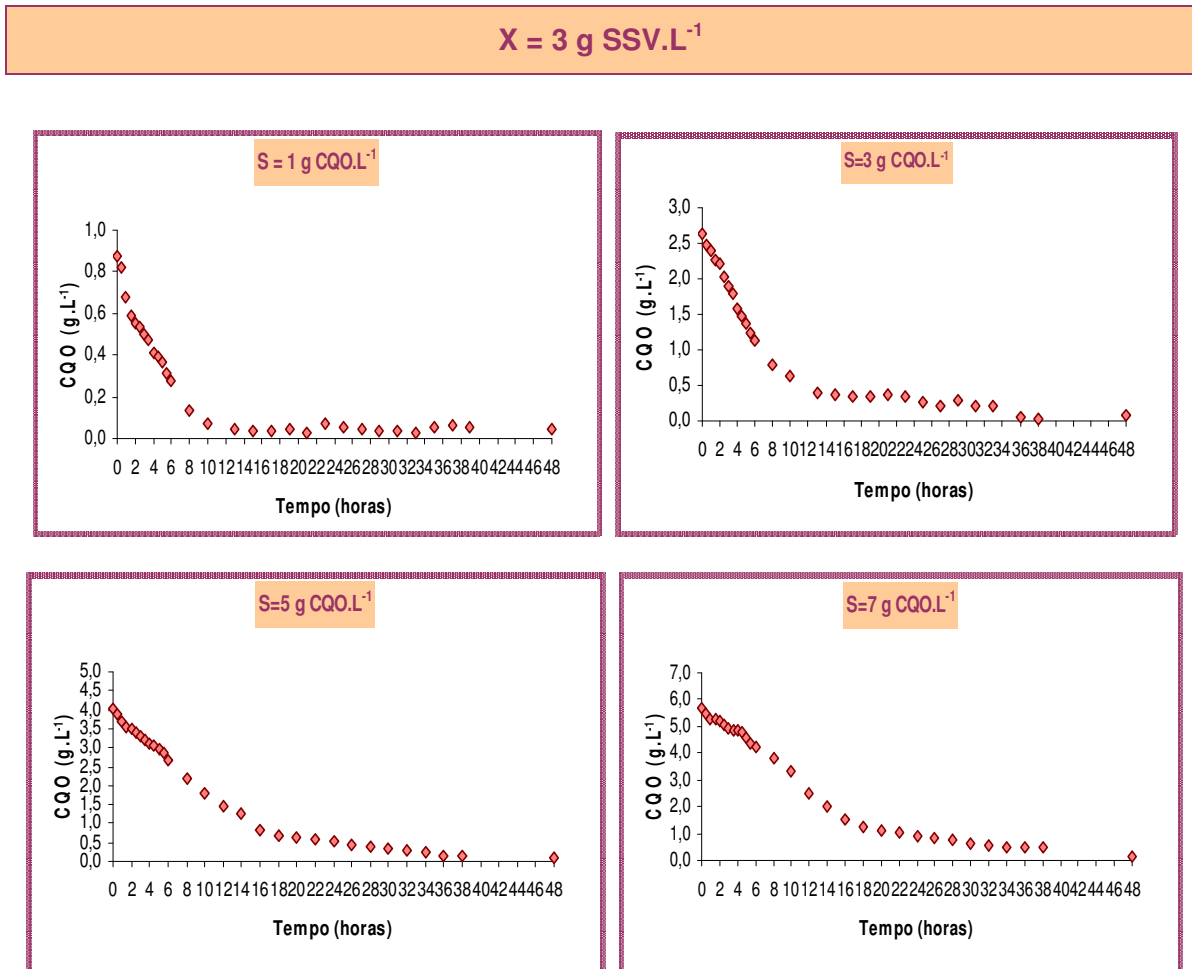


Figura 7 – Evolução do $CQO_{\text{solúvel}}$ para os ensaios $X_3 S_1$, $X_3 S_3$, $X_3 S_5$ e $X_3 S_7$

Da análise dos gráficos da Figura 7, é possível verificar que para concentrações de biomassa de 3 g SSV.L^{-1} e para os ensaios com $CQO_{\text{solúvel}}$ de 1 gCQO.L^{-1} o intervalo de degradação foi de cerca de 8 horas, para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 3 gCQO.L^{-1} de cerca de 12 horas, para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 5 gCQO.L^{-1} de cerca de 18 horas e finalmente para $CQO_{\text{solúvel}}$ de 7 gCQO.L^{-1} o intervalo de degradação foi de cerca de 22 horas.

Destes ensaios foi possível constatar que, tal como para a concentração de biomassa de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, quanto maior a carga poluente de entrada no reactor ($CQO_{\text{solúvel}}$), maior é o tempo necessário para a sua degradação. No entanto, comparativamente com as condições anteriores, o aumento do teor em biomassa no

reactor, de 1,5 para 3 g SSV.L⁻¹, levou à diminuição dos respectivos intervalos de degradação.

Os resultados laboratoriais obtidos a operar com concentrações de biomassa de cerca de 4,5 g SSV.L⁻¹ traduzem-se na Figura 8 e correspondem aos seguintes ensaios: X_{4,5} S₁, X_{4,5} S₃, X_{4,5} S₅ e X_{4,5} S₇ (Tabela 4).

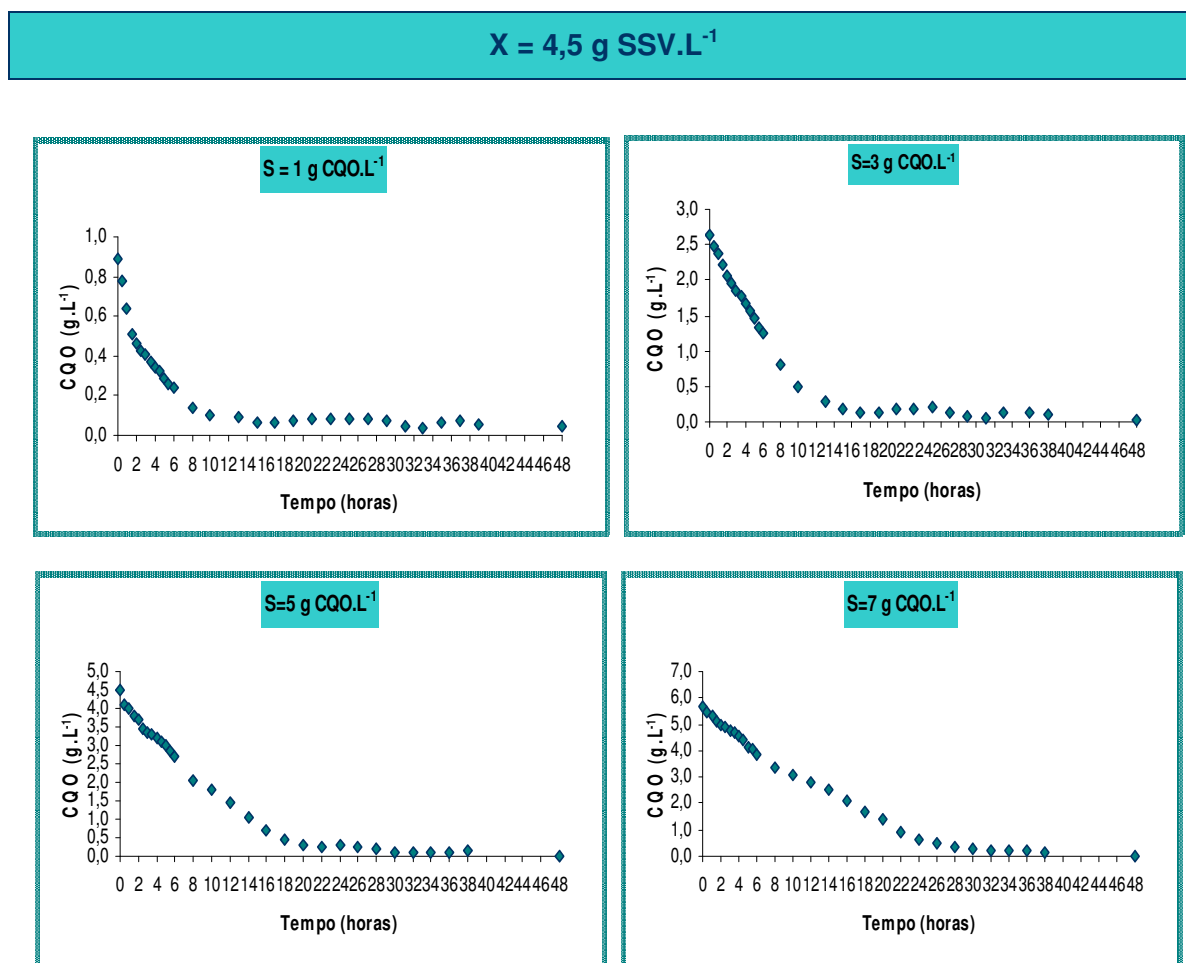


Figura 8 – Evolução do CQO_{solúvel} para os ensaios X_{4,5} S₁, X_{4,5} S₃, X_{4,5} S₅ e X_{4,5} S₇

Assim foi possível concluir que para concentrações de biomassa de 4,5 g SSV.L⁻¹ e para CQO_{solúvel} de 1 gCQO.L⁻¹ o intervalo de degradação foi de cerca de 8 horas, para CQO_{solúvel} de 3 gCQO.L⁻¹ de cerca de 12 horas, para CQO_{solúvel} de 5 gCQO.L⁻¹ de cerca de 18 horas e finalmente para CQO_{solúvel} de 7 gCQO.L⁻¹ o intervalo de degradação foi de cerca de 24 horas.

Destes ensaios foi possível constatar que, tal como para concentrações de biomassa de 1,5 e de 3 g SSV.L⁻¹, quanto maior a carga poluente de entrada no reactor

(CQO_{solúvel}), maior é o tempo necessário para a sua degradação. No entanto, comparativamente com as condições anteriores, o aumento do teor em biomassa no reactor, de 3 para 4,5 g SSV.L⁻¹, já não levou a uma diminuição dos intervalos de degradação da matéria orgânica como havia acontecido anteriormente.

Da análise dos gráficos obtidos nas Figuras 6, 7 e 8 verificou-se que a variação da concentração de CQO ao longo do tempo depende da concentração inicial da biomassa e do substrato.

A partir dos dados da evolução do CQO, ao longo das 48 horas de análise, foram ainda construídos gráficos da evolução da percentagem de remoção da matéria orgânica em função do tempo de operação, para cada ensaio, de modo a ser possível avaliar a biodegradabilidade do efluente em estudo (Figuras 9, 10 e 11).

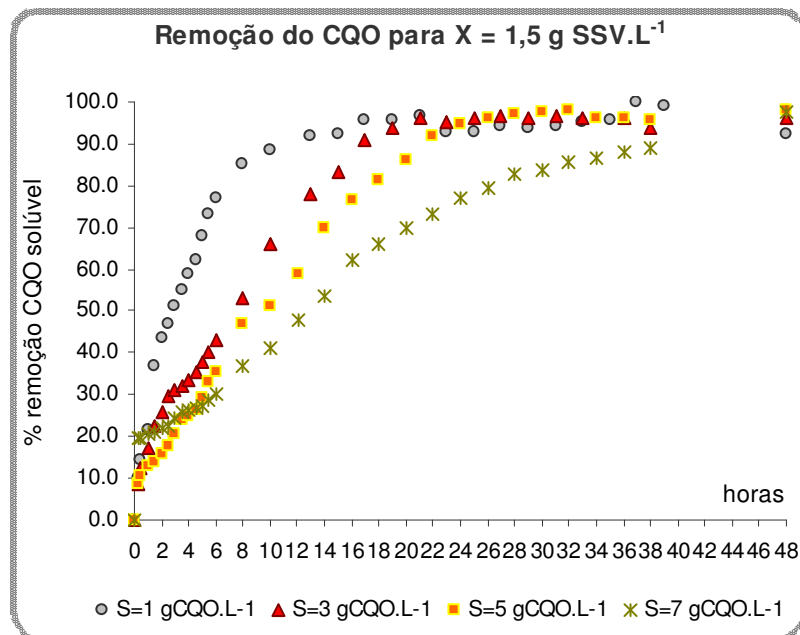


Figura 9 – Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa X=1,5 g SSV.L⁻¹

Para a concentração de biomassa mais baixa (1,5 g SSV.L⁻¹) verificou-se que a percentagem de remoção de CQO aumenta ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, constatando-se uma maior velocidade de remoção nas primeiras horas de ensaio. Verificou-se ainda que, para baixas cargas poluentes, S = 1 gCQO.L⁻¹, é atingida uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, a partir das 8 horas de duração de ensaio. Para cargas poluentes intermédias de S = 3 e 5 gCQO.L⁻¹, a evolução da curva de percentagem de remoção de CQO foi semelhante, atingindo-se uma percentagem de remoção máxima, a partir das 18 horas de ensaio. Finalmente, para a

carga poluente $S = 7 \text{ gCQO.L}^{-1}$, a remoção do CQO já foi mais lenta, atingindo-se uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, somente a partir das 38 horas de ensaio.

Com esta análise foi possível constatar que, para concentrações de biomassa baixas ($1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$), o aumento da carga poluente leva à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, ao fim das 48 horas de ensaio, é possível atingir-se uma remoção de CQO próxima dos 100% para todos os ensaios.

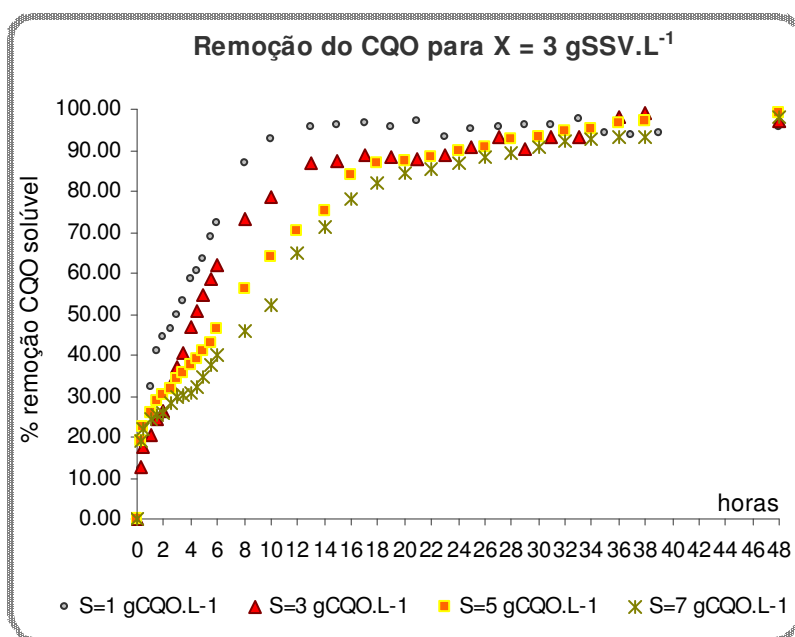


Figura 10 – Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa $X=3 \text{ g SSV.L}^{-1}$

Para concentrações de biomassa de 3 g SSV.L^{-1} (Figura 10) continuou a verificar-se que a percentagem de remoção de CQO aumenta ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, constatando-se uma maior velocidade de remoção nas primeiras horas de ensaio. Verificou-se ainda que, para baixas cargas poluentes, $S = 1 \text{ gCQO.L}^{-1}$, é atingida uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 100%, a partir das 12 horas de ensaio. Para cargas poluentes de $S = 3 \text{ gCQO.L}^{-1}$, a evolução da curva de percentagem de remoção de CQO foi semelhante à carga anterior, no entanto com uma remoção mais lenta, atingindo-se uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, a partir das 14 horas de ensaio. Finalmente, para as cargas poluentes mais elevadas de $S = 5$ e 7 gCQO.L^{-1} , a remoção do CQO foi ainda mais lenta, atingindo-se uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, somente a partir das 38 horas de ensaio.

Com esta análise foi possível constatar que, para concentrações de biomassa intermédia de 3 g SSV.L^{-1} , o aumento da carga poluente leva à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, a partir das 38 horas de ensaio, já foi possível atingir uma remoção de CQO na ordem dos 100% para todas as condições definidas, o que indica uma degradação mais rápida do que para o ensaio com menos concentração de biomassa.

Assim, o aumento da concentração de biomassa de $1,5$ para 3 g SSV.L^{-1} permitiu um aumento da velocidade de remoção de CQO para todas as condições de carga poluente definidas, uma vez que a partir das 20 horas de ensaio, obtiveram-se percentagens de remoção na ordem dos 90% e ao fim de 38 horas de ensaio uma remoção de CQO próxima dos 100%.

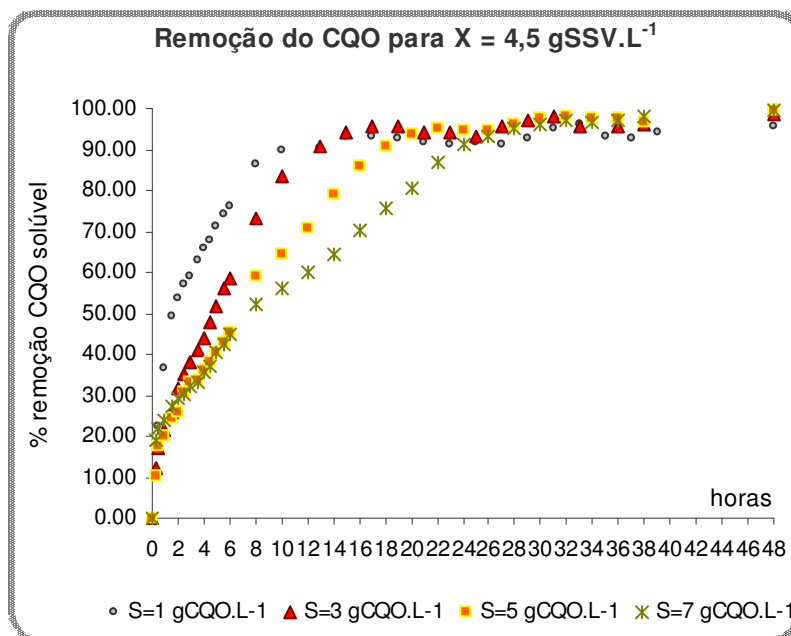


Figura 11 – Evolução da remoção de CQO para concentração de biomassa $X=4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$

Para concentrações de biomassa de $4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$ (Figura 11) continuou a verificar-se que a percentagem de remoção de CQO aumenta ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, constatando-se também uma maior velocidade de remoção nas primeiras horas de ensaio. Verificou-se ainda que, para baixas cargas poluentes, $S = 1$ e 3 gCQO.L^{-1} , é atingida a uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, a partir das 14 horas de ensaio. Para cargas poluentes de $S = 5 \text{ gCQO.L}^{-1}$, a evolução da curva de percentagem de remoção de CQO foi semelhante às cargas anteriores. No entanto apresentam uma remoção mais lenta, atingindo-se a percentagem de remoção

máxima, na ordem dos 90%, a partir das 18 horas de ensaio. Finalmente, para a carga poluente $S = 7 \text{ gCQO.L}^{-1}$, a remoção do CQO foi ainda mais lenta, atingindo-se uma percentagem de remoção máxima, na ordem dos 90%, somente a partir das 24 horas de ensaio.

Com esta análise foi possível constatar que, para as concentrações de biomassa mais elevadas de $4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, o aumento da carga poluente leva à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, a partir das 30 horas de ensaio, já foi possível atingir uma remoção de CQO próxima dos 100% para todas as condições definidas.

Analisando todos os resultados obtidos, verificaram-se maiores velocidades de remoção de CQO para baixas concentrações de substrato e para baixos tempos de operação. As maiores percentagens de remoção foram mais rapidamente atingidas nas concentrações de substrato mais baixas, entre as 10 e as 14 horas de tempos de operação.

Da análise dos gráficos anteriormente apresentados, foi também possível registar que, a remoção da matéria orgânica fica concluída ao fim de um dia de operação, para praticamente todos os ensaios de biodegradabilidade, obtendo-se eficiências de remoção do CQO na ordem dos 90 a 100% para todas as concentrações de substrato. Estas eficiências são obtidas em intervalos de tempo diferentes, que aumentaram com o aumento da concentração do substrato.

Os períodos de maior velocidade de degradação da matéria orgânica ocorreram nas primeiras horas para todos os ensaios realizados. Nas concentrações de efluente mais baixas ($\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ de 1 e 3 gCQO.L^{-1}) verificou-se que a degradação foi mais acentuada nas primeiras 6 horas de ensaio. Para as cargas orgânicas mais altas ($\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ de 5 e 7 gCQO.L^{-1}), a degradação mais significativa ocorreu nas primeiras 20 horas de ensaio.

Para mais facilmente interpretar e analisar os resultados relativos à percentagem de remoção de CQO, para os vários ensaios com diferentes quantidades de biomassa, construíram-se gráficos de barras (Figura 12) com pontos de análise estratégicos (6, 12, 24 e 48h), a fim de verificar a evolução da remoção do CQO ao longo dos ensaios e constatar a eficácia de cada um ao fim das 48 horas de degradação.

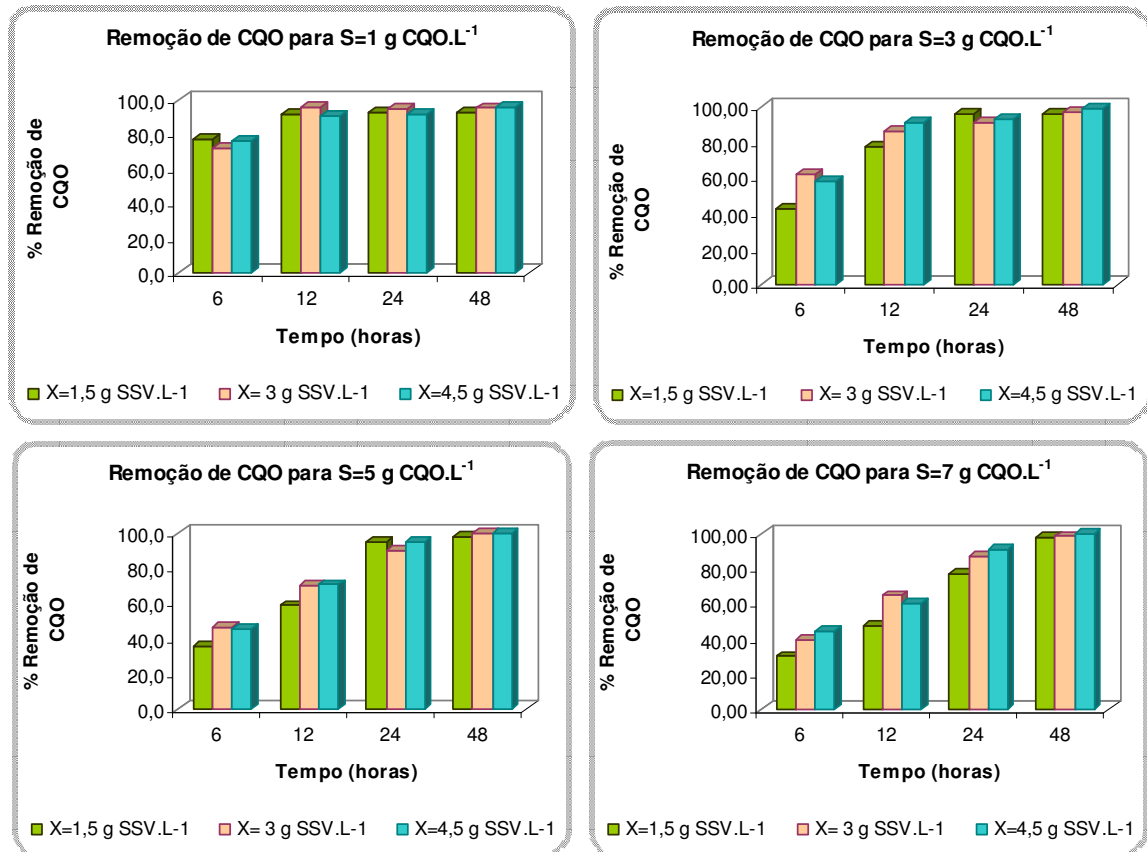


Figura 12 – Evolução da percentagem de remoção de CQO para as várias concentrações de carga poluente introduzida nos diversos ensaios

A percentagem de remoção de CQO atingiu valores acima dos 90% para todos os ensaios realizados a partir das 24 horas de degradação, chegando mesmo a atingir valores próximos dos 100%, ao fim das 48 horas de degradação.

Constatou-se ainda que, com o aumento da carga poluente, a evolução da remoção do CQO realiza-se de forma mais gradual, obtendo-se remoções de CQO elevadas somente a partir das 24 horas de ensaio, para as cargas poluentes mais elevadas ($S = 5$ e 7 g CQO.L^{-1}).

Da análise dos gráficos da Figura 12 pode ainda verificar-se que: para $S = 1 \text{ g CQO.L}^{-1}$ atingem-se percentagens de remoção de CQO próximas de 100% a partir das 12 horas de ensaio para qualquer concentração de biomassa testada; para $S = 3$ e 5 g CQO.L^{-1} atingem-se percentagens de remoção de CQO próximas de 100% a partir das 24 horas de ensaio e para $S = 7 \text{ g CQO.L}^{-1}$ as percentagens de remoção de CQO próximas de 100% só são atingidas ao fim das 48 horas de duração do ensaio.

Transpondo a informação apresentada para gráficos de curvas lineares, foi possível observar os pressupostos apresentados e verificar a evolução da remoção para os pontos estratégicos apresentados (6, 12, 24 e 48h) e para cada quantidade de biomassa utilizada.

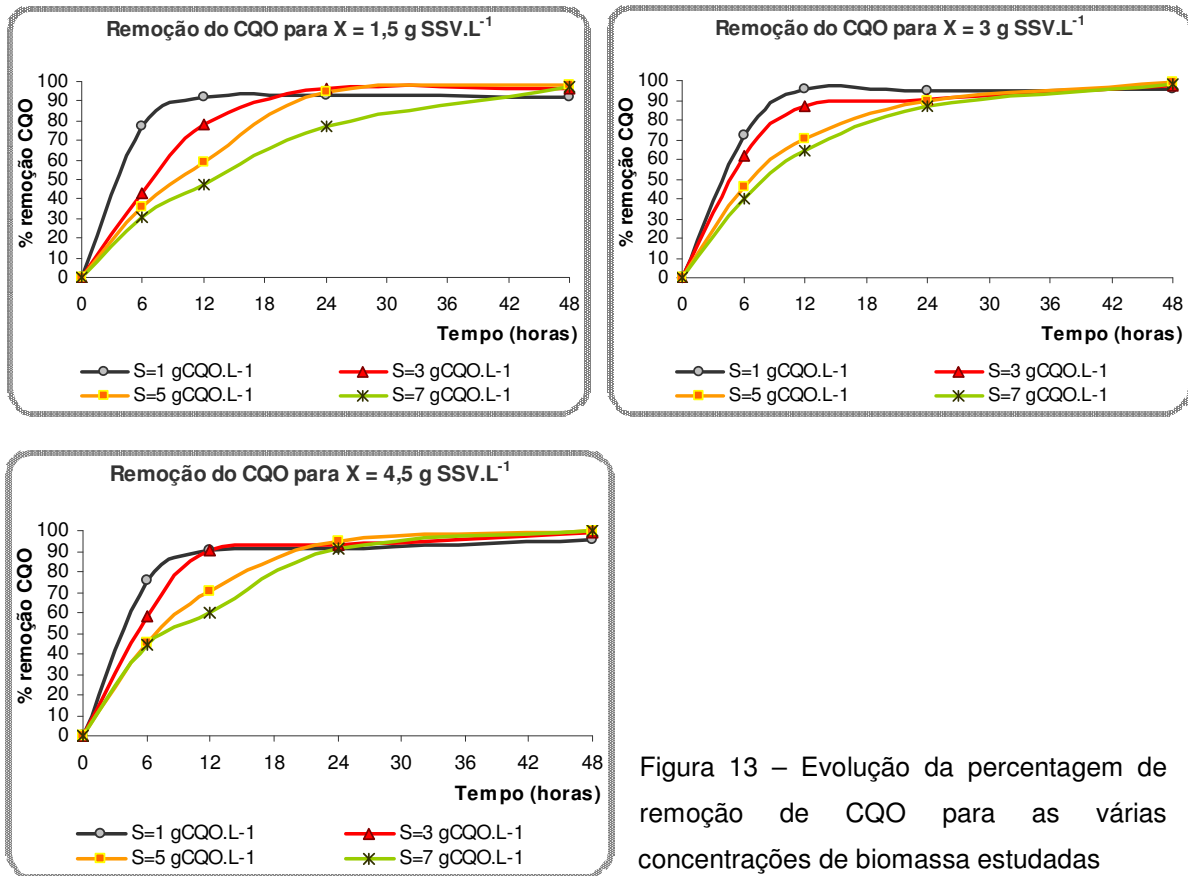


Figura 13 – Evolução da percentagem de remoção de CQO para as várias concentrações de biomassa estudadas

Da análise dos gráficos da Figura 13 pode verificar-se ainda que:

- para $S = 1 \text{ g CQO.L}^{-1}$ a curva de evolução da remoção do CQO posiciona-se sempre acima dos 90% a partir das 12 horas de ensaio para qualquer concentração de biomassa testada. A evolução da remoção de CQO é crescente e acentuada nas primeiras 12 horas de ensaio;
- para $S = 3 \text{ g CQO.L}^{-1}$ as curvas da remoção de CQO localizam-se entre os 80 e os 90% a partir das 12 horas de ensaio para qualquer concentração de biomassa testada, só atingindo valores de remoção acima dos 90%, a partir das 24 horas de ensaio. A evolução da remoção de CQO é crescente e acentuada, principalmente, nas primeiras 12 horas de ensaio;
- para $S = 5 \text{ g CQO.L}^{-1}$ as curvas de evolução da remoção do CQO posicionam-se acima dos 90% a partir das 24 horas de ensaio para qualquer

concentração de biomassa testada, registando-se uma evolução crescente e acentuada da remoção de CQO até às primeiras 24 horas de ensaio,
 - para $S = 7 \text{ g CQO.L}^{-1}$ as percentagens de remoção de CQO próximas de 100% só são atingidas ao fim das 48 horas de ensaio, registando-se uma evolução crescente de remoção de CQO até às 48 horas de ensaio.

Para além do controlo e análise do parâmetro $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$, foi ainda efectuado o controlo do teor em Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) no início e no fim de cada ensaio, a fim de avaliar a evolução do desenvolvimento da biomassa durante os ensaios de biodegradabilidade.

Os resultados obtidos (Tabela 5) permitiram verificar que a biomassa, de uma forma geral, foi aumentando ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, com a excepção do ensaio para $S = 1 \text{ g CQO.L}^{-1}$. Verificou-se ainda que, para as cargas de efluente mais elevadas ($S=5$ e $S=7 \text{ g.L}^{-1}$), este aumento tornou-se mais significativo, uma vez que a razão F/M era superior, levando a um desenvolvimento mais rápido dos microrganismos.

Tabela 5 – Evolução dos SSV (mg.L^{-1}) nos reactores durante os ensaios de biodegradabilidade

Carga Orgânica (g CQO.L ⁻¹)	X = 1,5 (gSSV.L ⁻¹)		X = 3 (gSSV.L ⁻¹)		X = 4,5 (gSSV.L ⁻¹)	
	0 horas	48 horas	0 horas	48 horas	0 horas	48 horas
S = 1	1,62	1,36	3,74	3,56	4,14	4,12
S = 3	1,52	2,16	3,64	3,28	4,28	4,74
S = 5	1,54	2,26	3,6	3,88	4,26	4,94
S = 7	1,72	2,94	3,9	4,74	4,38	5,44

Transformando a informação apresentada em gráficos de barras, foi possível observar os pressupostos apresentados e verificar a evolução do teor em sólidos durante os ensaios de biodegradabilidade (Figura 14).

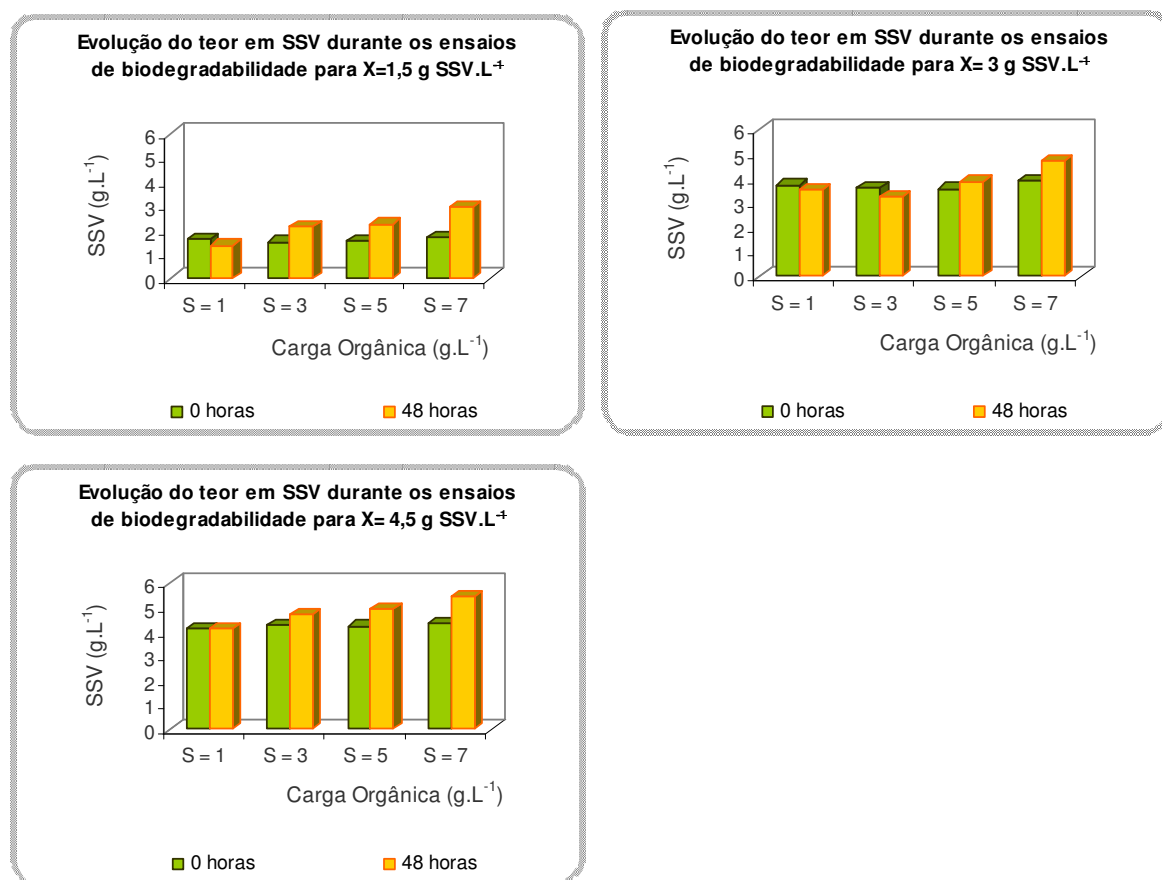


Figura 14 – Evolução do teor em sólidos para as várias concentrações de biomassa estudadas durante os ensaios de biodegradabilidade

Com o aumento da razão F/M, maior é a quantidade de substrato degradado, o que aumentada o crescimento dos microrganismos.

Esta relação foi verificada através dos gráficos apresentados na Figura 14, onde foi possível verificar que, com o aumento da carga orgânica do ensaio (de S=1 até S=7 gCQO.L⁻¹), aumentava o teor em sólidos no final das 48 horas dos ensaios de biodegradabilidade, face às condições iniciais de sólidos no reactor. Este aumento tornou-se mais significativo para as cargas orgânicas mais elevadas, ou seja, para S = 5 e para S = 7 gCQO.L⁻¹ (Figura 15), onde se registaram razões F/M superiores.

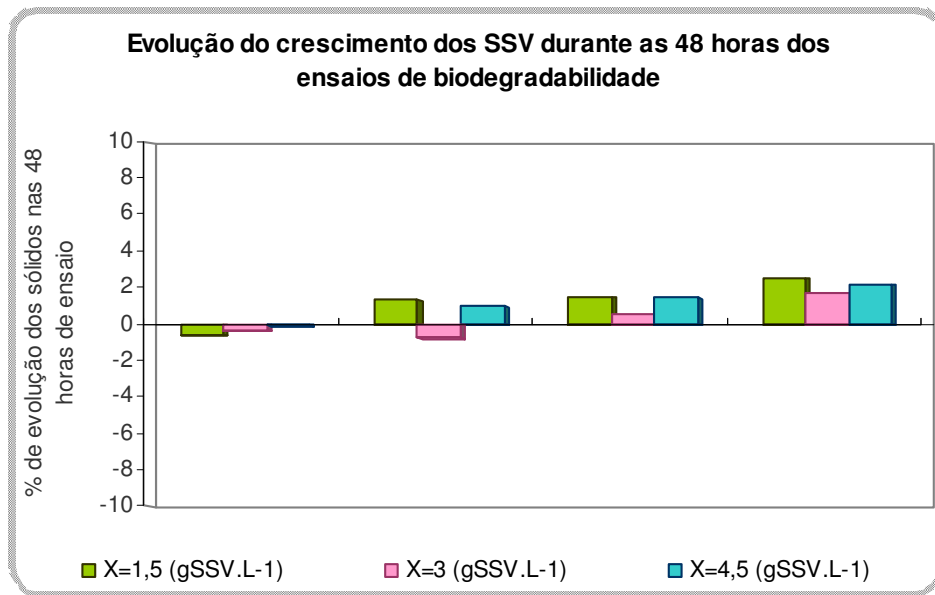


Figura 15 – Evolução do crescimento de sólidos nos reactores durante as 48 horas de desenvolvimento dos ensaios de biodegradabilidade

Analisando a evolução da taxa de crescimento de sólidos durante os ensaios de biodegradabilidade (Figura 15), pôde observar-se o aumento dos sólidos durante os ensaios para cargas orgânicas mais elevadas $S = 5$ e $S = 7$ gCQO.L⁻¹, onde a razão F/M foi mais acentuada, conforme já se tinha constatado anteriormente na figura 14.

A presença de uma maior quantidade de alimento (cargas orgânicas mais elevadas $S = 5$ e $S = 7$ gCQO.L⁻¹) disponível permitiu um maior crescimento dos microrganismos e conseqüentemente, aumento do teor em sólidos no reactor. Por sua vez, nos ensaios de baixa carga poluente, não se registou o crescimento dos microrganismos, tendo-se inclusive verificado, em alguns casos, a diminuição do teor em sólidos no reactor ao longo do ensaio.

Para dar continuidade aos estudos de biodegradabilidade, determinaram-se ainda os declives máximos das curvas de evolução de CQO obtidas (Figuras 6, 7, 8), tendo por finalidade a obtenção de um valor equivalente à velocidade máxima de degradação registado em cada ensaio, no instante inicial.

As velocidades máximas de degradação foram obtidas graficamente, através da determinação do maior declive obtido na curva de degradação, e aplicando a equação matemática para rectas ($Y = m x + b$, onde m corresponde ao declive da recta).

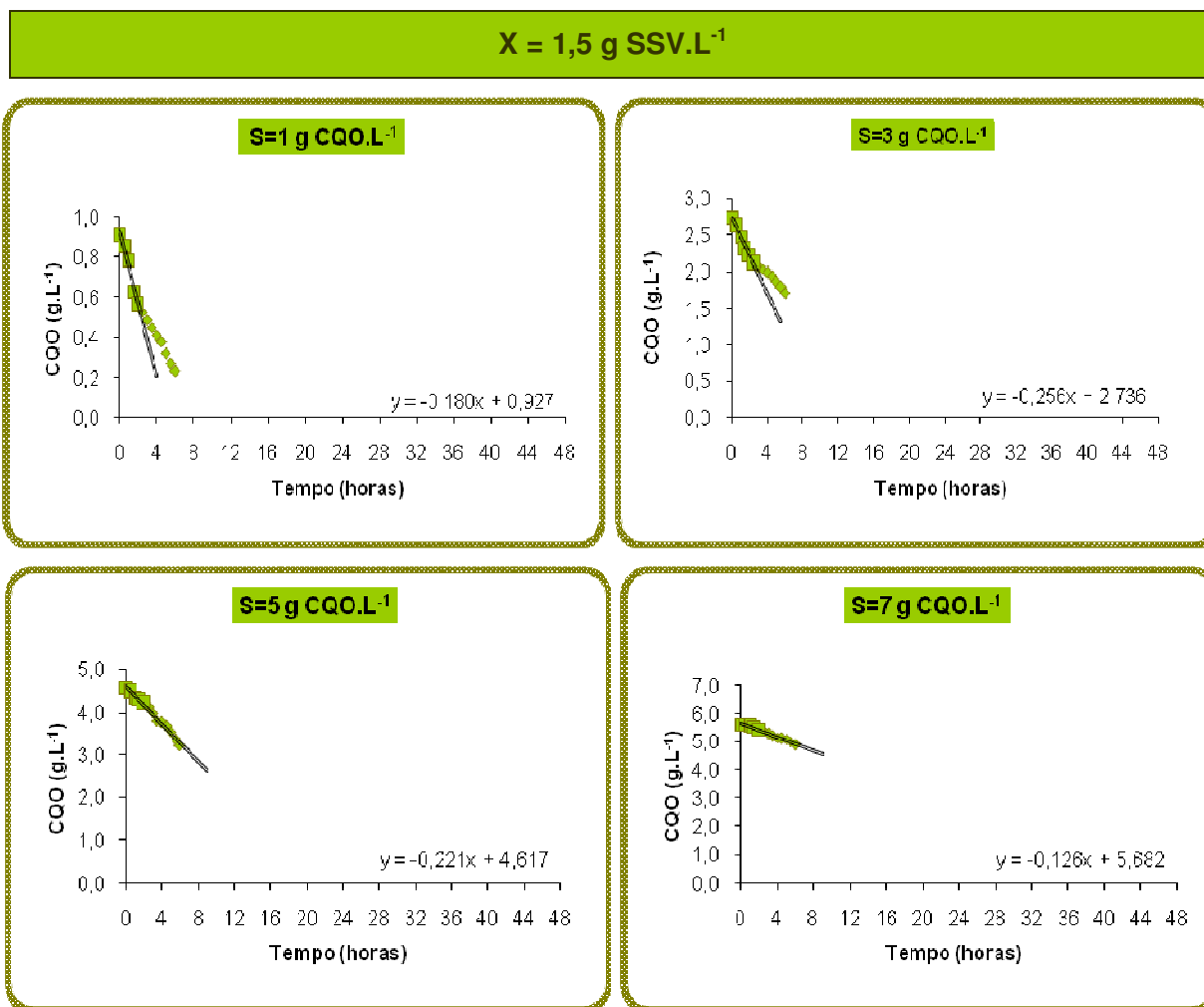


Figura 16 – Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios

$X_{1,5} S_1$, $X_{1,5} S_3$, $X_{1,5} S_5$ e $X_{1,5} S_7$

Para os ensaios com concentração de biomassa 1,5 g.L⁻¹, a velocidade de degradação (declive) foi maior para cargas poluentes intermédias (S=3 e S=5 g CQO.L⁻¹), uma vez que foi mais fácil e rápida a degradação da carga orgânica existente no reactor. Com o aumento da carga poluente, para o valor máximo (S = 7 g CQO.L⁻¹) a degradação da matéria orgânica efectuou-se de forma mais lenta, o que se repercutiu na velocidade de degradação, ou seja, no declive da recta que se tornou menor.

Com o aumento de teor em sólidos no reactor, de 1,5 para 3 g SSV.L⁻¹, todos os declives acentuaram-se, ou seja, as velocidades de degradação melhoraram, uma vez que, na presença de uma maior quantidade de microrganismos foi possível melhorar o desempenho do reactor ao nível da degradação da matéria orgânica existente.

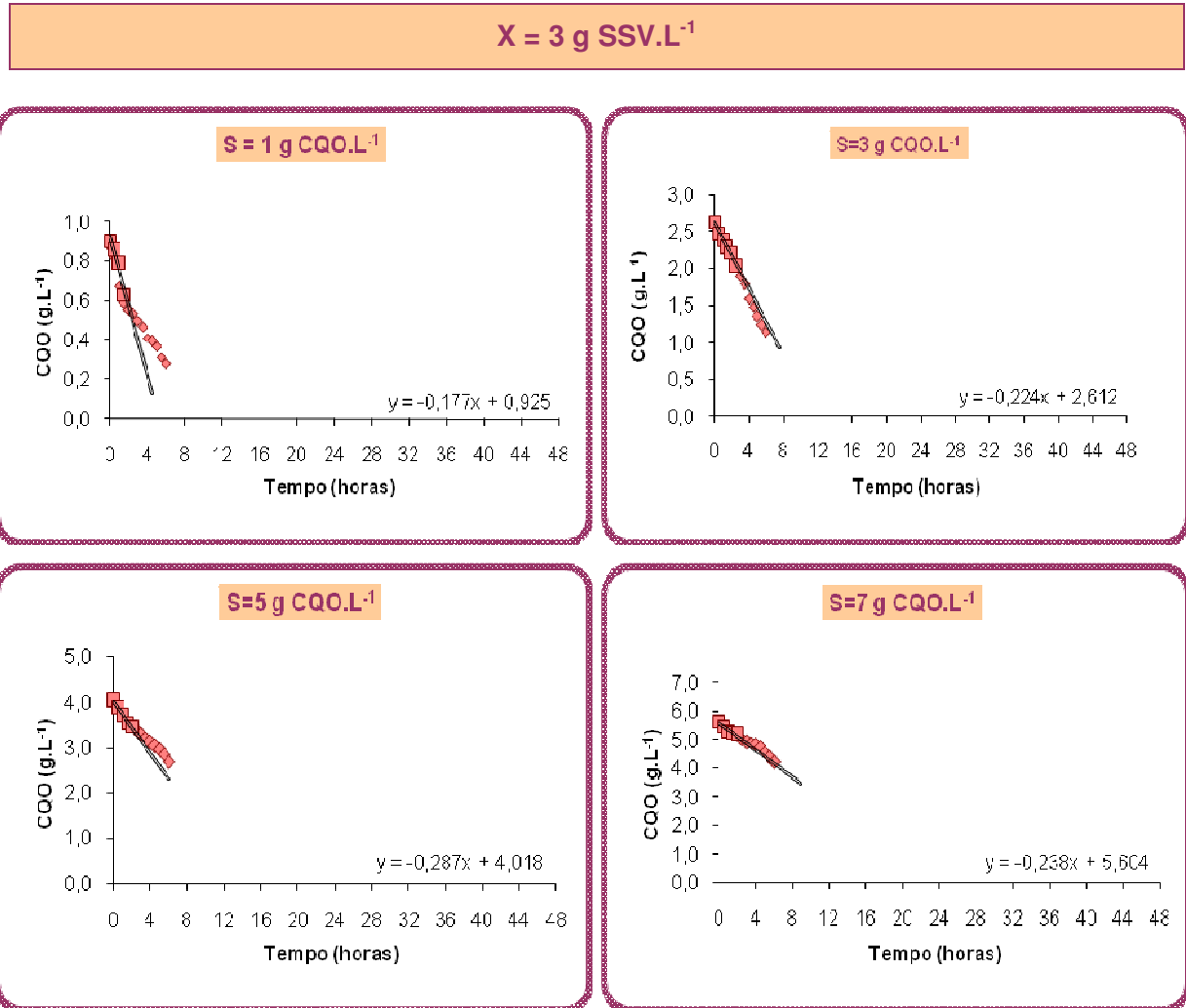


Figura 17 – Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios $X_3 S_1$, $X_3 S_3$, $X_3 S_5$ e $X_3 S_7$

Com o aumento de teor em sólidos no reactor (3 g SSV.L^{-1}), verificou-se um aumento da velocidade de degradação com o aumento da carga poluente, chegando a obter-se uma melhor degradação da matéria orgânica para a carga máxima ($S = 7 \text{ g CQO.L}^{-1}$), comparativamente com a anterior concentração de sólidos no reactor.

A tendência verificada continuou a observar-se para o aumento do teor em sólidos no reactor de 3 para $4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$.

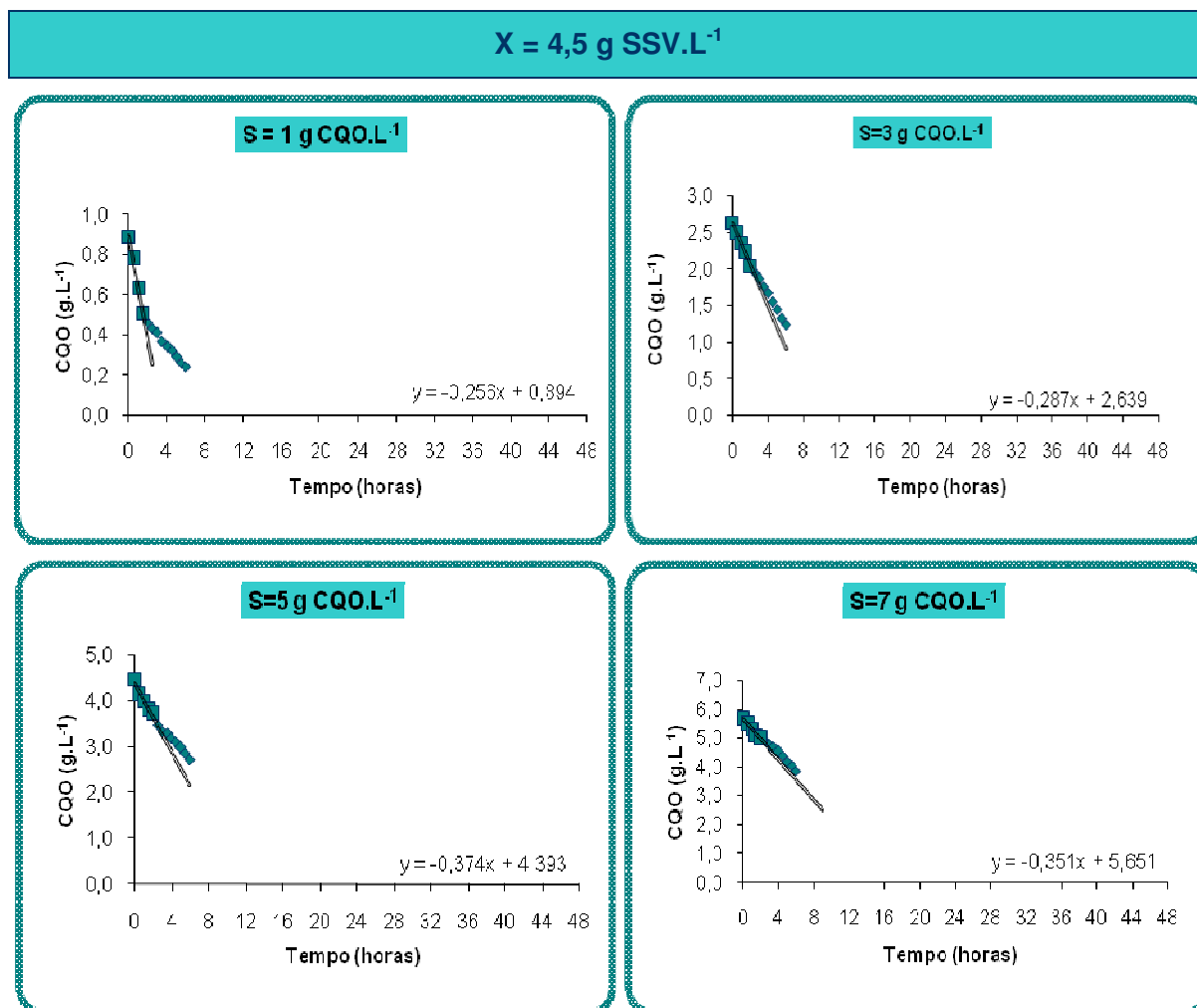


Figura 18 – Determinação da velocidade máxima de degradação para os ensaios $X_{4,5}S_1$, $X_{4,5}S_3$, $X_{4,5}S_5$ e $X_{4,5}S_7$

Após a determinação gráfica dos declives das curvas de degradação do efluente, compilaram-se e converteram-se os valores obtidos (Tabelas 6 e 7), a fim de, por modelação matemática, desenvolver um modelo cinético de degradação do efluente em estudo.

Tabela 6 – Velocidades máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados (g CQO.L⁻¹.h⁻¹)

	X = 1,5 (gSSV.L ⁻¹)	X = 3 (gSSV.L ⁻¹)	X = 4,5 (gSSV.L ⁻¹)
S = 1 (gCQO.L ⁻¹)	0,1804	0,1770	0,2563
S = 3 (gCQO.L ⁻¹)	0,2563	0,2242	0,2875
S = 5 (gCQO.L ⁻¹)	0,2218	0,2874	0,3749
S = 7 (gCQO.L ⁻¹)	0,1268	0,2380	0,3510

Tabela 7 – Velocidades específicas máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados (g CQO . g⁻¹SSV.dia⁻¹)

	X = 1,5 (gSSV.L ⁻¹)	X = 3 (gSSV.L ⁻¹)	X = 4,5 (gSSV.L ⁻¹)
S = 1 (gCQO.L ⁻¹)	2,8864	1,416	1,367
S = 3 (gCQO.L ⁻¹)	4,1008	1,7936	1,533
S = 5 (gCQO.L ⁻¹)	3,5488	2,2992	1,999
S = 7 (gCQO.L ⁻¹)	2,0288	1,904	1,872

Da análise das tabelas verificou-se que para X=1,5 g.L⁻¹ a curva de velocidade apresenta um máximo para S=3 gSSV.L⁻¹. Já para X=3 g.L⁻¹ e para X=4,5 g.L⁻¹ as curvas de velocidade apresentam o ponto máximo para S=5 gSSV.L⁻¹.

Transpondo a informação apresentada para um gráfico de linhas, onde é possível verificar a evolução das curvas de velocidade de degradação, foi possível observar os pressupostos apresentados e verificar a evolução das curvas com o aumento da concentração de substrato (Figura 19).

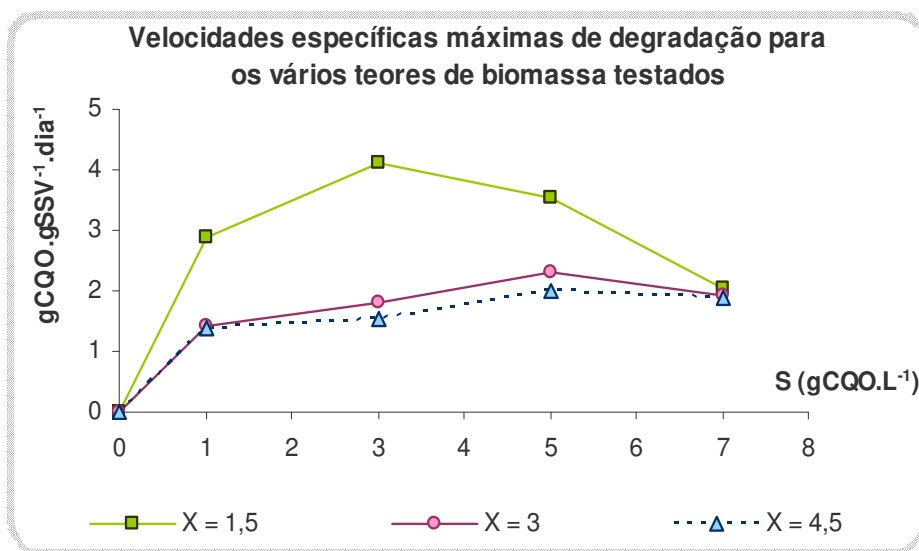


Figura 19 – Evolução das velocidades máximas de degradação para os ensaios de biodegradabilidade realizados

Para $X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ verificou-se um aumento da curva de velocidade de degradação com o aumento da concentração de substrato, até um ponto médio de concentração de substrato utilizado no ensaio, ou seja, até $S= 3 \text{ gCQO.L}^{-1}$. Já para $X=3 \text{ gSSV.L}^{-1}$ e para $X=4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ é possível verificar que as curvas de velocidade de degradação aumentam com a concentração de substrato até ao penúltimo ponto testado, ou seja, $S= 5 \text{ gCQO.L}^{-1}$.

Através da análise da Figura 19 é possível verificar que, as maiores velocidades específicas de degradação são atingidas nos ensaios em que se introduz uma quantidade de biomassa mais baixa ($X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$), verificando-se que o ponto máximo de degradação ocorre em ensaios com uma carga poluente de $S = 3 \text{ gCQO.L}^{-1}$. As velocidades específicas de degradação vão diminuindo com o aumento da quantidade de biomassa introduzida, ou seja, para $X=3$ e $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$.

A curva da velocidade de degradação para $X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ evoluiu de forma mais acentuada, chegando a duplicar os valores face às curvas de velocidade de degradação para $X=3 \text{ gSSV.L}^{-1}$ e para $X=4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$. No entanto, com o aumento de concentração de substrato, as curvas tenderam a igualar-se, observando-se para $S = 7 \text{ gCQO.L}^{-1}$ uma igualdade na velocidade de degradação para os vários ensaios de biodegradabilidade realizados. Foi ainda possível verificar que para os ensaios de $X = 3 \text{ gSSV.L}^{-1}$ e $X = 4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ a evolução da velocidade específica de degradação foi muito semelhante para todas as condições de ensaio testadas.

Da análise da Figura 19 foi ainda possível verificar que, como seria de esperar, o aumento da carga poluente no meio, leva a uma redução da eficiência de degradação da mesma. Este facto torna-se bem visível para o ensaio em que se introduz uma quantidade de biomassa de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ no reactor, perante uma carga poluente máxima ($S=7 \text{ gCQO.L}^{-1}$), verificando-se uma redução muito significativa da velocidade específica de degradação da carga orgânica de $3,55$ para $2,03 \text{ gCQO.g}^{-1}\text{SSV.dia}^{-1}$.

No entanto, para uma quantidade de biomassa de $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ no reactor não se verifica uma redução tão acentuada da eficiência de degradação da carga poluente. Com o aumento da carga poluente de 5 para 7 gCQO.L^{-1} verificou-se uma ligeira redução da velocidade de degradação da carga orgânica, de $1,99$ para $1,87 \text{ gCQO.g}^{-1}\text{SSV.dia}^{-1}$.

4.3. Conclusões preliminares

De um modo geral, obtiveram-se remoções de CQO elevadas, superiores a 90%, para todos os ensaios de biodegradabilidade realizados, ao fim das 48 horas de operação, o que permite deduzir que existe uma pequena quantidade de compostos dificilmente biodegradáveis ou refractários no processo de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola utilizado.

A principal diferença verificada durante os ensaios de biodegradabilidade, registou-se no tempo necessário para a degradação do efluente, que aumentou com o aumento da carga poluente, independentemente da quantidade de biomassa presente. Assim, foi possível apurar uma diminuição na velocidade de degradação da matéria orgânica perante concentrações de CQO mais elevadas no reactor.

Os resultados obtidos com os ensaios de biodegradabilidade realizados permitiram ainda verificar que, para concentrações de biomassa de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, o aumento da carga poluente leva à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, ao fim das 48 horas de ensaio, é possível atingir-se uma remoção de CQO próxima dos 100%.

Para concentrações de biomassa de 3 g SSV.L^{-1} , o aumento da carga poluente também levou à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, a partir das 38 horas de ensaio, já foi possível atingir uma remoção de CQO na ordem dos 100% para todas as condições definidas.

O aumento da concentração de biomassa de $1,5$ para 3 g SSV.L^{-1} permitiu um aumento da velocidade de remoção de CQO para todas as condições de carga poluente definidas, uma vez que a partir das 20 horas de ensaio e para a concentração mais elevada de biomassa, obtiveram-se percentagens de remoção na ordem dos 90% e ao fim de 38 horas de ensaio uma remoção de CQO próxima dos 100%.

Para concentrações de biomassa de $4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, o aumento da carga poluente também levou à redução progressiva da eficiência de remoção de CQO. No entanto, a partir das 30 horas de ensaio, já foi possível atingir uma remoção de CQO próxima dos 100% para todas as condições definidas, o que levou a um menor tempo de degradação.

Com a análise dos resultados de biodegradabilidade obtidos, foi também possível registar que, a remoção da matéria orgânica dos reactores fica concluída ao fim de um dia de operação, para praticamente todos os ensaios de biodegradabilidade, obtendo-se eficiências de remoção do CQO na ordem dos 90 a 100% para todas as concentrações

de substrato. Estas eficiências são obtidas em intervalos de tempo diferentes, que aumentaram com o aumento da concentração do substrato.

Relativamente às velocidades de degradação da matéria poluente foi possível registar que, para concentrações de biomassa de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ se obtiveram valores de velocidades específicas de degradação mais elevadas que as obtidas para as restantes concentrações testadas ($X = 3 \text{ gSSV.L}^{-1}$ e $X = 4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$). Verificou-se ainda que para os ensaios de concentração de $X = 3 \text{ gSSV.L}^{-1}$ e $X = 4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ a evolução da velocidade específica de degradação foi muito semelhante para todas as condições de ensaio testadas.

CAPÍTULO V – MODELOS CINÉTICOS

“Os números constituem a única linguagem universal.”

(WEST, N. *in.* www.citador.pt, 2006)

5. A MODELAÇÃO CINÉTICA

A água constitui um factor essencial na estruturação do desenvolvimento socio-económico, sendo fundamental a sua gestão de forma ponderada e equilibrada. A garantia da qualidade ecológica dos recursos hídricos é um vector essencial numa estratégia sustentável.

A descarga de águas residuais em meios receptores naturais, nomeadamente nos meios hídricos, constitui uma das problemáticas ambientais mais significativas, com riscos elevados associados, para a qualidade dos ecossistemas em Portugal. Neste contexto, a modelação numérica é uma das metodologias mais adequadas para avaliação de riscos neste tipo de problemas, uma vez que, contribui para a compreensão de fenómenos de transporte, biológicos e biogeoquímicos que ocorrem na massa hídrica.

Com a modelação é possível testar hipóteses funcionais e equacionar estados futuros, ou respostas, dos sistemas perante alterações dos factores ambientais (Rodrigues *et al.*, 2006).

5.1. Modelos de Cinética Biológica

Os processos de modelação matemáticos e de simulação são métodos que permitem o desenvolvimento de estudos aplicados ao tratamento de efluentes (ao nível

de projecto, análise e controlo de bioprocessos), quando devidamente calibrados e validados (Brenner, 1997).

O tratamento biológico de um efluente é função das inúmeras reacções que o constituem, sendo a maior parte realizada por microrganismos. Assim, será necessário ter conhecimento dos princípios básicos que orientam o crescimento dos microrganismos, para se obter a cinética do conjunto de todo o sistema de tratamento de águas residuais que se descreve pela cinética microbiana. Apesar destes conceitos pré-definidos, a modelação matemática da cinética microbiana torna-se muito complexa, devido às numerosas inter-relações que se desenvolvem num processo de tratamento, sendo necessário recorrer a resultados experimentais (Grady *et al.*, 1999 e Nakhla *et al.*, 1997).

Para otimizar, controlar e dimensionar sistemas de tratamento biológico é essencial conhecer a cinética de crescimento de culturas microbiológicas e de consumo de substrato. Deste modo será possível escolher um modelo que se ajuste aos dados experimentais obtidos laboratorialmente, para representar um determinado crescimento microbiano.

Foram vários os modelos matemáticos desenvolvidos para expressar a cinética microbiana num tratamento biológico de águas residuais. Na tabela resumo que se apresenta seguidamente, pode verificar-se a classificação dos modelos cinéticos por grupos, bem como os respectivos autores.

Tabela 8 – Classificação de modelos cinéticos (adaptado de Coelho, 2005)

Modelos cinéticos			
Grupo	Sub-grupo	Descrição sumária	Referências Bibliográficas
Não estruturados	Tipo Monod	Modelos utilizando uma expressão generalizada $\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{S_n + K_s^{n-p} \cdot S_0^p}$	n=1; p=0 Ks = const. μ_{\max} = const. Monod Moser Irvine-Shaezler Youg-Bruley Keshavan Revelle Storer Powell
	Derivados do modelo de Monod		Eckenfelder Fair-Geyer Vavilin Grau Hermier
	Relativos a substratos incluindo um inibidor		Consideram efeitos de inibição para fortes concentrações de substrato Andrew-Haldane Yano Webb Orhon-Tunay
	Ks variável		Ks função da concentração de substrato à entrada do reactor Contois Chen-Hashimoto Elmaleh-Ben Aim Yue-Roques
	Incluindo respiração endógena		Incluem, na expressão relativa à produção de biomassa um factor subtractivo para ter em conta a respiração endógena Herbert Martin-Washington Gates-Gorsh
Não estruturados	Utilizando um formalismo diferente do de Monod	Expressões desenvolvidas empiricamente ou a partir de hipóteses não derivadas de fenómenos biológicos	Tessier Edwards Edwards-Wilke
	Incluindo a formação de produtos	Expressões desenvolvidas tendo em conta a existência de metabolitos, inibidores de crescimento celular ou constituindo substratos secundários formados a partir do crescimento e/ou da autoxidação celulares	Lescouret Luedeking-Piret Shu Daigger-Grady Ramkrishna Kono-Asai
Estruturados	Distinguindo biomassa viável de biomassa não viável	Admitem que o rendimento de depuração dos reactores biológicos é função da quantidade de células viáveis presentes na biomassa	Sinclair-Topiwala Grady-Roper Jones Westberg Lee-Jackmann-Schorededer
	Compartimentados	Descrevem a actividade da biomassa considerando separadamente duas fracções das células: ácidos nucleicos e protoplasma	Ramkrishna Esner-Veerman
Relativos a Biosorção		Consideram a biosorção como fase inicial do fenómeno de degradação dos substratos	Naito Verhoff Tsuno-Goda-Somiya Busby-Andrews Cifft-Andrews Vavilin-Vasilye Daigger-Grady

Os primeiros modelos cinéticos desenvolvidos foram aplicados ao crescimento bacteriano de culturas puras que se desenvolviam num único substrato orgânico. No entanto, é necessário ter em conta que os efluentes reais, não são mais do que uma mistura de inúmeros substratos diferentes, onde a degradação da matéria orgânica é levada a cabo por uma comunidade que envolve múltiplas espécies de microrganismos diferentes (Grady *et al.*, 1999).

Apesar da simplicidade dos modelos cinéticos que se apresentarão com maior pormenor em seguida, quando se recorre a estas equações para avaliar e dimensionar sistemas de tratamento biológico de efluentes obtêm-se, em geral, bons resultados (Grady *et al.*, 1999).

O primeiro modelo cinético desenvolvido foi o de Monod, que relaciona a taxa de crescimento específico (μ) com a concentração de substrato limitante ao crescimento, o que se representa na seguinte expressão matemática:

$\mu = \mu_{\max} \frac{S_s}{K_s + S_s}$	<p>μ_{\max} = taxa de crescimento máxima específica das bactérias (d^{-1})</p> <p>K_s = constante de saturação (numericamente igual à concentração de substrato para a qual $\mu = \mu_{\max} / 2$ ($g.L^{-1}$))</p> <p>S_s = concentração do substrato limitante ($g.L^{-1}$)</p>
--	---

Nesta equação assume-se o pressuposto de que existe um único substrato limitante. Os outros nutrientes presentes encontram-se em excesso, não se acumulando a níveis que tenham efeitos tóxicos para os microrganismos, pelo que também não causam inibição.

Este modelo apresenta várias limitações. No entanto, os resultados que permite obter demonstram que descreve de forma razoável muitos sistemas biológicos complexos, assumindo sempre que a concentração de CQO biodegradável ou de CBO_5 corresponde à concentração de substrato.

Com base na expressão matemática apresentada, podem obter-se duas novas equações, consoante a quantidade de substrato existente. Assim poderemos obter uma equação de 1.^a ordem, quando existe relativamente pouco substrato ($S \ll K_s$); ou uma equação de ordem zero, quando existe bastante substrato ($S \gg K_s$).

Equação de 1. ^a ordem	Equação de ordem zero
$\mu = \frac{\mu_{\max} * S}{K_s}$	$\mu = \mu_{\max}$

Com base do modelo de Monod outros modelos foram propostos, considerando variáveis e efeitos que até então não haviam sido contemplados.

Assim surge o modelo de Haldane/Andrews ou modelo de inibição incompetitiva, que é geralmente usado para modelar cinéticas onde se verifica uma taxa máxima de crescimento que declina após a concentração de substrato aumentar, ou seja, verifica-se uma inibição pelo substrato.

Tal como o modelo de Monod, também o modelo de Andrews recorreu a um modelo de actividade enzimática para desenvolver a sua teoria, neste caso o modelo de Haldane, onde o substrato foi considerado como inibidor. Assim a expressão para o modelo de Andrews traduziu-se na seguinte equação:

$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$	<p>μ_{\max} = taxa de crescimento máxima específica das bactérias (d^{-1})</p> <p>K_s = concentração de saturação (numericamente igual à concentração de substrato para a qual $\mu = \mu_{\max}/2$, na ausência de inibição) ($g.L^{-1}$)</p> <p>K_i = constante de inibição de Andrews (numericamente igual à concentração de substrato para a qual $\mu = \mu_{\max}/2$, na presença de inibição) ($g.L^{-1}$)</p> <p>S = concentração do substrato ($g.L^{-1}$)</p>
--	---

que pode ser simplificada a:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}}$$

De uma análise à expressão verifica-se que, quanto maior for a inibição causada por um dado substrato, menor será o valor de K_i . No entanto, se a inibição for pequena o valor de K_i é muito elevado e a expressão de Andrews reduzir-se-á à expressão de Monod. Ao contrário do que acontece para um substrato não inibitório, μ_{\max} não é um

valor atingível na prática. O significado de μ_{\max} é o de uma taxa máxima de crescimento que seria possível observar se não houvesse inibição.

Na realidade, a taxa máxima de crescimento efectivamente observável pode ser deduzida, ao derivar uma vez a expressão de Andrews e igualando-a a zero. Deste modo obtém-se uma equação matemática para a taxa de crescimento (μ^*), à qual corresponde uma expressão relativa à concentração à qual é possível observar essa velocidade (S^*):

$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{2\sqrt{\frac{K_s}{K_i} + 1}}$	μ^* = taxa de crescimento máxima específica observável (d ⁻¹)
$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_i}$	S^* = concentração de substrato à qual se observa μ^* (g.L ⁻¹)

A equação da taxa de crescimento demonstra que o grau de inibição é determinado pela razão K_s/K_i , e não apenas pelo valor de K_i .

A taxa de crescimento microbiano (μ) é directamente relacionável com a taxa de utilização, ou remoção, de substrato (ν); através do rendimento celular (Y) que relaciona a quantidade de biomassa criada e a massa de substrato utilizada:

$$\nu = \frac{\mu}{Y}$$

Deste modo, todas as relações mostradas para a taxa de crescimento bacteriano podem ser usadas para a taxa de remoção de substrato, bastando para isso usar a relação apresentada (ν), que permite obter as seguintes equações matemáticas:

Modelo de Monod	$\nu = \nu_{\max} \frac{S_s}{K_s + S_s}$
Modelo de Haldane/Andrews	$\nu = \nu_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}}$
ν^* - velocidade máxima específica de remoção de substrato observável	$\nu^* = \frac{\nu_{\max}}{2 * \sqrt{\frac{K_s}{K_i} + 1}}$
S^* - Concentração de substrato à qual se observa ν^*	$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_i}$

O significado dos parâmetros apresentados, ao longo das várias equações matemáticas dos modelos de Monod e de Andrews, encontra-se ilustrado no gráfico seguinte:

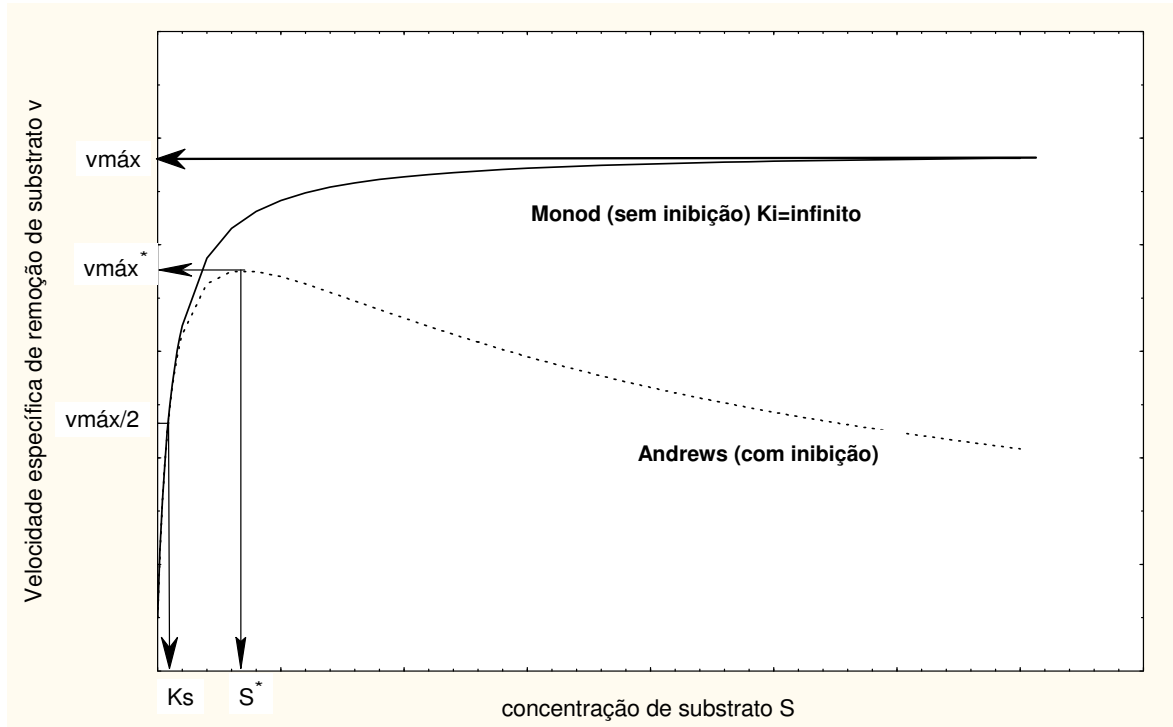


Figura 20 – Comparação entre a velocidade específica de remoção de substrato com inibição (modelo de Andrews) e sem inibição (modelo de Monod) (Grady *et al.*, 1999)

A cinética em reactores SBR, nos quais os processos decorrem em estado não estacionário, tem sido modelizada com base em equações do Monod ou Haldane, que permitiram já obter bons resultados (Fernandes *et al.*, 1993).

Sendo este o tipo de reactores utilizados no desenvolvimento da investigação desta tese, incidiu-se apenas na aplicação destes dois modelos. No entanto, existem outros modelos também capazes de exprimir a velocidade de crescimento celular/remoção de substrato.

Por exemplo, são também considerados modelos relevantes para o estudo da cinética microbiana: os modelos de Contois e de Powel, que não consideram o factor de inibição, e os modelos de inibição competitiva e inibição não competitiva.

O modelo de Contois considera a concentração de microrganismos presentes no meio e as possíveis dificuldades de degradação do substrato devido à resistência às transferências de massa.

Já o modelo de Powel está baseado na transferência de massa do substrato para os microrganismos. Este modelo admite a existência de um gradiente de modo a que a concentração de substrato junto dos microrganismos não seja a mesma da solução.

Os modelos apresentados podem traduzir-se nas seguintes equações matemáticas:

Modelo de Contois	$v = v_{\max} \frac{S}{K * X + S}$ <p>em que: K = parâmetro cinético X = concentração dos microrganismos</p>
Modelo de Powel	$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S + H}$ <p>em que: H = constante cinética</p>

Relativamente aos modelos que consideram o factor inibição, para além do modelo de Haldane, existem ainda os modelos de inibição não competitiva e de inibição competitiva.

Os inibidores não competitivos interferem directamente com a actividade enzimática e com o reconhecimento do substrato. Já os inibidores competitivos são geralmente compostos não assimiláveis que têm uma estrutura análoga à dos compostos assimiláveis.

O efeito que um inibidor não competitivo provoca sobre a cinética de Monod traduz-se numa redução do valor aparente de v_{\max} . Pelo contrário, a presença de um inibidor competitivo leva à diminuição do valor de K_s , conforme se pode deduzir pelas equações que se apresentam para estes modelos:

Inibição Não Competitiva	$v = v_{\max} \frac{1}{\left[1 + \frac{K_s}{S}\right] * \left[1 + \frac{I}{K_i}\right]}$
Inibição Competitiva	$v = v_{\max} \frac{1}{S + K_s + \left[1 + \frac{I}{K_i}\right]}$

No caso dos efluentes vinícolas, os substratos que poderão desempenhar um papel de inibidores são os compostos fenólicos, que variam de tipo de vinho para tipo de vinho, e também de efluente para efluente, o que torna a sua quantidade muito variável.

5.2. Modelização Cinética

Para que um modelo possa ser utilizado na prática, em contexto real, deverá ter capacidade para produzir uma resposta, também ela, igual ou muito semelhante ao sistema real. Assim sendo, recorre-se a ensaios através de software específico que permita avaliar a capacidade e desempenho de um determinado modelo.

Este foi o procedimento adoptado na realização da investigação que se está a apresentar na presente tese.

Para definir um modelo, com o qual fosse possível obter uma resposta próxima da realidade nos sistemas de tratamento de efluentes vinícolas, recorreu-se ao software Scientist[®] e aos valores obtidos nos ensaios de biodegradabilidade. Existem inúmeros parâmetros dos modelos, o que torna difícil determinar a sua estimativa. Assim, é necessário recorrer a técnicas computacionais baseadas em algoritmos matemáticos, neste caso, e como já se referiu, o Scientist[®], para se determinarem.

Segundo estudos já realizados (Pirra, 2005), onde vários modelos cinéticos foram testados para o tratamento de resultados laboratoriais obtidos com efluentes vinícolas, os modelos que melhor se ajustaram foram o de Monod e o de Haldane. Assim, foram estes os modelos adoptados neste estudo para a modelização cinética dos resultados laboratoriais obtidos com os ensaios de biodegradabilidade, anteriormente apresentados.

5.3. Determinação das Constantes Cinéticas

Para determinar as constantes cinéticas e definir um modelo de tratamento para os efluentes vinícolas, foi necessário recorrer a dados laboratoriais obtidos com a realização dos ensaios de biodegradabilidade, já apresentados no capítulo IV.

Através dos resultados obtidos com os testes de biodegradabilidade, foi possível obter gráficos da evolução da degradação da matéria orgânica nos reactores ao longo de 48 horas. As curvas de CQO obtidas, para ensaios de diferentes concentrações de efluente e de microrganismos depuradores, permitiram a determinação da velocidade máxima inicial de degradação do efluente. Este cálculo foi efectuado assumindo que a taxa de crescimento dos microrganismos era proporcional à taxa de remoção de substrato e com o objectivo de obter o parâmetro ν_{\max} (taxa de remoção máxima específica) das expressões matemáticas de Monod e Haldane.

Com os resultados laboratoriais relativos às velocidades máximas de degradação do efluente, obtiveram-se os seguintes gráficos:

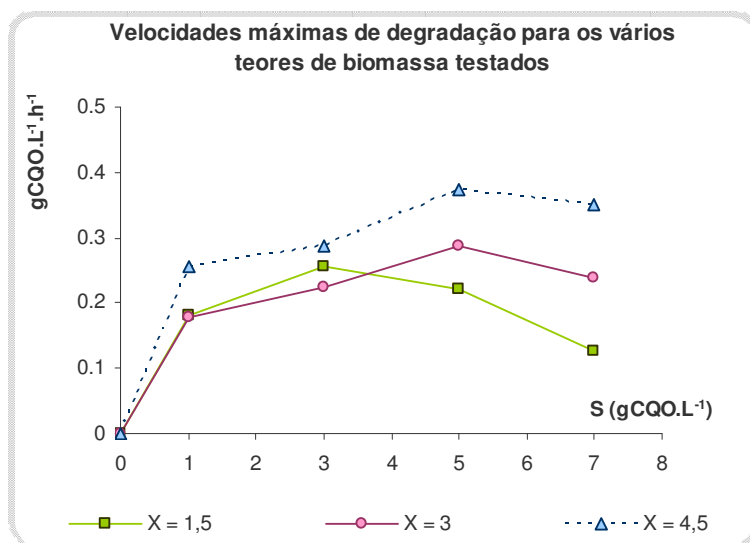


Figura 21 – Declives equivalentes à velocidade máxima de remoção de substrato ($gCQO.L^{-1}.h^{-1}$)

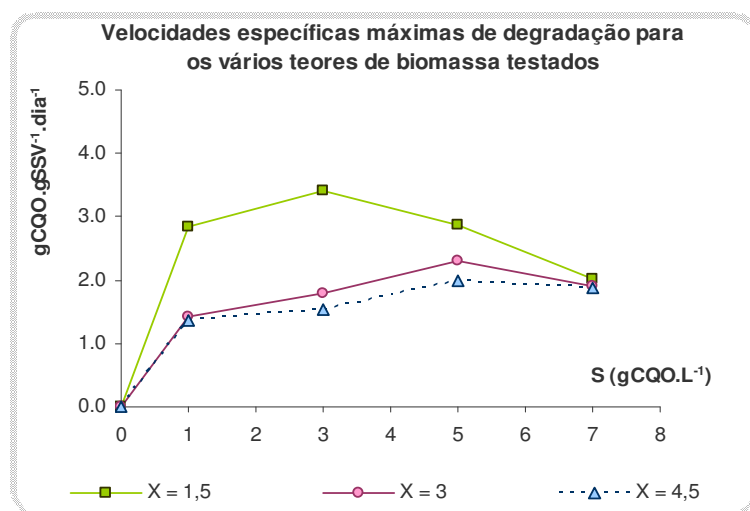


Figura 22 – Declives equivalentes à velocidade específica máxima de remoção de substrato ($gCQO.gSSV^{-1}.dia^{-1}$)

Da análise destes gráficos verifica-se que houve um aumento das velocidades máximas de degradação com o aumento do teor de biomassa. No entanto, no que diz respeito às velocidades específicas máximas observa-se uma diminuição das mesmas com o aumento do teor de biomassa.

Com base nestes resultados procedeu-se à modelação dos valores obtidos, recorrendo ao software Scientist[®]. Definiram-se as equações matemáticas pretendidas, Monod e Haldane, conforme anteriormente apresentado, e procedeu-se à modelação cinética.

Assim, utilizando o modelo de Monod, obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 9 – Parâmetros obtidos por modelação cinética – modelo Monod

Modelo Cinético: MONOD	ν max [gCQO.(gSSV.dia) ⁻¹]	Ks (gCQO.L ⁻¹)	Σ Desvios entre as velocidades de degradação reais e as calculadas
X = 1,5 g SSV.L ⁻¹	2,2903	0,0583	3,576
X = 3 g SSV.L ⁻¹	2,1530	0,5769	0,2389
X = 4,5 g SSV.L ⁻¹	2,0401	0,5510	0,1308

Utilizando o modelo de Haldane, obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 10 – Parâmetros obtidos por modelação cinética – modelo Haldane

Modelo Cinético: HALDANE	ν max [gCQO.(gSSV.dia) ⁻¹]	Ks (gCQO.L ⁻¹)	Ki (gCQO.L ⁻¹)	Σ Desvios entre as velocidades de degradação reais e as calculadas
X = 1,5 g SSV.L ⁻¹	4,7521	1,1063	5,9088	3,263
X = 3 g SSV.L ⁻¹	2,1905	0,6053	396,86	0,2387
X = 4,5 g SSV.L ⁻¹	2,0401	0,5512	1,35 E+65	0,065

Através da modelação cinética dos valores obtidos para o modelo de Haldane, determinaram-se ainda os seguintes parâmetros: ν^* - velocidade máxima específica de remoção de substrato observável e S^* - concentração de substrato à qual se observa ν^* .

Tabela 11 – Cálculo da velocidade máxima específica de remoção de substrato observável (v^*) e da concentração de substrato à qual se observa v^* (S^*) – modelo Haldane

Modelo Cinético: HALDANE	$v^* = \frac{v_{\max}}{2 * \sqrt{\frac{K_s}{K_i} + 1}}$	$S^* = \sqrt{K_s \cdot K_i}$
X = 1,5 g SSV.L ⁻¹	2,5475	2,5567
X = 3 g SSV.L ⁻¹	2,0318	15,4990
X = 4,5 g SSV.L ⁻¹	1,0159	2,73 E+32

Os valores determinados por modelação cinética, apresentados nas tabelas 9 e 10, correspondem ao tratamento de resultados a partir dos declives obtidos através das curvas de evolução de CQO resultantes dos ensaios de biodegradabilidade de efluente vinícola, na zona de maior degradação.

Assim, os parâmetros cinéticos calculados correspondem à degradação de efluentes vinícolas na fase inicial de degradação, ou seja, na presença de compostos mais facilmente biodegradáveis, prevendo-se no entanto alterações do comportamento modelado ao analisar outras fases dos ensaios de biodegradabilidade realizados, que tiveram uma duração de 48 horas.

As maiores velocidades específicas de remoção de matéria orgânica ocorreram para os teores de biomassa mais baixos de 1,5 gSSV.L⁻¹, na modelação com o modelo de Monod, apesar de não se verificar uma diferença de velocidade significativa face aos outros teores de biomassa testados. Com o modelo de Haldane, as maiores velocidades de remoção foram também obtidas para os teores de biomassa de 1,5 gSSV.L⁻¹, no entanto, com uma variação mais significativa face aos restantes ensaios.

Para o modelo de Haldane, calculou-se ainda a velocidade máxima específica de remoção de substrato observável e a concentração de substrato à qual se observa v^* (tabela 11), verificando-se que as velocidades de remoção de substrato diminuem com o aumento do teor em biomassa. Já a concentração de substrato à qual se observa v^* evolui no sentido inverso, ou seja, aumenta com o aumento do teor em biomassa.

A modelação dos valores de velocidade de degradação, obtidos através dos resultados dos ensaios de biodegradabilidade realizados laboratorialmente, permitiram

determinar velocidades de degradação com base nos dois modelos cinéticos definidos. O conjunto de gráficos, que se apresenta seguidamente, corresponde às velocidades de degradação obtidas para concentrações de biomassa de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$, com os modelos cinéticos de Monod e Haldane.

X = $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$

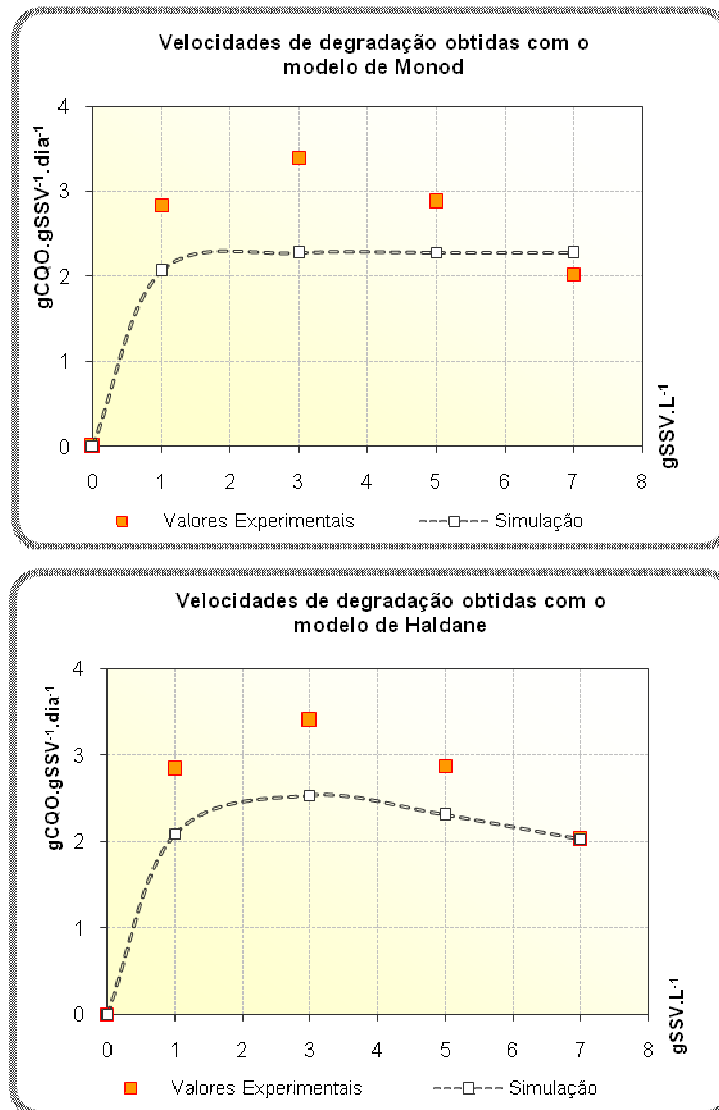


Figura 23 – Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$

Os resultados relativos às velocidades de degradação obtidos para um teor em sólidos de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ tornaram-se mais ajustáveis ao modelo de Haldane, onde se verificou uma maior aproximação da curva face aos pontos de declives determinados laboratorialmente.

As velocidades de degradação obtidas por modelação cinética para as concentrações de biomassa de cerca de 3 g SSV.L^{-1} são apresentadas na figura 24.

$$X = 3 \text{ g SSV.L}^{-1}$$

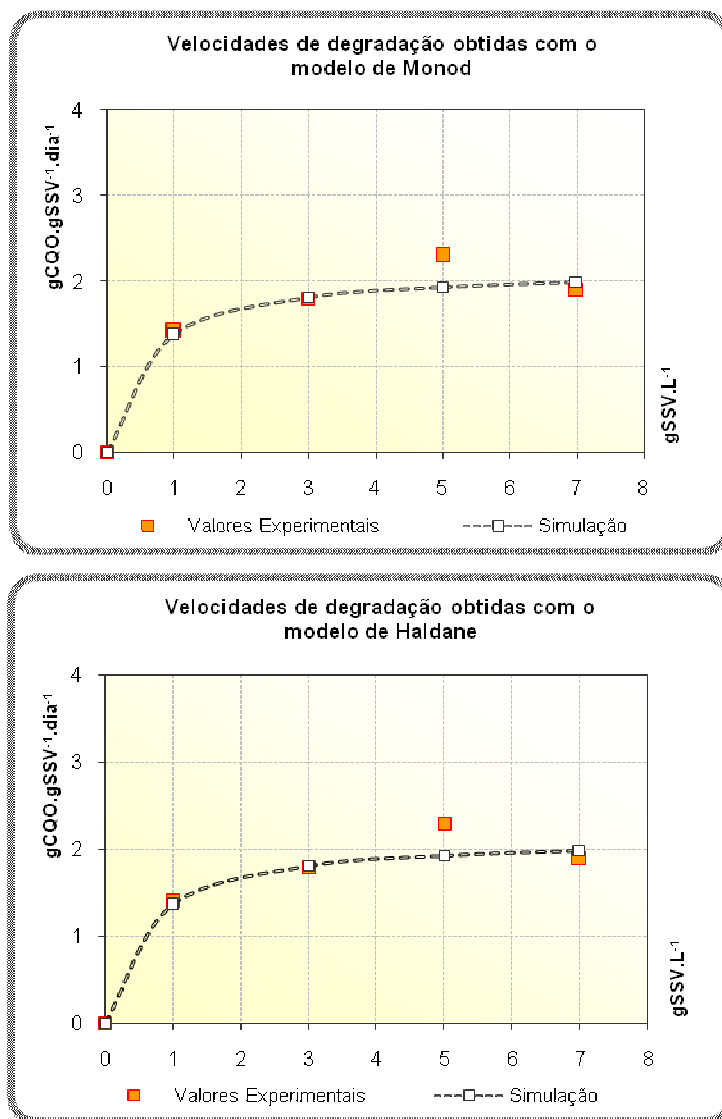


Figura 24 – Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de 3 gSSV.L^{-1}

Relativamente às velocidades de degradação obtidas para um teor em sólidos de 3 gSSV.L^{-1} verificou-se uma tendência de ajuste a ambos os modelos testados (Monod e Haldane), conforme se pôde aferir pela proximidade das curvas aos pontos obtidos laboratorialmente e pela semelhança no valor do somatório do desvio entre os declives reais e os declives calculados por cada modelo.

As velocidades de degradação obtidas por modelação cinética para as concentrações de biomassa de cerca de $4,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$ traduzem-se na figura 25.

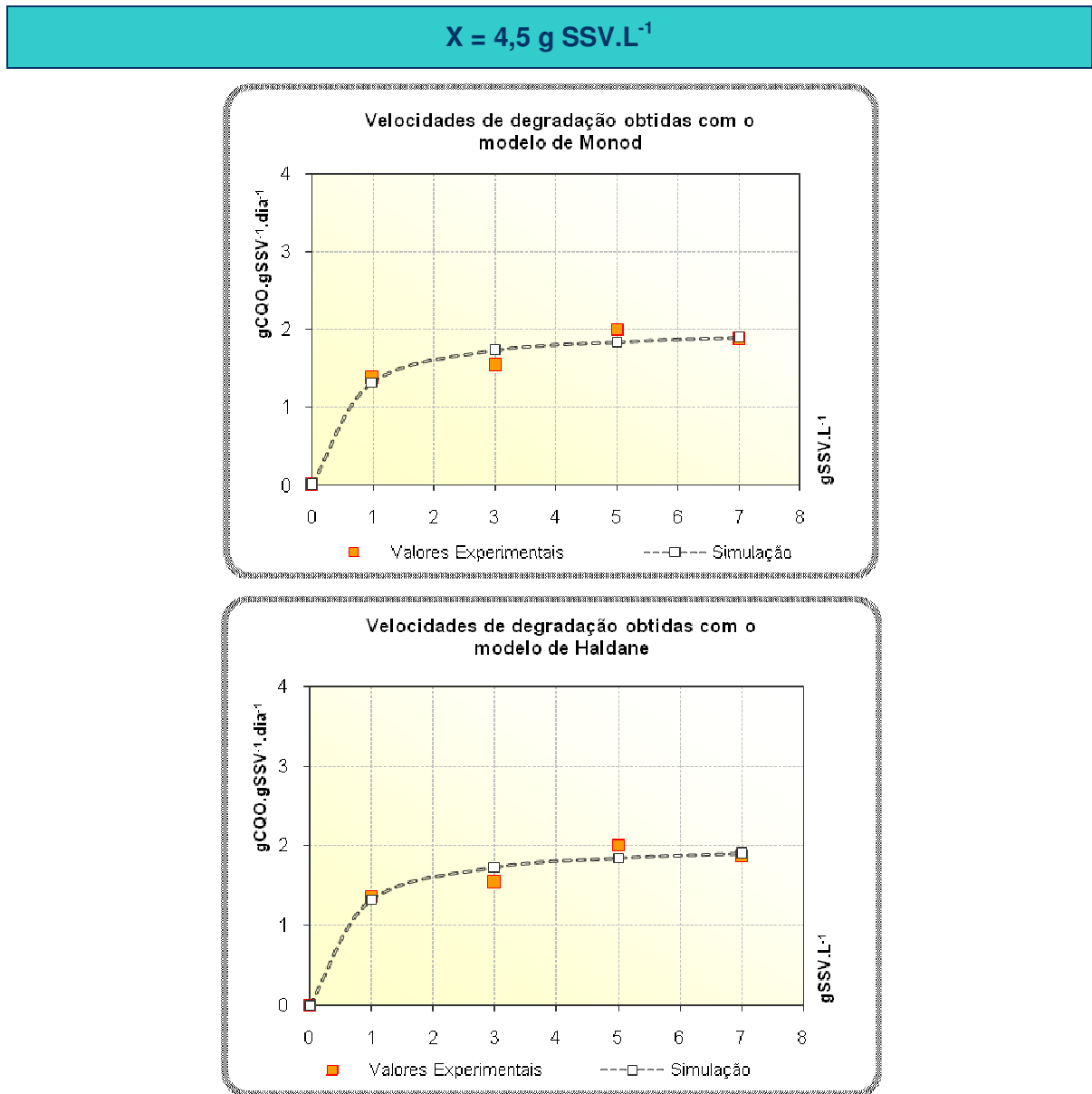


Figura 25 – Velocidades de degradação obtidas pelo modelo de Monod e de Haldane para um teor em sólidos de $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$

Os resultados das velocidades de degradação obtidos, para um teor em sólidos de $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, apresentaram uma tendência de ajuste da curva face aos pontos de declives determinados laboratorialmente mais eficaz no modelo de Haldane. No entanto, também se verificou uma tendência de ajuste da curva no modelo de Monod, apesar de apresentar um valor do somatório do desvio entre os declives reais e os declives calculados um pouco superior ao obtido pelo modelo de Haldane.

Relativamente aos resultados dos desvios das curvas das velocidades de degradação determinadas pelos modelos cinéticos, face aos pontos de velocidade de degradação obtidos laboratorialmente, pôde verificar-se que, com o aumento do teor de biomassa, as velocidades de degradação obtidas para os modelos de Monod e Haldane foram-se tornando cada vez mais próximas das obtidas laboratorialmente, conforme se verificou pelo somatório dos desvios que se tornaram cada vez menores (Figura 26).

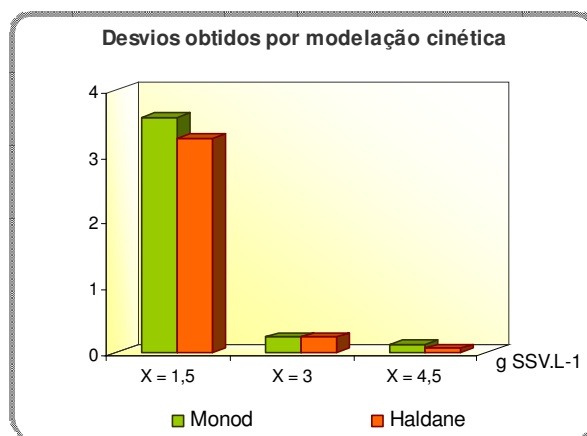


Figura 26 – Desvios entre as velocidades reais determinadas laboratorialmente e as velocidades calculadas pelos modelos cinéticos

De uma maneira geral, os desvios entre as velocidades reais determinadas laboratorialmente e as velocidades calculadas pelos modelos cinéticos são menores na modelação recorrendo ao modelo de Haldane. No entanto, ambos os modelos cinéticos testados, Monod e Haldane, apresentaram um comportamento cinético muito aproximado, conforme se pôde verificar pelos parâmetros obtidos nas tabelas 9 e 10.

Tabela 12 – Identificação do modelo cinético que se adequa às condições laboratoriais testadas e respectivos parâmetros

X (g SSV.L ⁻¹)	Modelo Cinético	v_{max} [gCQO.(gSSV.dia) ⁻¹]	Ks (gCQO.L ⁻¹)	Ki (gCQO.L ⁻¹)
1,5	Haldane	4,75	1,11	5,91
3 e 4,5	Monod	2,04 - 2,15	0,55 – 0,58	-

Analisando os resultados obtidos foi possível concluir que, o modelo de Haldane, se aproxima dos valores reais obtidos laboratorialmente para $X = 1,5$ g SSV.L⁻¹. Já o modelo de Monod, foi o modelo cinético que mais se aproximou dos valores reais obtidos laboratorialmente para $X = 3$ e $4,5$ g SSV.L⁻¹.

Para $X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, recorrendo ao modelo de Haldane, obteve-se um valor de K_i (constante de inibição de *Andrews*) muito baixo, indicador de inibição. Este resultado seria esperado devido ao baixo teor em biomassa, factor que aumenta a probabilidade de ocorrência de inibição por substrato.

Para $X=3$ e $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, também recorrendo ao modelo de Haldane, obtiveram-se valores de K_i muito elevados, o que indica que não existe inibição por substrato, adequando-se a estas condições, o modelo de Monod.

5.4. Conclusões preliminares

Para ambos os modelos utilizados, modelo de Monod e Haldane, foi possível verificar que, com o aumento do teor em substrato, a velocidade de degradação (v_{max}) diminui. As maiores velocidades específicas de remoção de matéria orgânica ocorreram para os teores de biomassa mais baixos de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, na modelação com o modelo de Monod, apesar de não se verificar uma diferença de velocidade significativa face aos outros teores de biomassa testados. Com o modelo de Haldane, as maiores velocidades de remoção foram também obtidas para os teores de biomassa de $1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, no entanto, com uma variação mais significativa face aos restantes ensaios.

Com o aumento do teor em biomassa, as velocidades de degradação obtidas para os modelos de Monod e de Haldane foram-se tornando cada vez mais próximas das obtidas laboratorialmente.

Com os resultados obtidos por modelação cinética foi possível concluir que, o modelo de Haldane, se aproxima dos valores reais obtidos laboratorialmente para $X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, onde se identificou a ocorrência de inibição por substrato. Já o modelo de Monod, foi o modelo cinético que mais se aproximou dos valores reais obtidos laboratorialmente para $X = 3$ e $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, onde se obtiveram valores de K_i elevados, e portanto, sem inibição pelo substrato.

Apesar das diferenças identificadas, ambos os modelos cinéticos testados, Monod e Haldane, apresentaram um comportamento cinético muito aproximado

CAPÍTULO VI – ENSAIOS COM REACTORES SBR

*“Eu não procuro saber as respostas,
procuro compreender as perguntas.”*

(CONFÚCIO *in.* www.citador.pt, 2006)

6.1. Descrição do Esquema Laboratorial

Com base nos resultados obtidos com os ensaios de biodegradabilidade e com a modelação cinética, foram definidas as condições de operação dos reactores SBR, nomeadamente no que respeita ao estabelecimento dos teores em biomassa, expressa em termos de sólidos suspensos voláteis. Assim foram estabelecidas as concentrações de 1,5 e 2,5 g.L⁻¹ de SSV para o estudo da aplicabilidade de reactores SBR no tratamento de efluentes vínicos, o que permitiu avaliar a influência deste parâmetro na eficácia operatória face ao aumento sucessivo das cargas orgânicas aplicadas. A carga orgânica aplicada aos reactores foi incrementada sempre que, para cada carga aplicada, tenha sido alcançado o estado estacionário, relativamente ao CQO de saída.

Os efluentes utilizados nos ensaios, cujas características médias se apresentam na Tabela 13, foram provenientes de duas adegas: Quinta do Sol e Quinta da Bonfim. Estes efluentes foram a base para a obtenção de efluentes vínicos com concentrações inferiores a estas, tendo sido utilizado para tal, o método de diluição com água.

Tabela 13 – Caracterização do efluente vínico

	pH	CQO _{total} (mg.L ⁻¹)	CQO _{solúvel} (mg.L ⁻¹)	CBO5 (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSV (mg.L ⁻¹)	Azoto Kjeldahl (mg.L ⁻¹)	Fósforo total (mg.L ⁻¹)
Quinta do Bonfim	5,9	13 900	13 200	2 900	210	180	10,5	< LD
Quinta do Sol	4,5	10 100	8 400	1 500	360	325	27	4,5

Para a realização dos ensaios laboratoriais foram construídos dois reactores, cada um com um volume total de 5,5 L. As dimensões das unidades laboratoriais encontram-se descritas e esquematizadas na Figura 27.

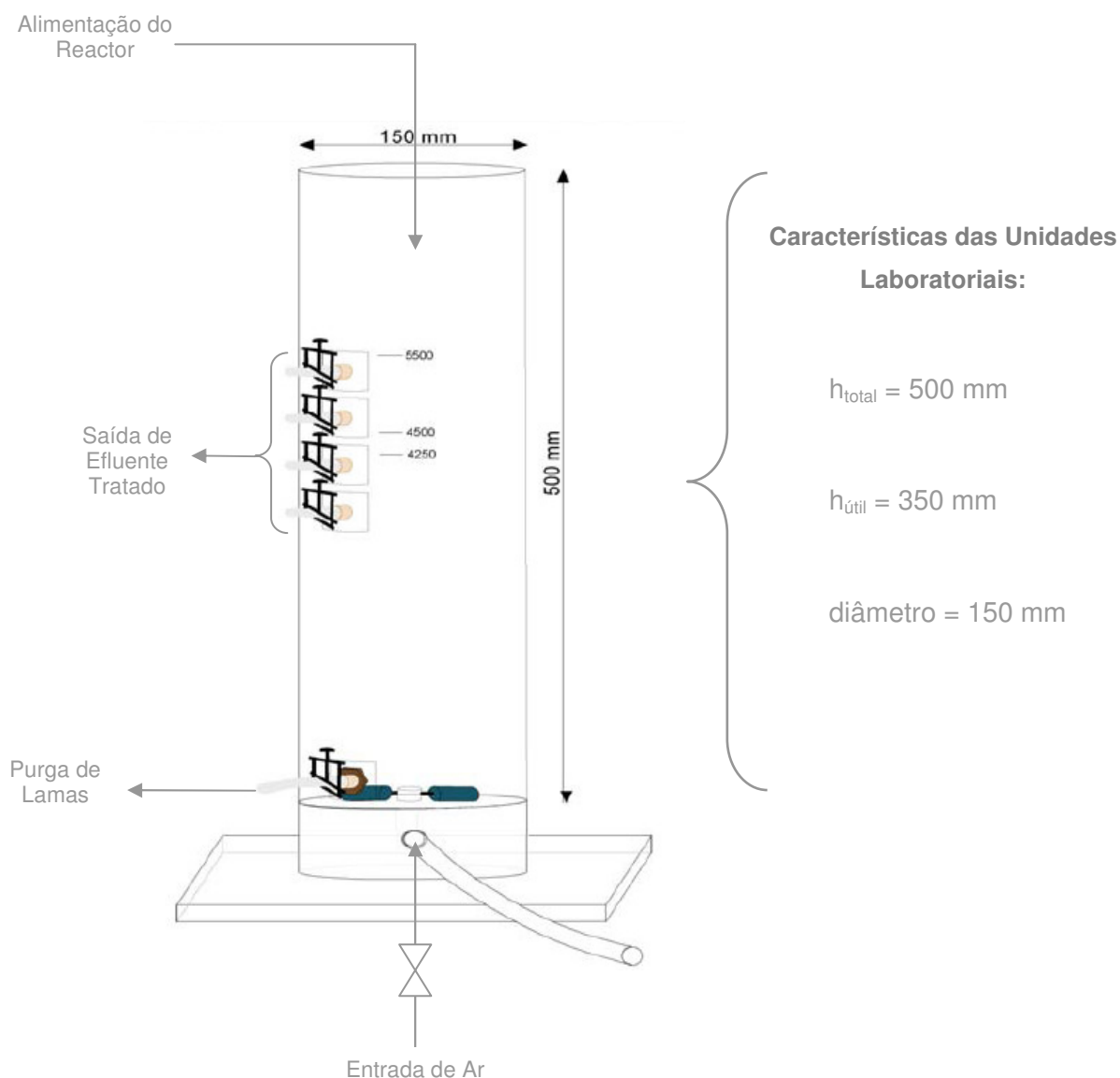


Figura 27 – Esquema das Unidades Laboratoriais utilizados nos ensaios laboratoriais

A representação esquemática dos reactores, permite verificar que o ponto de fornecimento de oxigénio se encontra localizado na base do reactor, garantindo o arejamento através de quatro difusores de aquário. Junto à base existe ainda uma porta

de amostragem para a retirada das lamas que se encontram em excesso no reactor, operação realizada após o período de sedimentação. Na metade superior do reactor, existem várias saídas para a retirada do efluente tratado – clarificado. A alimentação é efectuada pelo topo dos reactores.

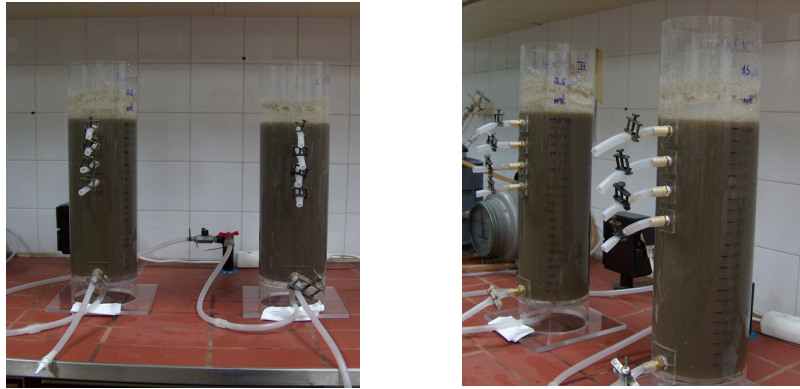


Figura 28 – Imagens das instalações laboratoriais em operação

6.2. Condições de Arranque dos Reactores SBR

As condições iniciais para o arranque dos reactores foram definidas com base na informação bibliográfica e nos resultados dos ensaios de biodegradabilidade realizados e descritos nos capítulos anteriores.

O inoculo do reactor biológico proveio de uma ETAR para o tratamento de efluente doméstico e a operação do SBR seguiu um ciclo diário de 22 horas de arejamento seguido de 2 horas de sedimentação da biomassa. O arranque do reactor processou-se efectuando uma alimentação de 850 ml por ciclo de efluente vínico (cerca de 15% do volume total do reactor), com uma concentração de 300 mg.L^{-1} expressa em termos de $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ (Figura 29). O aumento da carga aplicada ao reactor SBR foi efectuado por aumento da concentração do efluente a tratar, tendo seguido a seguinte programação: 600, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4500, 5500, 6500, 7500, 8500, 9500 mg.L^{-1} , concentrações expressas em termos de $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$.

Após o período de sedimentação foram removidos diariamente 15% do volume total de efluente tratado, ou seja, 850 ml do efluente clarificado (Figura 29), o qual era submetido a análises para avaliar a sua qualidade, permitir calcular a eficiência de remoção de CQO e avaliar a estabilidade do reactor.

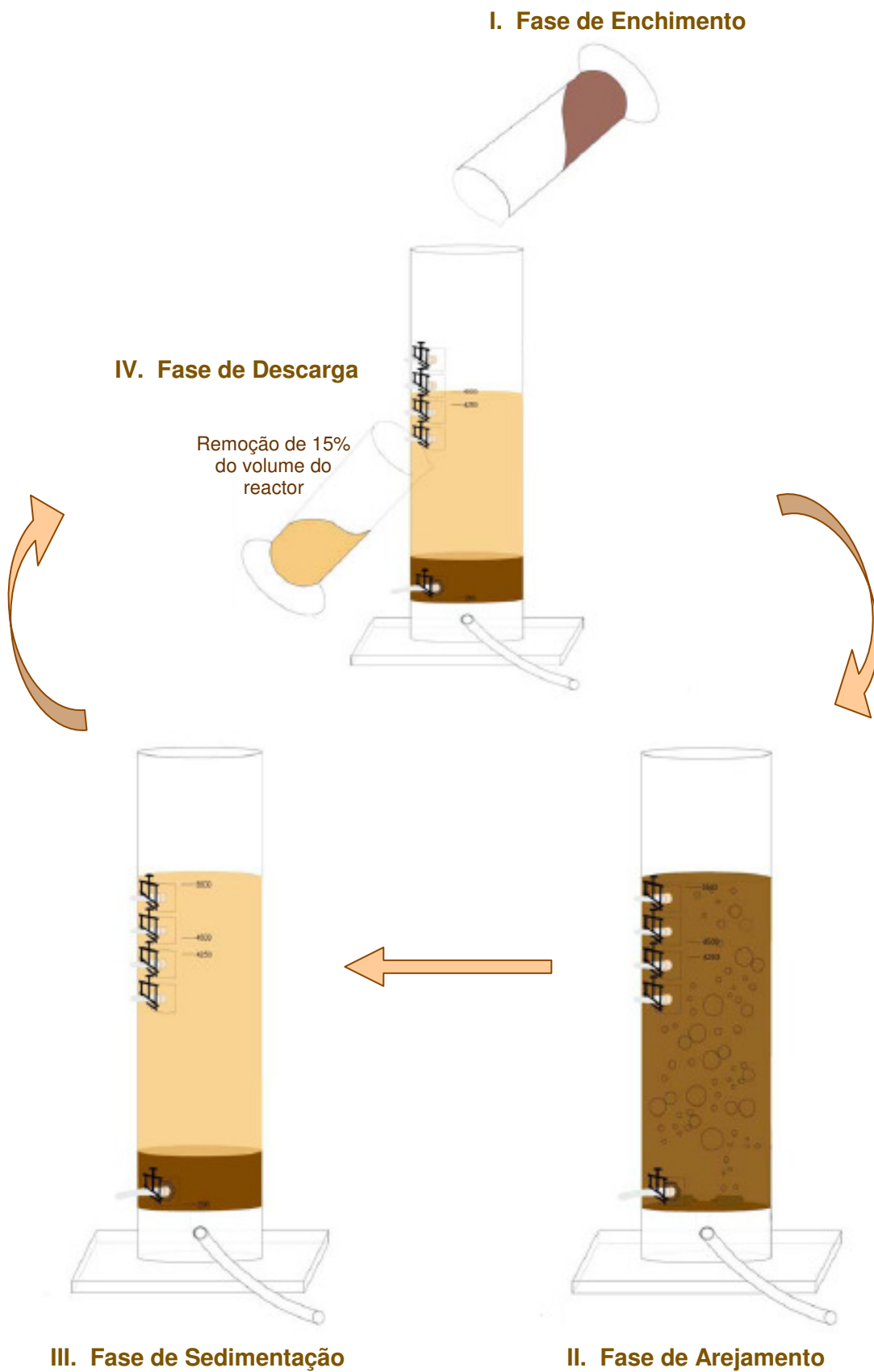


Figura 29 – Esquema do ciclo de funcionamento dos reatores

Sempre que o estado estacionário fosse atingido, o que se identificava através da estabilização do parâmetro $CQO_{solúvel}$ à saída (decantado) do reactor, a carga de alimentação do reactor era aumentada.

Dado o desequilíbrio do efluente vínico em nutrientes, a alimentação foi sempre complementada com a adição de nutrientes na razão 100:5:1 expressa como $CBO_5:N:P$ respectivamente. O azoto foi adicionado na forma de ureia ($(NH_2)_2O$) e o fósforo na forma de fosfato de trisódio dodecahidratado ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$). Sempre que o pH do efluente a utilizar na alimentação era superior a 8, procedia-se à sua neutralização, através da adição de uma solução de NaOH 35% (hidróxido de sódio).

Os efluentes utilizados durante os ensaios laboratoriais foram provenientes da Quinta do Bonfim e da Quinta do Sol, conforme já se referiu anteriormente. O efluente, após recolhido, era caracterizado e conservado em bidões de 30 L numa arca congeladora a uma temperatura de $-11^\circ C$.

A quantidade de efluente vínico bruto a utilizar em cada alimentação era determinada, após a caracterização da carga orgânica de cada bidão de efluente utilizado e tendo em consideração:

- a concentração com a qual se pretendia efectuar a alimentação do reactor;
- o volume total diário da alimentação (850 ml).

6.3. Monitorização da Operação dos Reactores

O controlo do processo, durante a operação dos dois reactores, foi efectuado através da monitorização de uma série de parâmetros, nomeadamente:

- pH
- $CQO_{solúvel}$ na alimentação e no efluente clarificado
- CQO_{total} no efluente clarificado
- SST e SSV no conteúdo dos reactores e no efluente clarificado
- N e P no efluente clarificado.

Os parâmetros monitorizados diariamente foram o pH à entrada e à saída dos reactores, o $CQO_{solúvel}$ e o CQO_{total} no efluente clarificado.

Inicialmente, o teor em sólidos no interior do reactor foi analisado semanalmente. No entanto, com o aumento da carga orgânica aplicada e com o crescimento dos microrganismos, tornou-se necessário aumentar a periodicidade da análise (duas ou três vezes por semana).

A alimentação foi controlada através da medição do pH (diário) e do $CQO_{solúvel}$, (de dois em dois dias).

As análises físico-químicas foram efectuadas com base em metodologias descritas na 19.^a Edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os parâmetros SST e SSV foram determinados utilizando os métodos 2540 D e 2540 E, respectivamente; o $CQO_{solúvel}$ e o CQO_{total} determinaram-se através do método 5220 D, habitualmente designado por método colorimétrico. O parâmetro N_{total} foi determinado pelo método 4500 B e o parâmetro P_{total} pelo método 4500 E (método do ácido ascórbico).

6.4. Apresentação e Discussão de Resultados

Para avaliar a eficiência evolutiva dos reactores SBR estabeleceram-se as seguintes condições iniciais:

- Reactor I com um teor em biomassa de $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$
- Reactor II com um teor em biomassa de $2,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$
- Volume diário de efluente a tratar em ambos os reactores
- Carga poluente inicial de 300 mg.L^{-1} para ambos os reactores (carga de arranque).

Estes reactores foram submetidos ao aumento sucessivo das cargas poluentes, inicialmente com incrementos de 500 mg.L^{-1} , até se atingir 4000 mg.L^{-1} , e posteriormente com incrementos de 1000 mg.L^{-1} até se atingir a carga de 9500 mg.L^{-1} em ambos os reactores.

A operação das duas unidades laboratoriais teve como principal objectivo a análise da aplicabilidade de reactores SBR, a operar em ciclos de 24 horas, no tratamento de efluentes vinícolas e avaliar a possível influência do teor em biomassa.

Os diferentes parâmetros analisados e monitorizados ao longo de todo o ensaio deram origem a dois tipos de resultados experimentais: a evolução dos reactores em termos de $CQO_{solúvel}$ de saída e também os estados estacionários atingidos.

Para mais facilmente avaliar o desempenho dos reactores foram construídos gráficos com a evolução da remoção do $CQO_{solúvel}$, para cada carga de alimentação utilizada. Assim, os gráficos representados nas Figuras 30 e 31 apresentam os valores de $CQO_{solúvel}$ à entrada e à saída dos reactores ao longo do tempo.

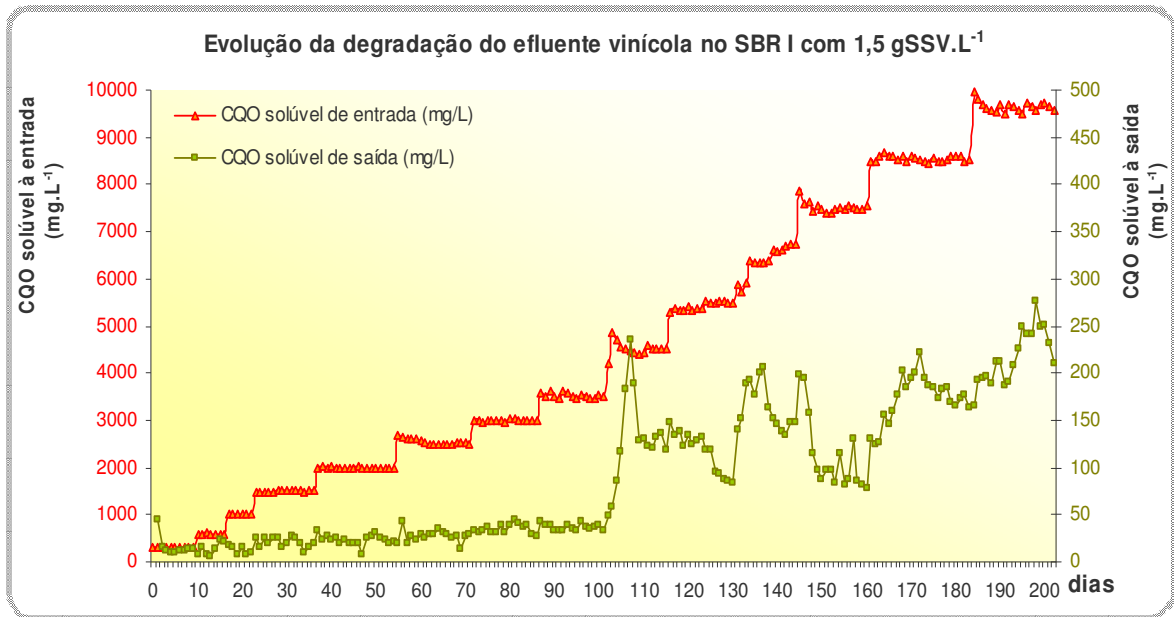


Figura 30 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR I (teor em biomassa de 1,5 g SSV.L⁻¹) em função do tempo de operação

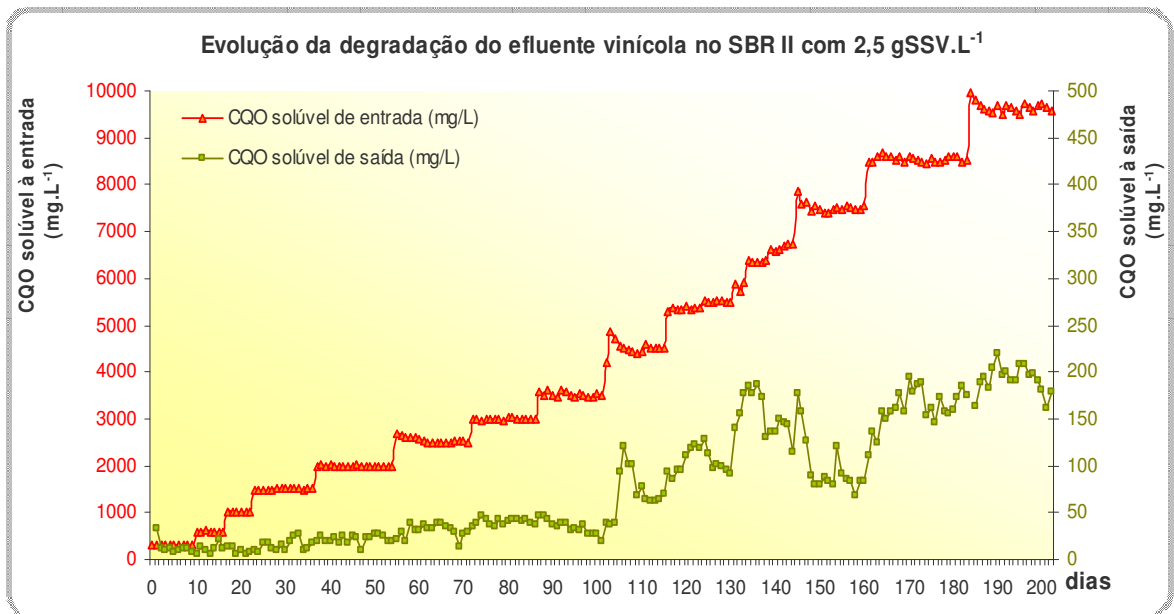


Figura 31 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR II (teor em biomassa de 2,5 g SSV.L⁻¹) em função do tempo de operação

Os resultados de evolução permitiram ter uma ideia do comportamento dos reactores, para as várias condições operatórias testadas, nomeadamente ao nível da definição dos diferentes estados estacionários atingidos.

Da análise dos gráficos foi possível verificar que, com os incrementos introduzidos na carga orgânica aplicada, os reactores responderam com aumentos dos valores de $CQO_{\text{solúvel}}$ à saída. No entanto, com o evoluir dos ensaios, os valores de $CQO_{\text{solúvel}}$ foram diminuindo até se obterem condições de estado estacionário.

Foi ainda possível verificar que ambos os reactores demoraram sensivelmente o mesmo tempo a atingir os diferentes estados estacionários, para as várias cargas poluentes introduzidas: 3 a 4 dias.

Os ensaios realizados com os reactores SBR permitiram o incremento da carga orgânica aplicada até $9500 \text{ mgCQO.L}^{-1}$. O incremento sucessivo da carga orgânica introduzida na alimentação diária dos reactores permitiu que fossem sempre atingidas as condições de estado estacionário.

Para analisar com maior detalhe os valores apresentados, efectuaram-se ampliações aos gráficos das figuras anteriores, a fim de observar a evolução do CQO do efluente ao longo do tempo.

Os gráficos representados nas Figuras 32 e 33 apresentam a variação do $CQO_{\text{solúvel}}$ de entrada e saída, para as cargas de arranque dos reactores ($300, 600, 1000$ e 1500 mg.L^{-1}) em função do número de dias de operação.

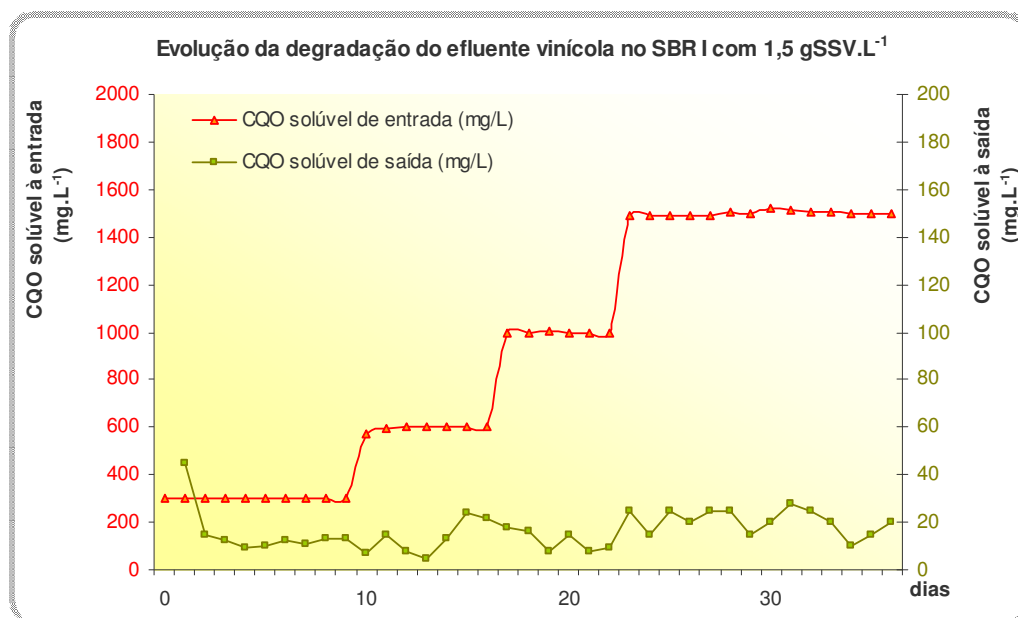


Figura 32 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR I nas cargas de arranque

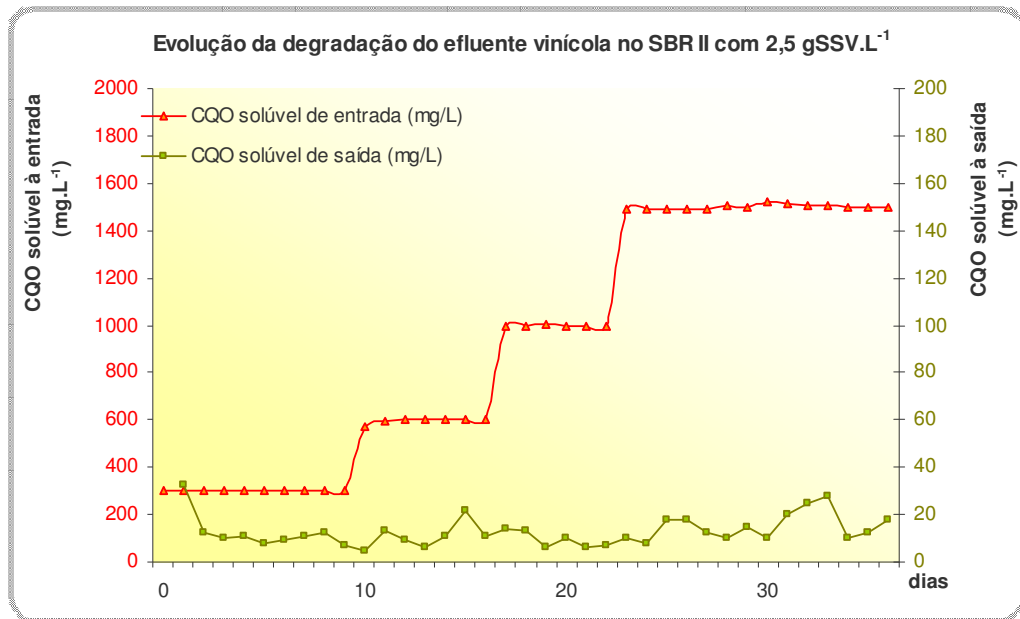


Figura 33 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR II nas cargas de arranque

Pela análise dos gráficos apresentados verifica-se que nas cargas de arranque dos reactores, o CQO do efluente não apresentou variações significativas, ou seja, não foram registados picos de concentração no CQO do efluente para ambos os reactores.

Nesta fase inicial, ambos os reactores apresentaram um comportamento idêntico, obtendo-se valores quase constantes para o CQO_{solúvel} de saída, não tendo ultrapassado concentrações de 30 mg.L⁻¹.

Seguidamente apresentam-se os gráficos relativos à evolução do CQO do efluente em função do CQO de alimentação para as cargas orgânicas intermédias aplicadas aos dois reactores (Figuras 34 e 35).

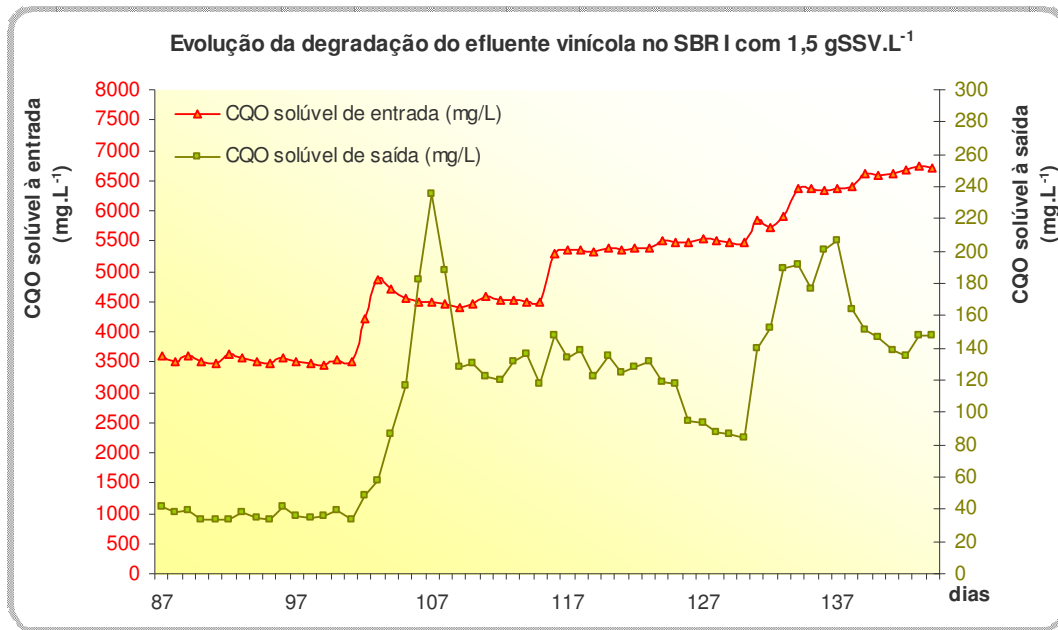


Figura 34 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR I nas cargas intermédias

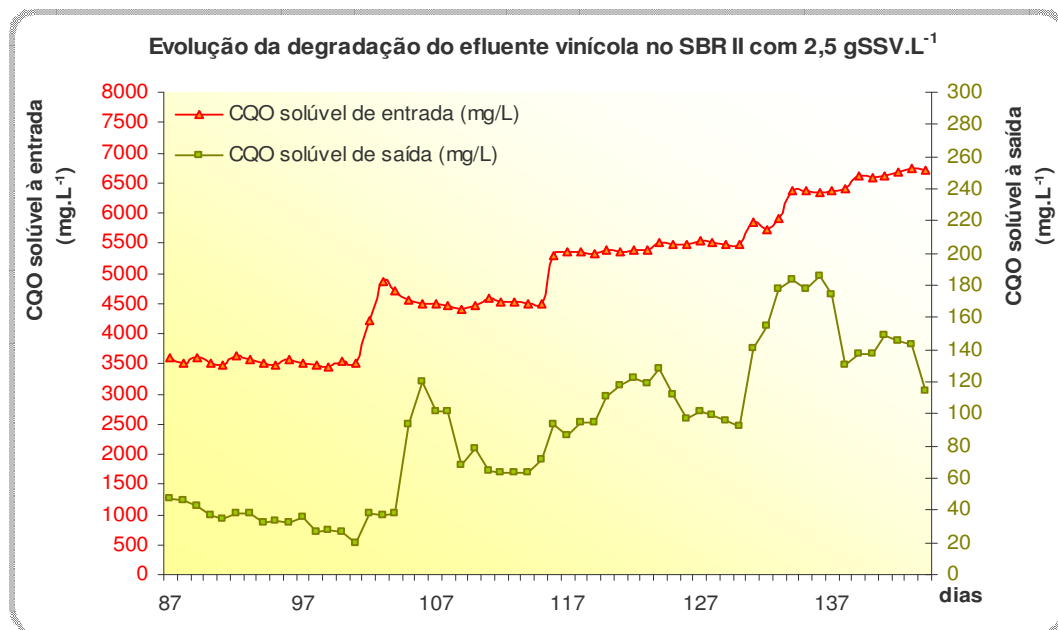


Figura 35 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR II nas cargas intermédias

Pela análise dos gráficos apresentados verifica-se que nas cargas intermédias de operação dos reactores, valores de CQO entre os 3500 e os 5500 mg.L⁻¹, o CQO do efluente já apresentou variações significativas, ou seja, picos de concentração no CQO_{solúvel} do clarificado, que ocorreram nas mudanças de carga orgânica aplicadas aos

reactores. Este facto foi facilmente identificado, após a mudança da concentração da alimentação aos reactores de 3500 mg.L^{-1} para 4500 mg.L^{-1} , onde foram atingidos picos de $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ no clarificado da ordem dos 240 mg.L^{-1} para o reactor I e 120 mg.L^{-1} para o reactor II.

O reactor II, pelas condições de operação, teor em biomassa de $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, terá tido um melhor desempenho que se começou a evidenciar nesta fase de tratamento, uma vez que os picos de $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ no clarificado foram sempre menos acentuados que os obtidos no reactor I. O reactor II apresentou então uma melhor eficiência na remoção da carga orgânica existente comparativamente com o reactor I e, aparentemente uma maior estabilidade operativa.

Da análise dos gráficos pôde verificar-se ainda que, apesar do aumento da carga orgânica aplicada, o efluente não sofreu uma grande oscilação nos valores de $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ de saída, evidenciando-se um incremento significativo apenas na fase de transição de carga orgânica introduzida. De referir ainda que, a partir da carga 4500 mg.L^{-1} , os reactores se adaptaram quase de imediato às novas cargas orgânicas aplicadas.

Os gráficos representados nas Figuras 36 e 37 apresentam a variação do $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ de entrada e saída, para as cargas finais do ensaio dos reactores (7500 , 8500 e 9500 mg.L^{-1}) em função do número de dias de operação.

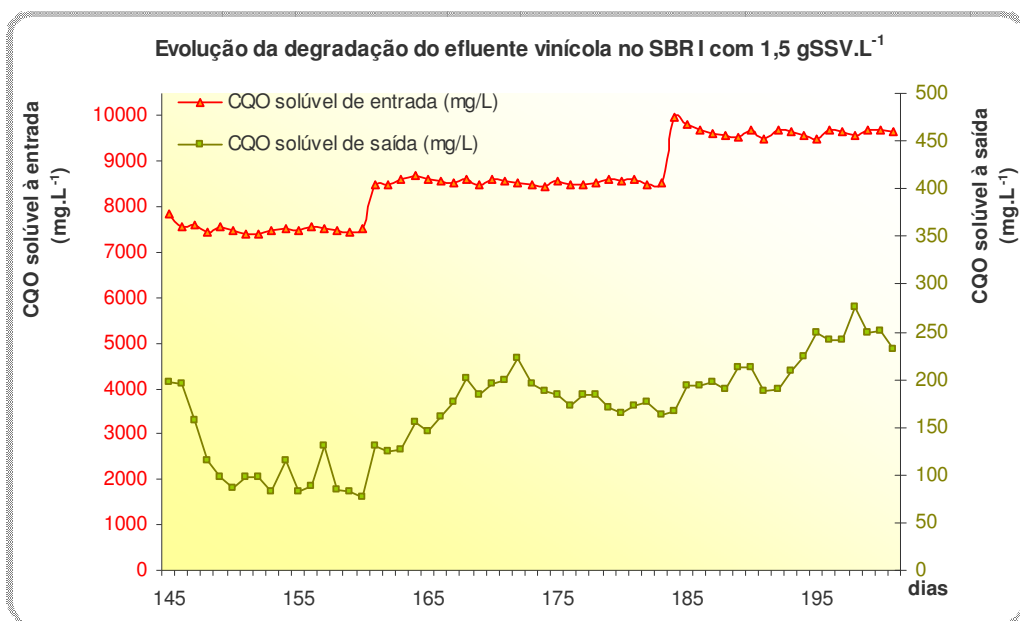


Figura 36 – Variação do $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ à entrada e saída do Reactor SBR I nas cargas finais do ensaio

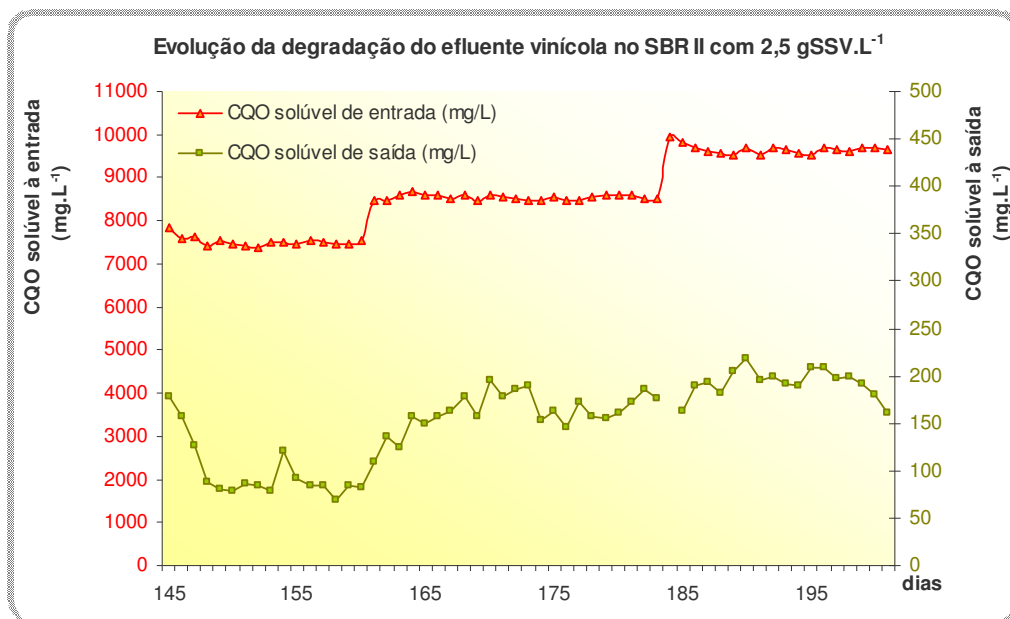


Figura 37 – Variação do CQO solúvel à entrada e saída do Reactor SBR II nas cargas finais do ensaio

No reactor I observou-se uma tendência crescente do $CQO_{solúvel}$ de saída, obtendo-se variações entre os 80 e os 280 $mg.L^{-1}$.

No reactor II também se observou uma tendência crescente do $CQO_{solúvel}$ de saída, no entanto, não tão acentuada como no reactor I. As variações no $CQO_{solúvel}$ do efluente clarificado variaram entre os 80 e os 210 $mg.L^{-1}$.

Os resultados evidenciam, mais uma vez, que o reactor II apresenta tendencialmente uma melhor eficiência na remoção da carga orgânica comparativamente ao reactor I.

Com os valores obtidos no final do ensaio, ou seja, valores de $CQO_{solúvel}$ de saída equivalentes a um novo estado estacionário, verificou-se que os reactores continuavam aptos para aumentar a concentração de carga poluente a introduzir para tratamento.

Os valores de $CQO_{solúvel}$ de saída obtidos no decorrer dos ensaios, com os dois reactores, permitiram verificar que foram atingidas sempre percentagens de remoção de CQO acima dos 95% (Figuras 38 e 39).

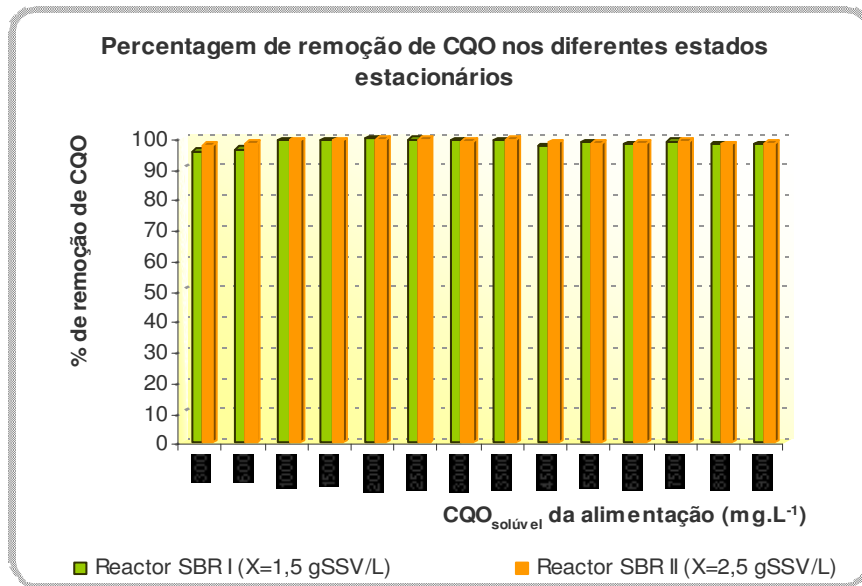


Figura 38 – Valores de percentagem de remoção de CQO para os dois reactores, nos diferentes estados estacionários que foram atingidos nas diferentes condições operatórias

As diferenças entre os valores de eficiência de remoção de carga orgânica não foram notórias (Figura 38), ao comparar os dois reactores utilizados nos ensaios.

As médias das percentagens de remoção foram muito semelhantes: 98,27% no reactor I e 98,67% no reactor II, não se verificando diferenças muito significativas na remoção de CQO nas cargas aplicadas.

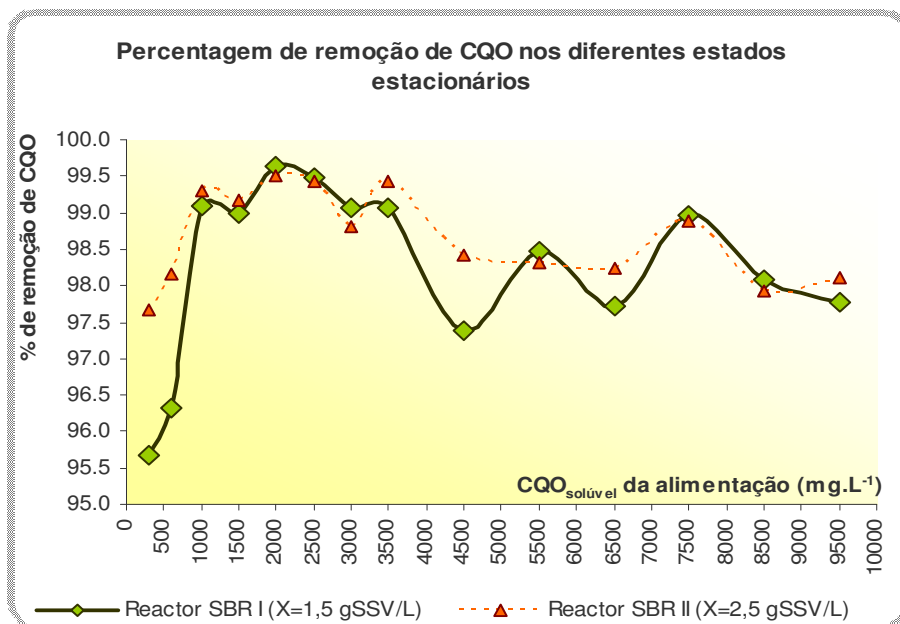


Figura 39 – Evolução da percentagem de remoção de CQO nos dois reactores testados, para os diferentes estados estacionários atingidos

Apesar da eficiência dos reactores ser equivalente, ao analisar detalhadamente os resultados (Figura 39), foi possível verificar que o reactor II possui remoções de carga orgânica sempre acima dos 97,5% e uma maior constância nos valores da eficiência do que o reactor I.

Comparando o desempenho dos reactores, pôde verificar-se que o reactor II apresenta uma melhor resposta nas cargas de arranque, mantendo a sua eficiência de uma forma constante até à carga máxima testada. Já o reactor I obteve melhores resultados para as cargas seguintes à fase de arranque e não manteve constante a sua resposta de eficiência para todas as cargas testadas.

Para avaliar o desempenho dos reactores foi ainda analisada a relação entre a razão F/M e a eficiência de remoção de carga orgânica nos reactores (Figura 40).

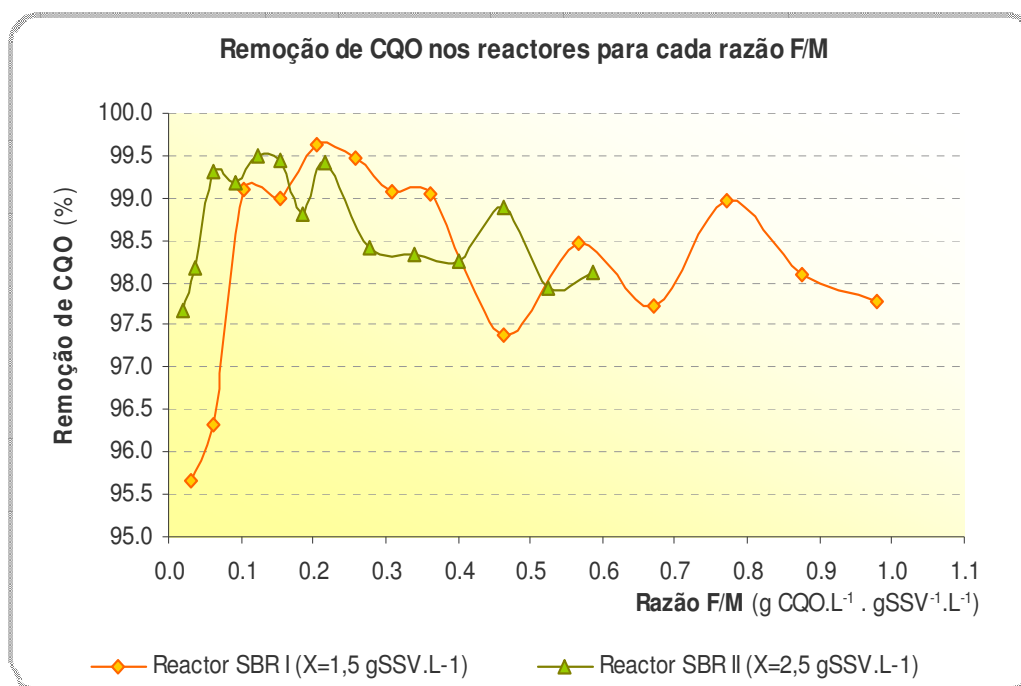


Figura 6.14 – Remoção de CQO para cada razão F/M, nos diferentes estados estacionários dos reactores I e II

Comparando a razão F/M com a percentagem de remoção de CQO verifica-se que tanto o reactor I como o reactor II obtiveram valores máximos de eficiência de remoção para a carga orgânica de 2000 mg.L^{-1} ou seja, para as razões F/M de 0,21 e 0,12 $\text{gCQO.L}^{-1}.\text{gSSV}^{-1}.\text{L}^{-1}$ respectivamente.

Os valores da razão F/M onde foi possível verificar eficiências de remoção de CQO mais elevadas, situaram-se na gama de 0,06 a 0,26 $\text{g CQO.L}^{-1} . \text{gSSV}^{-1}.\text{L}^{-1}$. Este foi

o intervalo de valores onde ambos os reactores testados tiveram eficiências de remoção de carga orgânica máximas.

Pela análise dos gráficos apresentados pôde verificar-se também que, apesar do aumento sucessivo da razão F/M nos reactores, a eficiência de remoção da carga orgânica manteve-se sempre acima dos 95 %.

Para a análise dos resultados obtidos laboratorialmente, foi ainda determinada a relação entre a carga orgânica real aplicada e a carga orgânica removida em cada um dos reactores. Assim foi construído o gráfico representado na Figura 41, onde é possível analisar a capacidade de remoção de CQO em relação à eficiência de depuração máxima dos reactores.

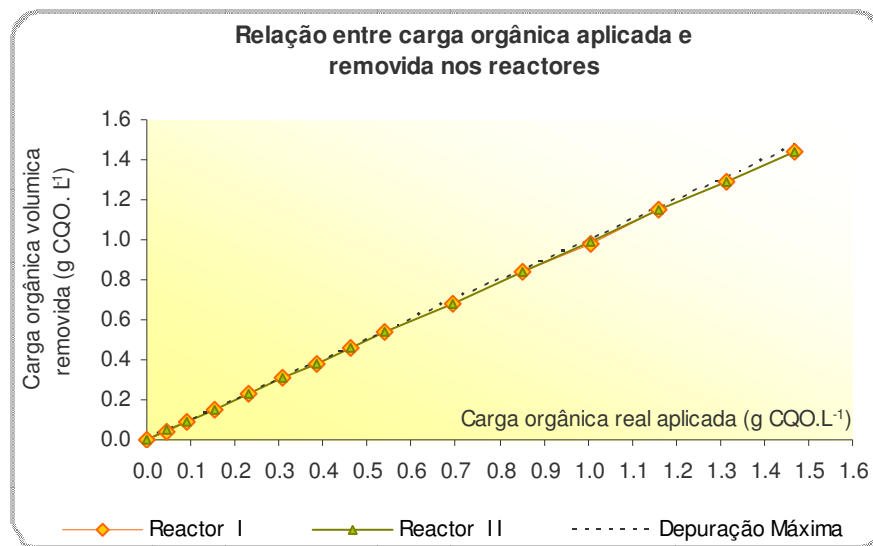


Figura 41 – Relação entre a carga orgânica volúmica aplicada e removida nos reactores

Da análise do gráfico constatou-se que, em ambos os reactores, existe uma grande proximidade dos valores da carga orgânica removida em relação à recta de depuração máxima.

Devido à semelhança nos valores de remoção obtidos, ambas as curvas, que representam os reactores I e II, são coincidentes, não se verificando tendência de diminuição da eficiência de remoção com o aumento da carga orgânica aplicada.

Para além da análise e interpretação dos resultados obtidos laboratorialmente, foram ainda efectuadas observações visuais ao aspecto que os reactores foram apresentando durante os ensaios. Desta análise visual verificou-se que, ao longo do tempo de operação dos reactores, houve um aumento da velocidade de sedimentação

das lamas, que passaram a apresentar um aspecto mais compacto, em forma de flocos. Este facto permitiu obter um efluente tratado perfeitamente decantado, tornando-se mais fácil o processo de filtração das amostras para determinação do $CQO_{\text{solúvel}}$.

Com o evoluir dos ensaios, para cargas orgânicas acima dos 9500 mg.L^{-1} , observou-se uma maior dificuldade de sedimentação das lamas no reactor I, devido ao desenvolvimento de filamentosas, não permitindo que o seu desempenho, em termos de remoção de carga orgânica poluente, fosse eficiente.

6.5. Conclusões preliminares

Durante o período de operação dos SBR foi possível verificar que, para a gama de concentração de efluente vínico utilizada, a concentração de lamas no reactor não influencia o seu desempenho, uma vez que, para ambas as situações testadas (reactor I = $1,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$ e reactor II = $2,5 \text{ g SSV.L}^{-1}$) foi observado um desempenho semelhante ao nível da remoção de CQO. Constatou-se ainda que, o período de tempo necessário para se atingir o estado estacionário, após alteração da carga poluente introduzida, foi semelhante para as duas situações analisadas.

Ao longo dos ensaios de operação dos SBR foi ainda possível verificar que o aumento do teor em sólidos, não melhora a eficiência do reactor em termos de remoção de CQO, apenas aumenta a sua durabilidade em termos de funcionamento com eficácia na remoção da carga poluente introduzida.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES

Com a realização dos ensaios de biodegradabilidade, de um modo geral, obtiveram-se remoções de CQO elevadas, mais precisamente acima dos 90%, para todos os ensaios de biodegradabilidade realizados, ao fim das 48 horas de operação; o que nos permite deduzir não existirem compostos biodegradáveis inibidores do processo de degradação da matéria orgânica no efluente vinícola utilizado.

Com os resultados obtidos na modelação cinética de parâmetros pôde verificar-se que para $X=1,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$ existe inibição pelo substrato no sistema, uma vez que se obtém um K_i muito pequeno, adequando-se a estas condições o modelo de Haldane.

Já nas restantes condições analisadas ($X=3$ e $4,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$) não se verificou existir inibição pelo substrato, uma vez que se obtiveram valores de K_i muito elevados, adequando-se a estas condições o modelo de Monod.

Da análise dos resultados obtidos com a realização dos ensaios à escala laboratorial e adoptando os reactores do tipo SBR, foi possível concluir que os efluentes vinícolas podem ser tratados neste tipo de sistemas com sucesso. No entanto, verificou-se uma maior aplicabilidade prática do reactor com teor de biomassa de $2,5 \text{ gSSV.L}^{-1}$, onde se registou uma maior eficiência em termos de remoção de carga poluente, principalmente perante cargas mais elevadas.

Com os ensaios realizados verificou-se ainda que, para as condições operatórias aplicadas, a percentagem de remoção de CQO foi superior a 93%. Os resultados mais elevados registaram-se na carga $4,5 \text{ KgCQO.L}^{-1}$, para a qual se obtiveram valores de 95 e 98% de remoção para os reactores SBR I e SBR II, respectivamente.

Ao longo dos ensaios de operação dos SBR foi ainda possível verificar que o aumento do teor em sólidos, não melhora a eficiência do reactor em termos de remoção de CQO, apenas aumenta a sua durabilidade em termos de funcionamento com eficácia na remoção da carga poluente introduzida.

Bibliografia

- Alegria, A. e Di Berardino, S. (1997). *Recuperação e valorização energético-ambiental dos sistemas de tratamento de efluentes por digestão anaeróbia*. Seminário *O INETI no Desenvolvimento das Novas Tecnologias Energéticas*. Lisboa.
- Andreoni, V.; Daffonchio, D.; Fumi, M.; Marchetti, R.; Rozzi, A. e Silva, A. (1994). *Anaerobic and aerobic treatment of winery wastewater's*. Results of an inter-university research. *In Actes du congrès international sur le traitement des effluents vinicoles*. Narbonne-Epernay (France), CEMAGREF Editions, pp. 151-156.
- Andreottola, G. ; Nardelli, P. e Nardin, F. (1998). *Demonstration plant experience of winery wastewater anaerobic treatment in a hybrid reactor*. *In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), Cemagref (Éd.), pp. 243-251.
- Andreottola, G.; Foladori, P.; Nardelli, P. e Denicolo, A. (2004). *Treatment of winery wastewaters in a full-scale fixed bed biofilm reactor*. Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management. Faculty of Biology – University of Barcelona, pp. 129-136.
- Ayphassorho, H. (1990). *Devenir et impact des nutriments dans les milieux aquatiques*. Informations Techniques du Cemagref, 79: 7.
- Beltrán, F.; Garcia-Araya, J. e Álvarez, P. (2001). *pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters*. *Water Research*, 35: 929-936.
- Bidault, J. M. (2004). *Les cahiers itinéraires d'ITV France – Gestion des effluents des petites et moyennes caves*. N.º 8. ITV France, pp. 23.
- Bloor, J.; Aderrson, G. e Willey, A. (1995). *High rate aerobic treatment of brewery wastewater using a jet loop reactor*. *Water Research*, 29: 1217-1223.
- Brenner A. (1997). *Use of computers for process design analysis and control: sequencing batch reactor application*. *Water Science and Technology*, 35, 1, 95-104.
- Buffière, P.; Bergeon, J-P. e Moletta, R. (2000). *The inverse turbulent bed: A novel bioreactor for anaerobic treatment*. *Water Research*, 34: 673-677.
- Coelho, N. (2005). *Avaliação do comportamento de reatores UASB no tratamento de efluentes industriais complexos contendo gordura*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, pp. 63-67.

Desenne, A.; Macary, F.; Monzie, B. e Mouquot, P. (2003). *Effluents vinicoles des connaissances et une méthode pour choisir sa filière de traitement*. CD-ROM, CEMAGREF Editions.

Doré, F. (1998). *Épandage des effluents viti-vinicoles. L'expérience du bassin Rhône Méditerranée Corse*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France). CEMAGREF (Éd.), pp. 91-98.

Dornier, N. (1992). *Traitement des rejets en cave vinicole: Épandage - évaporation - raccordement à la station communale*. Revue Française D'Oenologie, 134: 21-25.

Duarte, E.; Martins, M.; Ghira, J.; Carvalho, E.; Spranger, I.; Costa, S.; Leandro, M. e Duarte, J. (1998). An integrated approach for assessing the environmental impacts of wineries in Portugal. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 61-69.

Duarte, J.; Mateus, M.; Eusébio, A.; Lageiro, M.; Moreira, C.; Ribeiro, B. e Ferreira, A. (2004). *Aerobic biotreatment of winery and other agroindustrial effluents*, 3rd International Specialised Conference on sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 359-362.

Environmental Protection Agency (EPA). (1992). *Sequencing batch reactors for nitrification and nutrient removal*. USEPA. Office of Water Enforcement and Compliance. Washington D. C. - U.S.A.

Fernandes, L.; Kennedy, K. J. e Ning, Z. (1993). *Dynamic modelling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR)*. Water Research, 27, 11, 1619-1993.

Galy, B. e Ménier, M. (1998). *Caractéristiques des rejets vinicoles de la région de Cognac – Filières d'épuration*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 306-311.

Gonard, B. (1992). *Les traitements de la pollution par procédés biologiques*. Revue Française d'Oenologie, 134: 29-35.

Grady, C. P.; Daigger, G. T. e Lim, H. C. (1999). *Biological wastewater treatment*. Marcel Decker (ed.), USA, 1039 pp.

Gujer, W. e Zehnder, A. (1983). *Conversion processes in anaerobic digestion*. Water Sci. Technol., 15, 127.

- Habouzit, E.; Verhnes, L. e Moletta, R. (2004). Étude des performances épuratoires d'un réacteur anaérobic à lit fixe conduit en mode séquentiel discontinu ou SBR. *Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management*. Faculty of Biology – University of Barcelona, pp. 405-408.
- Henze, M. e Harremões, P. (1983). *Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors*. A literature review. *Water Sci. Technol.*, 15: 1-101.
- Houbron, E.; Torrijos, M. e Moletta, R. (1998). *Application du procédé SBR aux effluents vinicoles : résultats de trois années de suivi*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 189-196.
- Jourjon, F. e Arcanger, P. (1998). *Caractérisation des flux d'effluents vinicoles – application aux caves angevines*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 299-305.
- Jourjon, F.; Racault, Y. e Rochard, J. (2001). *Effluents vinicoles : gestion et traitements*. Editions Féret, Bordéus (França), 240 pp.
- Jusiak, P. (1994). *Le traitement des effluents des caves vinicoles en Aquitaine et Midi-Pyrénées*. In Actes du Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Narbonne-Epernay (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 19-24.
- Kalyuzhnyi S.; Gladchenko M.; Sklyar V.; Kurakova O. e Shcherbakov S. (2000). *The UASB treatment of winery wastewater under submesophilic and psychrophilic conditions*. *Environmental Technology*, 21: 919-925.
- Lazavora, V. e Manem, J. (1994). *Adevances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control*. *Water Science and Technology*, 29, 10/11, pp. 319-327.
- Mathys, L. (1994). *Raisonnement de l'épandage. Etudes préalables*. In Actes du Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Narbonne-Epernay (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 267-271.
- Metcalf e Eddy. (2003). *Wastewater Engineering – Treatment, disposal, reuse*, McGraw-Hill International Editions, 3rd Edition.
- Moletta, R. (2004). *Wineries and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion*. *Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management*, Faculty of Biology - University of Barcelona, pp. 209-216.
- Moletta, R. e Raynal, J. (1992). Procèdes de dépollutions innovantes et recherches actuelles dans le domaine vinicole. *Revue Française d' Oenologie*, p.37-43.

Mosey, F. (1983). Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose, *Water Sci. Technol.*, 15, 209-232.

Muller, D. (1997). *Le traitement des effluents vinicoles en Allemagne*, en citant l'exemple de la Rhénanie-Palatinat. *Revue Française d'Oenologie*, 163: 33-39.

Muller, D.; Rochard, J. e Bartra, E. (1999). *Gestion des effluents vinicoles*. CD-Rom. SLFA-ITV-CIVC-INCAVI.

Nakhla, G. F.; Ahmed, A. M. e Farooq, S. (1997). *Modelling of sequencing batch reactors treating inhibitory and no inhibitory wastewaters*. *Water Environment Research*, 69: 6-13.

Novaes, R. (1986). *Microbiology of anaerobic digestion*. *Water Sci. Technol.*, 18:12, 1-14.

Peynaud, E. (1981). *Conhecer e trabalhar o vinho*. Biblioteca Agrícola Litexa. Lisboa.

Peixoto, A. (2007). Legislação nacional no domínio do ambiente – principais diplomas legais. Instituto do Ambiente. Amadora, pp. II.1 – II.15

Picot, B. e Cabanis, J. (1998). *Caractérisation des effluents vinicoles: évolution des charges polluantes de deux caves vinicoles du sud de la France sur deux cycles annuels*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 255-262.

Pirra, A.; Arroja, L. e Capela, I. (2004). *Winery effluents vinicoles par boues actives multiétages*. Bilan de fonctionnement dans deux caves du sud de la France après 2 ans de fonctionnement, 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France).

Pirra, A. (2005). *Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da Região Demarcada do Douro*. Dissertação de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, pp.37-38.

Pirra, A.; Arroja, L. e Capela, I. (2003). *Estudos de tratabilidade aeróbia de efluentes vinícolas na Região Demarcada do Douro*. Comunicação apresentada no 1.º Simpósio Nacional de Eng.^a Rural. “Tecnologia, Ambiente e Sociedade”. Instituto Superior de Agronomia, 13 e 14v de Novembro, Lisboa, 12 pp.

Raynal, J.; Habouzit, F. e Moletta, R. (1994). *Traitement des effluents vinicoles par voie anaérobie. Exemple d'une expérimentation pilote en bassin de méthanisation*. In Actes du Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Narbonne-Epernay (France), Cemagref (Éd.), pp. 129-134.

- Rice, A. C. (1978). *Long-term Activated Sludge Treatment of Winery Wastewaters*. Am. J. Enol. Vitic. 29, n. 3. 177-180. In *Winery Wastewater Treatment – A Literature Review*, Robens –Institute.
- Rochard, J. (1990a). *Traitement et épuration des rejets vinicoles*. Revue des Oenologues, 58: 9-16.
- Rochard, J. (1990b). *Traitement et épuration des rejets vinicoles*. 70^{ème} Assemblée Générale de l'OIV. Volume II – Oenologie : Protection de l'environnement dans le secteur vitivinicole. Éd. OIV, 17pp.
- Rochard, J.; Desautels, F.; Viaud, M. e Pluchart, D. (1998). *Traitement des effluents de caves par stockage aéré: mise en oeuvre et optimisation*. In *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 171-177.
- Rochard, J. e Viaud, M. (2000). *Les filières d'épuration des effluents vinicoles*. Groupe Technique-effluents vinicoles, Institut Technique du Vin, France, pp.86.
- Rodrigues, A.; Martins, G.; Ribeiro, D.; Nogueira, R.; Monteiro, P. e Brito, A. (2006). *Modelação da Qualidade da Água do Rio Ferreira: Avaliação Preliminar de Riscos Ambientais*. In 8.º Congresso da Água. Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos. Portugal.
- Rodrigues, A.; Moreira, P.; Oliveira, J.; Melo, L. e Brito, A. (2004). *Tratamento de efluentes líquidos na indústria alimentar: o caso dos sectores vinícola e cervejeiro*. In 2.º Seminário de Engenharia Ambiental e dos Recursos Naturais: novos desafios para o século XXI. UTAD, Vila Real, Portugal.
- Roux, B.; Fardeau, M.; Arnaud, T. e Garcia, J. (1998). *Fermentation méthanique d'effluents vinicoles: utilisation d'un inoculum adapté*. In *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), Cemagref (Éd.), pp. 219-226.
- Ruffer, H. e Rosenwinkel. (1984). *The treatment of wastewater from the beverage industry in surveys*. In *Industrial Wastewater Treatment*. Cap. 2, pp.69-127.
- Salvador, J. A. (2003). *Os autores dos grandes vinhos portugueses*. Edições Afrontamento, Lda. Lisboa.
- Shepherd, H. (1998). *Performance evaluation of a pilot scale constructed wetland used for treatment of winery process wastewater*. In *Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles*. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp. 155-163.

Torrijos, M.; Moletta, R. e Delgenes, J-P. (2004). *Treatment of winery effluents in sequencing batch reactors (SBR)*. Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Faculty of Biology – University of Barcelona, pp. 393-396.

Viaud, M.; Briard, D.; Wisser, A.; Rochard, J. e Montcourant, E. (1998). *Recherches de paramètres de suivi du traitement biologique des effluents vinicoles par stockage aéré*. In Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles. Bordeaux (France), CEMAGREF (Éd.), pp.271-278.

Viaud, M.; Berthoumieux, F. e Descôtes, A. (2004). *Técnicas clássicas de tratamento de efluentes vinícolas*. Vinidea, Revista Internet Técnica do Vinho, 11, 5pp.

Vlyssides, A. G.; Barampouti, E. M. e Mai, S. (2005). *Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries*, Water Science and Technology, vol. 51, n.º 1, pp. 53-60.

Wilderer, P.; Irvine, R. e Goronszy. (2001). *Sequencing Batch Reactor Technology*. IWA Publishing, London, Scientific and Technical Report, 10:96.

Consultas na Internet

Lusawines – Ceferino Carrera. (2006). *A História do Vinho*. www.lusawines.com, Agosto (consultado em Maio de 2006).

Mercatura – Divulgação dos Vinhos da Região Norte. (2006). *História do Vinho*. www.e-mercatura.net. IVV – Instituto da Vinha e do Vinho, Agosto (consultado em Maio de 2006).

Ministério da Agricultura do desenvolvimento Rural e das Pescas. (2006). *A Vinha e o Vinho em Portugal*. www.ivv.min-agricultura.pt, Agosto (consultado em Maio de 2006).

Monteiro, M. Q. (2002). *A História do Vinho*. www.vinhos.online.pt. VinhosOnline. 21 de Abril (consultado em Maio de 2006).

Adiaspora. (2006). *In vino veritas est*. www.adiaspora.com. (consultado em Maio de 2006).

www.ivdp.pt, (consultado em Maio de 2006).

<http://historiaaberta.com>, (consultado em Maio de 2006).

INMA. (2007). *The SBR Process*. www.inma.ucl.ac.be. Janeiro