



Tratamento de efluentes vinícolas em SBBR integrando processos de oxidação avançada e biodegradação por biofilmes microbianos

Diana Oliveira Pinheiro

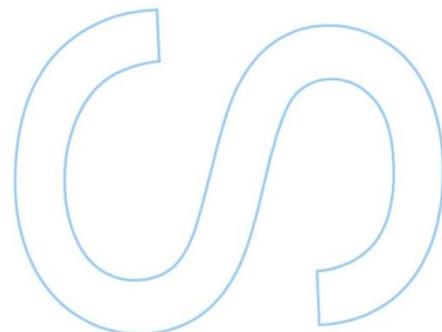
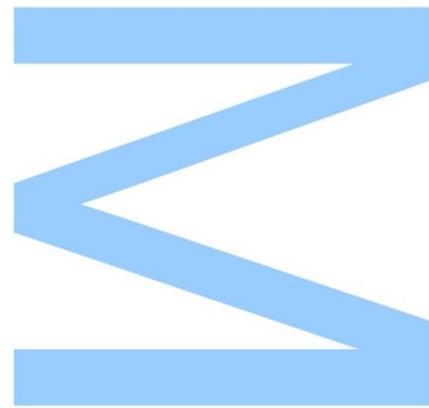
Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente - Área de especialização em Tecnologias de Remediação Ambiental
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2015

Orientador

Professora Doutora Maria Teresa Borges, Professora Auxiliar,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

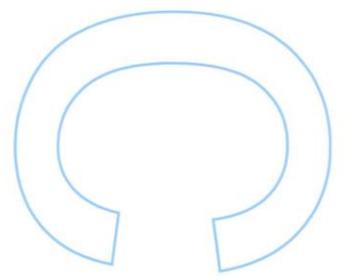
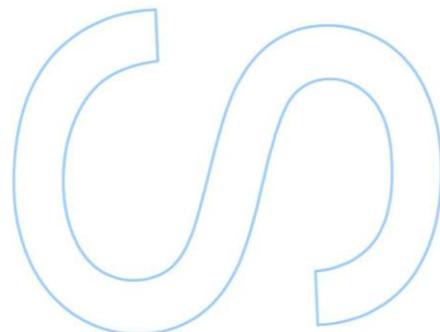
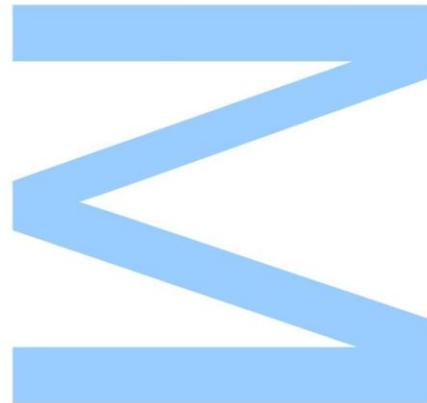
Eng.º Sérgio Castro Silva, Adventech, Lda – Advanced
Environmental Technologies, Lda, S. João da Madeira





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas. O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

A concretização deste estágio e respetiva dissertação só foi possível devido a um conjunto de pessoas às quais quero deixar os meus sinceros agradecimentos.

À Professora Doutora Maria Teresa Borges, por toda a disponibilidade, dedicação, ajuda, atenção e sentido crítico na orientação de todo o trabalho. Por todo o tempo dedicado nas reuniões e na troca de dezenas de *e-mails*, dos quais sempre obtive resposta e ânimo para continuar em frente.

Ao Eng.º Sérgio Silva, e ao seu sócio Eng.º Paulo Nunes, pela oportunidade que me foi dada de estagiar na empresa Adventech, Lda e pela disponibilidade sempre apresentada.

À Dra. Cláudia Paiva por toda a amizade e conhecimento que partilhou comigo ao longo deste ano e que fez deste estágio uma experiência que nunca esquecerei.

Ao Eng.º Nuno Amaral Silva que sempre se mostrou disponível para me ajudar e tantos conhecimentos me transmitiu, fazendo com que me sentisse sempre como parte da equipa.

À restante equipa da Adventech, Lda, com quem lidei, que se mostraram sempre prestáveis, e pelo ambiente criado com uma boa disposição que sempre me motivou.

Ao professor Doutor Paulo Almeida pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios para determinação do teor de ferro por espectroscopia de absorção atómica.

Aos meus amigos pela motivação diária e partilha de experiências ao longo do ano, em especial àqueles que como eu passaram por esta etapa.

Por último, mas sempre em primeiro lugar, à minha família, pelo apoio incondicional, suporte e motivação ao longo deste ano, e sempre.

Resumo

Os efluentes vinícolas possuem uma grande sazonalidade em termos de volume e de carga orgânica, assim como compostos recalcitrantes que dificultam o seu tratamento. Com o presente trabalho pretendeu-se avaliar a possibilidade da utilização de uma integração de processos, oxidação química com o processo de Fenton homogéneo e tratamento biológico com reator do tipo SBBR, como possível solução para o tratamento de efluentes vinícolas.

O plano experimental adotado foi dividido em 3 fases: na primeira fase estudou-se a colonização de dois tipos de suportes de biofilme, Bioflow 9 (BF9) e Bioflow 40 (BF40), em laboratório em pequena escala e num reator SBR numa ETAR vinícola, à escala real. Foram realizados ensaios para avaliação da formação de biofilme e das características funcionais da biomassa. O suporte BF40 foi o mais eficaz com mais biofilme formado e maior remoção da CQO, sendo escolhido para enchimento dos reatores SBBR.

Numa segunda fase foram realizados ensaios de coagulação e floculação e ensaios com o processo de Fenton homogéneo utilizando efluente real, tendo como critério de escolha do melhor processo o aumento da biodegradabilidade. Foi feita a otimização da razão mássica $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2]$ e da concentração de ferro a usar. O processo de Fenton homogéneo mostrou-se a melhor opção e a razão mássica [1:4] utilizando 1g/L de sulfato de ferro, como a condição otimizada para o efluente usado.

Na terceira e última fase, dois reatores do tipo SBBR foram montados e operados à escala laboratorial durante 16 semanas. Após um período de aclimação (regime I), um dos reatores (A) foi alimentado com o efluente bruto sem qualquer pré tratamento, e o outro (B) foi alimentado com efluente pré tratado quimicamente com o processo de Fenton homogéneo. Os reatores operaram com um TRH de 7 dias durante todo o estudo, tendo nas primeiras 6 semanas trabalhado com ciclos de duração de 2,5 dias (regime II), e nas 6 semanas seguintes com ciclos de 7 dias (regime III). A carga orgânica à entrada do reator SBBR (A) variou entre 1,11 e 1,16 $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, e do reator SBBR (B) entre 0,94 e 0,98 $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, devido ao pré tratamento químico realizado. Os resultados demonstraram que o tratamento integrado (processo de Fenton homogéneo + SBBR B) apresentou valores de CQO e CBO_5 dentro dos valores impostos pela legislação, estando o efluente pronto a descarregar. Já com o SBBR A não se conseguiram alcançar os limites impostos para descarga, sendo necessário proceder a um tratamento de afinamento no final.

Palavras-chave: SBBR, biofilme, Fenton, efluente vinícola, suportes de biofilme.

Abstract

Winery wastewaters have a high seasonality in terms of volume, organic load and recalcitrant compounds, which are hard to degrade and make its treatment difficult. The present work aimed to evaluate the possibility of using an integration process, chemical oxidation with the homogeneous Fenton process and biological treatment with an SBBR, as a possible solution for the treatment of winery wastewater.

The experimental plan was divided in 3 phases: in the first phase it was studied the colonization of two different types of biofilm media (carriers), Bioflow 9 (BF9) and Bioflow 40 (BF40), in the laboratory at a small scale, and in a SBR reactor in a full-scale wine treatment plant. Assays were performed to assess biofilm formation and functional characteristics of the attached biomass. The BF40 carrier proved to be the most effective one, with more biofilm formed and greater removal of COD, and was used later as the filling of SBBR reactors.

In a second stage, coagulation and flocculation tests and homogeneous Fenton process were performed using raw winery wastewater, to select the best pre-treatment, having as criterion of choice the increase in biodegradability. The weight ratio [FeSO₄.7H₂O: H₂O₂] and the iron concentration to be employed were optimized. The homogeneous Fenton processes proved to be the best option, and the optimized weight ratio was [1:4], with 1 g / L of iron sulfate, for future use with this effluent.

In the third and final phase, two SBBR reactors were assembled and operated at laboratory scale for 16 weeks. After a period of acclimatization (regime I), one reactor was fed with raw wastewater without pretreatment (A), and the other was fed with chemically pretreated wastewater by homogeneous Fenton process (B). The reactors were operated at HRT = 7 days throughout the study, having in the first 6 weeks worked with 2.5 days duration cycles (regime II), and in the last 6 weeks with cycles of 7 days (regime III). The organic load in the SBBR (A) was maintained between 1.11 and 1.16 kgCOD.m⁻³d⁻¹ and in the SBBR (B) between 0.94 and 0.98 kgCOD.m⁻³d⁻¹, due to the pre chemical treatment by the homogeneous Fenton process.

The results showed that the integrated treatment (homogeneous Fenton process + SBBR B) reached the COD and BOD₅ values imposed by legislation, being the effluent ready for discharge. The SBBR (A) failed to achieve the limits for discharge, being it necessary to carry out a final polishing treatment.

Keywords: SBBR, biofilm, Fenton, winery wastewater, biofilm carriers.

Índice

Resumo	iv
Abstract	v
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Lista de abreviaturas	xii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Enquadramento do estágio realizado	1
1.2 Atividade vinícola em Portugal	2
1.3 Processo de produção do vinho	3
1.4 Impactes ambientais resultantes da atividade vinícola	4
1.4.1 Resíduos sólidos vinícolas	5
1.4.2 Efluentes vinícolas	5
1.5 Legislação aplicável à descarga de efluentes industriais	7
1.6 Motivação e objetivos do presente trabalho	9
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	10
2.1 Tipos de tratamento de efluentes	10
2.2 Tratamento de efluentes vinícolas	12
2.3 Tratamento físico e químico	13
2.3.1 Coagulação e floculação	15
2.3.2 Processos de oxidação avançados	17
2.4 Tratamento biológico	20
2.4.1 Características gerais	20
2.4.2 Processos de tratamento com crescimento em meio suspenso	22
2.4.2.1 Lamas ativadas convencionais	22
2.4.2.2 Reator Descontínuo Sequencial (Sequencing Batch Reactor – SBR)	23
2.4.3 Processos de tratamento com crescimento em filme fixo	26
2.4.3.1 Formação de biofilmes sobre suportes	28
2.4.3.2 Tipos, características e utilização de suportes de biofilme	31
2.4.3.3 Reator descontínuo sequencial de biofilme – (Sequencing Batch Biofilm Reactor – SBBR)	34
2.5 Integração de processos – Químico e Biológico	37

Capítulo 3 - Materiais e métodos	42
3.1 Local de trabalho	42
3.2 Imobilização da biomassa aos suportes inertes	42
3.2.1 Colonização dos suportes em ETAR	43
3.2.2 Colonização dos suportes em laboratório	45
3.2.3 Avaliação das características funcionais da biomassa aderida	47
3.3 Pré tratamento químico	48
3.3.1 Ensaio de coagulação e floculação	48
3.3.2 Otimização da oxidação por processo de Fenton homogéneo	49
3.3.2.1 Otimização da razão $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2]$	50
3.3.2.2 Otimização da quantidade de ferro	51
3.3.2.3 Análise do efeito de interferentes no processo de Fenton homogéneo	52
3.4 Tratamento biológico em SBBR	52
3.4.1 Montagem experimental dos reatores	52
3.4.2 Condições operacionais	54
3.4.3 Monitorização dos reatores	56
Capítulo 4 – Apresentação e discussão de resultados	58
4.1 Seleção de suportes para enchimento de reatores SBBR	58
4.1.1 Evolução da colonização dos suportes em ETAR e laboratório	58
4.1.2 Características funcionais do biofilme formado e seleção de um suporte	61
4.2 Pré tratamento químico	65
4.2.1 Ensaio de coagulação e floculação	65
4.2.2 Ensaio de oxidação por processo de Fenton homogéneo	67
4.2.2.1 Otimização da razão $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2]$	67
4.2.2.2 Otimização da quantidade de sulfato de ferro	70
4.2.2.3 Interferentes ao processo de Fenton homogéneo	73
4.3 Avaliação da performance dos reatores SBBR	74
4.3.1 Parâmetros ambientais monitorizados	75
4.3.2 Remoção de CQO, CBO ₅ e condições de operação	79
4.3.3 Análise do comportamento dos reatores num ciclo de operação	83
4.3.4 Análise da microfauna dos reatores biológicos	84
4.3.5 Quantificação do teor de ferro no efluente do SBBR B	86
4.3.6 Análise da conformidade do efluente tratado em SBBR com a legislação	87
Capítulo 5 – Conclusões e perspetivas de trabalho futuro	89
5.1 Conclusões	89
5.2 Perspetivas de trabalho futuro	91
Capítulo 6 - Bibliografia	92

ANEXOS	103
Anexo I – Diferentes tipos de tratamentos biológicos e respetivas vantagens e desvantagens	104
Anexo II – Exemplos de suportes e suas características	106
Anexo III – Exemplos de tratamento de efluentes com reatores do tipo SBBR	109
Anexo IV – Suportes recolhidos durante a colonização	111
Anexo V – Suportes nas diferentes fases para avaliação do biofilme	112
Anexo VI - Resumo do trabalho apresentado na conferência IJUP 2015	113

Índice de figuras

Figura 1 – Esquema geral das etapas de produção do vinho.....	4
Figura 2 - Esquema dos níveis de tratamento dos efluentes, com exemplos dos tratamentos à esquerda e suas funções à direita.	11
Figura 3 - Esquema de opções de tratamento a utilizar tendo como decisor de escolha a biodegradabilidade de um efluente.	13
Figura 4 - Esquema sucinto dos processos de coagulação e floculação (Fonte: Aquasure, 2007).	16
Figura 5 - Compostos oxidados a) e não oxidados b) pelo processo de Fenton homogéneo. Fonte: Castro e Faria, 2001.....	18
Figura 6 - Esquema representativo das fases de operação de um reator do tipo SBR. Legenda: (1) <i>fill</i> – enchimento; (2) <i>react</i> – reação; (3) <i>settle</i> – decantação; (4) <i>draw</i> – descarga; (5) <i>idle</i> – paragem. Fonte: http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana07/epa02.html ..	23
Figura 7 - Esquema representativo de vários sistemas utilizando a biomassa aderida. Adaptado de Malone e Pfeiffer, 2006.....	26
Figura 8 - Processos envolvidos na formação e crescimento dos biofilmes. Adaptado de Xavier <i>et al.</i> , 2003.	29
Figura 9 - Microscopia confocal para monitorização de biofilmes; a) secções óticas de biofilmes a cada 5 µm, b) reconstrução 3D da superfície do biofilme a partir da microscopia confocal. Adaptado de Xavier <i>et al.</i> , 2003.	31
Figura 10 - Exemplos de suportes oferecidos pela <i>Anoxkaldnes™ Pure</i> MBBR, da esquerda para a direita, o K1, K3, K5, Biofilmchip™ e F3. Fonte: <i>Anoxkaldnes™</i>	32
Figura 11 - Suportes BF 9, BF 30 e BF 40, (da esquerda para a direita) da RVT (Member of Kober Group). Fonte: RVT (Member of Kober Group).....	32
Figura 12 – Representação esquemática de um ciclo de operação de um reator SBBR (neste caso para desnitrificação). Fonte: Wilderer <i>et al.</i> , 2001.	35
Figura 13 – Adesão da biomassa ao suporte num sistema SBBR. Fonte: Mace e Mata-Alvarez, 2002.....	37
Figura 14 – Fotografias dos suportes BF9, à esquerda, e BF40, à direita.....	43
Figura 15 – Sacos de rede onde foram colocados os suportes para colocação no reator SBR.....	44
Figura 16 – Esquema do reator SBR vinícola onde os suportes foram colocados a colonizar. Legenda: 1 – Reator do tipo SBR; 2 – Entrada do efluente; 3 – Saída do efluente; 4 – Suportes para colonização dentro dos sacos; 5 – Arejamento; 6 – Saída de lamas para recirculação. À direita - fotografias do reator do tipo SBR onde foram colocados os suportes.	45
Figura 17 – Montagem dos reatores para colonização dos suportes no laboratório.	45
Figura 18 – Esquema da montagem laboratorial (com duplicados) para avaliação das características funcionais da biomassa aderida, utilizando um volume de efluente bruto de 500 ml. Em cada ensaio foram usados 125 suportes BF9 e 2 BF40.	47
Figura 19 – Esquema laboratorial de montagem para os ensaios de coagulação e floculação com diferentes pH.....	49
Figura 20 – Esquema de montagem dos ensaios em <i>jar test</i> com diferentes razões mássicas FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂	51
Figura 21 - Esquema de montagem dos ensaios em <i>jar test</i> com diferentes concentrações de FeSO ₄ .7H ₂ O e, conseqüentemente, de H ₂ O ₂ , de acordo com a razão mássica escolhida de [1:4].	51
Figuras 22 - a) – Reatores do tipo SBBR usados, preenchidos com suportes BF40 b) e vista de cima c).....	53
Figura 23 – Esquema de montagem dos reatores do tipo SBBR. A refere-se ao reator SBBR a ser alimentado por EB sem qualquer tratamento e B refere-se ao reator SBBR	

a ser alimentado por efluente pré tratado quimicamente por reagente de Fenton homogéneo.....	54
Figura 24 – Esquema da sucessão de um ciclo com arejamento intermitente operado nos reatores SBBR. Legenda: 1 – alimentação (com arejamento <i>on</i>); 2 – reação (períodos <i>on</i> e <i>off</i>); 3 – descarga (com arejamento <i>off</i>).....	55
Figura 25 – Imagens dos suportes após secagem em estufa no final do ensaio. Em cima os suportes colonizados na ETAR e em baixo os suportes colonizados.....	59
Figura 26 – Montagem laboratorial para arranque do ensaio para a avaliação das características funcionais da biomassa. A – BF9 laboratório, B – BF9 ETAR, C – BF40 laboratório, D – BF40 ETAR.	61
Figura 27 – Suportes BF9 colmatados e presença de grainhas.	64
Figura 28 – Aspeto das amostras retiradas dos ensaios de coagulação a diferentes pH (identificados na imagem).	65
Figura 29 – Comparação do EB sem qualquer tratamento (à esquerda), com um dos ensaios após coagulação e floculação (pH = 3).	65
Figura 30 – Variação da eficiência de remoção e biodegradabilidade nos ensaios de coagulação e floculação de efluente vinícola efetuados a diferentes pH. A linha horizontal corresponde à biodegradabilidade do Efluente Bruto (EB =0,26).....	66
Figura 31- Variação do pH do efluente vinícola bruto em função do tempo nas diferentes razões [FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂] ensaiadas. a) (em cima) variação do pH após adição de sulfato de ferro no tempo zero (t ₀) e de peróxido de hidrogénio (em t ₂); b) (em baixo) variação do pH da reação ao longo das 4h de duração do ensaio.	68
Figura 32 – Eficiência de remoção da CQO e valores de biodegradabilidade encontrados para as diferentes razões [FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂] ensaiadas.	70
Figura 33 – Variação do pH do efluente bruto para as diferentes concentrações de ferro testadas usando a mesma razão FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂ = [1:4]; a) após adição de sulfato de ferro no tempo zero (t ₀) e de peróxido de hidrogénio (em t ₂); b) variação do pH durante o período de reação (4h).	71
Figura 34 - Eficiência de remoção da CQO e biodegradabilidade observada para diferentes concentrações de sulfato de ferro utilizadas para a razão [FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂] = [1:4].	72
Figura 35 – Esquema de operação dos reatores biológicos do tipo SBBR, que se encontra dividido em 3 regimes, regime I - aclimação e estabilização com duração de 4 semanas, regime II - tempo de ciclo de 2,5 dias com duração de 6 semanas e regime III - tempo de ciclo de 7 dias com duração de 6 semanas.....	74
Figura 36 – Valores de pH, T e OD obtidos durante a operação dos reatores, ao longo das 16 semanas de estudo, nos três regimes ensaiados, a) reator SBBR A, b) reator SBBR B. Nota: regime I diz respeito ao período de aclimação, o II ao tempo de ciclo de 2,5d e o III ao tempo de ciclo de 7 dias.....	76
Figura 37 – Valores de OD, pH e de eficiência de remoção da CQO observada durante as 16 semanas de operação dos reatores, a) SBBR A, b) SBBR B.	77
Figura 38 – Relação entre a turbidez e a eficiência de remoção de CQO observada nos reatores ao longo da duração do estudo, a) SBBR A, b) SBBR B.	78
Figura 39 – CQO inicial e final, e respetiva eficiência de remoção, durante o tempo de estudo nos três regimes apresentados, a) reator SBBR A, b) reator SBBR B.	80
Figura 40 – Espessura do biofilme nos suportes BF 40 do reator SBBR A à esquerda, e do reator SBBR B à direita, antes da operação de lavagem (passagem por efluente bruto decantado).....	82
Figura 41 – Acompanhamento de um ciclo completo de operação com as respetivas eficiências de remoção da CQO nos dois reatores, SBBR A e SBBR B; a) em cima - regime II - ciclo de 2,5 dias; b) em baixo - regime III - ciclo de 7 dias ou 168h. Nota: no gráfico b) é ainda apresentada uma amostra ao 8º dia (192h).	83
Figura 42 – Espessura e coloração de biofilme ao longo das 16 semanas de operação do reator SBBR B, da esquerda para a direita, sendo as imagens correspondentes ao fim de cada regime (I, II e III, respetivamente).	85

Índice de tabelas

Tabela 1- Exemplos da composição dos efluentes vinícolas de 4 adegas (adega A correspondente a uma adega portuguesa – Adega Cooperativa da Ponte da Barca)...	7
Tabela 2 - Valores Limite de Emissão (VLE) para alguns parâmetros de descarga de águas residuais, de acordo com o anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.	8
Tabela 3 - Características gerais dos tratamentos biológicos aeróbio e anaeróbio. Fonte: Metcalf & Eddy, 2003 e Mittal, 2011.	21
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do reator do tipo SBR.	25
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos reatores de biomassa fixa.	27
Tabela 6 – Características dos suportes utilizados, BF9 e BF40. Fonte: RVT, <i>Process Equipment GMBH</i> .	43
Tabela 7 – Características do reator SBR no dia da colocação dos suportes para colonização (5 Novembro 2014).	44
Tabela 8 – Condições ambientais observadas no arranque dos reatores.	46
Tabela 9 – Caracterização do efluente vinícola bruto utilizado em várias fases do trabalho (análises efetuadas em três períodos distintos (Janeiro, Fevereiro e Março)).	50
Tabela 10 – Composição química do efluente bruto inicial e após diluição, usado para arranque dos reatores SBBR.	53
Tabela 11- Características do Efluente Bruto (EB) que serviu de alimentação ao reator SBBR A e efluente bruto pré tratado pelo processo de Fenton homogéneo, que serviu de alimentação ao reator SBBR B após a aclimação inicial (n=7).	55
Tabela 12 – Valores das pesagens da biomassa (mg peso seco) nos suportes colonizados no laboratório e no reator SBR da ETAR.	59
Tabela 13 – Média e respetivo desvio padrão (n=37) dos valores de pH, OD e T nos diferentes reatores ao longo do período experimental (A corresponde aos suportes BF9; B aos BF40).	61
Tabela 14 – Valores de ST (mg/L), SVT (mg/L) e Matéria Orgânica (MO,%) encontrada em cada suporte e por número de suportes utilizados (125 para os BF9 e 2 para os BF40).	62
Tabela 15 – Comparação entre a eficiência de remoção de CQO em 7 dias, e a biomassa (biofilme) existente no reator (125 suportes BF 9 e 2 suportes BF 40).	63
Tabela 16 – Resultados da CQO (mgO ₂ /L), CBO ₅ (mgO ₂ /L) e SST (mg/L) e das eficiências de remoção de CQO e SST (%) obtidos nos ensaios de coagulação e floculação. Nota: CQO inicial = 2171 mgO ₂ /L, CBO ₅ inicial = 422,6 mgO ₂ /L e SST inicial = 80 mg/L.	66
Tabela 17 - Valores da CQO e CBO ₅ , em mgO ₂ /L, obtidos em função das diferentes razões [FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂] ensaiadas. Nota: valor de CQO inicial = 1987 mgO ₂ /L e valor de CBO ₅ inicial = 554 mgO ₂ /L.	69
Tabela 18 - Valores da CQO e CBO ₅ obtidos para diferentes concentrações de sulfato de ferro utilizadas. Nota: valor de CQO inicial no efluente = 1713 mgO ₂ /L e valor de CBO ₅ inicial no efluente = 430,07 mgO ₂ /L.	72
Tabela 19 – Média, e respetivo desvio padrão, para os parâmetros pH, T e OD analisados nos 4 meses de operação dos reatores (n=34).	75
Tabela 20 – Concentração de ferro (mg/L) nas amostras analisadas por absorção atómica em 3 condições distintas, à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo), à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo) e passagem por filtro e à saída do reator biológico SBBR B, no fim do tratamento (n=3).	87
Tabela 21 – Valores médios, mínimos e máximos obtidos nos dois reatores (SBBR A e SBBR B) nos diferentes tempos de ciclo. ER = eficiência de remoção, CQOf = CQO final, CBO _{5f} = CBO ₅ final, à saída dos reatores biológicos.	88

Lista de abreviaturas

AOP /POA – *Advanced Oxidation Process* ou Processos de oxidação avançada

AR – Água Residual

CBO₅ – Carência bioquímica de oxigénio

CQO – Carência química de oxigénio

EB – Efluente Bruto

EPS - *Extracellular Polymeric Substance* ou Substâncias Poliméricas Extracelulares

ESGB - *Expanded Granular Sludge Blanket* ou Reator de Manto de Lamas Granular Expandido

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FBBR – *Fixed Bed Biofilm Reactor* ou Reator de Biofilme de Leito Fixo

H₂O₂ – Peróxido de hidrogénio

IVV – Instituto da Vinha e do Vinho

MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor* ou Reator de Biofilme de Leito Móvel

MLSS – Sólidos Suspensos no Licor Misto ou *Mixed liquor suspended solids*

MLVSS - Sólidos Suspensos Voláteis no Licor Misto ou *Mixed liquor volatile suspended solids*

MO – Matéria Orgânica

NT – Azoto total

OD – Oxigénio Dissolvido

OLR - *Organic Load Rate* ou Carga Orgânica

PT – Fósforo Total

r.p.m. – Rotações por minuto

RBC – *Rotating Biological Contactor* ou Reator de Biodiscos

SBBR - *Sequencing Batch Biofilm Reactor* ou Reator Descontínuo Sequencial de Biofilme

SBR – *Sequencing Batch Reactor* ou Reator Descontínuo Sequencial

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

SVI - *Sludge Volumetric Index* ou Índice Volumétrico de Lamas (IVL)

SVT – Sólidos Voláteis Totais

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* ou Reator Anaeróbio de Manto de Lamas de Fluxo Ascendente.

Capítulo 1 – Introdução

Frases como “A exportação de vinho do Porto para o Brasil cresceu 3,5% até Novembro” (13 Janeiro 2015); “Vinho Português em destaque na Imprensa Internacional” (6 Fevereiro 2015); “O mercado chinês está rendido aos Vinhos de Lisboa, como mostram os resultados do concurso *China Wine & Spirit Award* 2015, que atribuíram 14 medalhas de Duplo Ouro aos vinhos desta região” (5 Março 2015); “Em 2014, a exportação de vinho do Porto para a Alemanha representou mais de 12 milhões de euros” (10 Março 2015) e “Mateus Rosé distinguida como uma das 50 marcas de vinho mais admiradas do mundo” (17 Abril 2015), são manchetes que se destacam todos os meses nas notícias no sítio eletrónico do Instituto da Vinha e do Vinho (www.ivv.min-agricultura.pt/) demonstrando a importância deste sector em Portugal, assim como o seu crescimento ao longo dos anos. Com esse crescimento na produção, é notório também um aumento na produção de efluentes vinícolas, que necessitam de um tratamento adequado de forma a não poluírem os sistemas aquáticos e a cumprirem a legislação em vigor.

1.1 Enquadramento do estágio realizado

A Adventech, Lda – Advanced Environmental Technologies, Lda, (www.adventech.pt), é uma empresa especializada em ETAR industriais e unidades de tratamento de efluentes industriais gasosos. É uma empresa que desenvolve tecnologias de tratamento à medida de cada efluente, combinando as tradicionais unidades de tratamento biológico com sistemas avançados de oxidação catalítica. Todas as ETAR são previamente ensaiadas à escala piloto com efluente real de modo a comprovar a eficácia e aferir os custos do tratamento. A busca de novos métodos de tratamento é constantemente efetuada e testada de forma a dar resposta ao tratamento de efluentes complexos, nomeadamente no que respeita aos efluentes industriais e agroindustriais. Os efluentes vinícolas são maioritariamente tratados por processos biológicos, por exemplo através de reatores do tipo SBR, devido à sua elevada biodegradabilidade e às vantagens deste tipo de reator.

O Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), compreende a realização de dois ciclos de estudos,

o primeiro consiste em unidades curriculares semestrais, tendo na totalidade uma cotação de 60 créditos ECTS, e o segundo na elaboração de uma Dissertação científica original ou de um Estágio curricular e de um Seminário de Acompanhamento, representando um total de 60 créditos. O presente relatório, inserido na unidade curricular Estágio, pretende mostrar a aprendizagem efetuada e os conhecimentos adquiridos ao longo do estágio realizado na Empresa Adventech, Lda., com a duração de 9 meses, sob orientação do Eng.º Sérgio Silva, Sócio Gerente da empresa e da Professora Doutora Maria Teresa Borges, Professora Auxiliar da FCUP.

1.2 Atividade vinícola em Portugal

O vinho é parte integrante da cultura portuguesa. A vitivinicultura, cujo objetivo final é o cultivo da vinha, conducente à criação de uvas sãs e capazes de produzir um vinho cada vez melhor, está a evoluir de forma rápida. A vinha e o vinho mudaram a forma como Portugal é visto no estrangeiro e a criação do enoturismo tem sido a grande responsável pelo crescimento do turismo em Portugal.

Sendo o sétimo país do mundo com maior área de vinha plantada, 218.677 hectares (31 Julho 2014), Portugal é líder mundial em percentagem de área de vinha em relação à área total do país, isto é, da área de território nacional 2,59% está ocupado com vinha (www.ivv.min-agricultura.pt/ e www.revistadevinhos.pt/).

Ocupando a décima segunda posição enquanto país produtor de vinho a nível mundial, a produção média anual de Portugal é de cerca de 7 milhões de hectolitros de vinho, o que corresponde à laboração de cerca de 10 milhões de toneladas de uvas. A qualidade e o carácter único dos vinhos de Portugal fazem dele uma referência com um lugar destacado e em crescimento entre os dez principais exportadores mundiais, com 728,7 milhões de euros de exportação de vinho português em 2014, vendo 45% da sua produção a ser exportada (www.ivv.min-agricultura.pt/).

O Alto Douro Vinhateiro é uma zona particular e representativa da paisagem que caracteriza a vasta Região Demarcada do Douro, a mais antiga região vinícola demarcada do mundo, criada em 1756 por iniciativa do governo de Marquês de Pombal. Esta região, da qual fazem parte 13 municípios, vive em torno da produção vinícola. Todos os vinhos provêm dos socalcos que rodeiam o rio Douro e os seus afluentes, com vinha de várias castas, onde o famoso vinho do Porto representa o principal vetor da economia local. Reconhecendo a importância da paisagem e das atividades tradicionais da produção de vinho, em 2001 a UNESCO classificou como Património Mundial 24.600

hectares do Alto Douro Vinhateiro. Em 2014 já 43.611 ha de vinha plantada faziam parte desta região (www.unescoportugal.mne.pt/ e www.ivv.min-agricultura.pt/).

1.3 Processo de produção do vinho

A vinificação é o processo de transformação das uvas em vinho, que se inicia com a receção das uvas (no mês de Setembro em Portugal) e se finaliza no engarrafamento. O vinho é definido na União Europeia como o produto obtido exclusivamente por fermentação parcial ou total de uvas frescas, inteiras ou esmagadas, ou de mostos (Anjo, 2008).

De uma forma simplificada, o processo de produção de vinho divide-se em 7 etapas que se encontram esquematizadas na figura 1. A primeira etapa consiste no esmagamento ou desengace das uvas, isto é, a rutura da película da uva e extração do mosto sem originar esmagamento da grainha. Na segunda etapa, o mosto é enviado para cubas onde se dá a fermentação alcoólica e a maceração. A fermentação é o processo através do qual os açúcares são transformados em álcool e em dióxido de carbono, por ação de leveduras. A maceração é um processo que se realiza durante a fermentação e consiste em promover o contacto das cascas e sólidos com o vinho, onde o álcool age como um solvente para extrair a cor, taninos e aromas das cascas, ou seja, este processo é responsável pela definição das características visuais, gustativas e olfativas que diferenciam os vinhos brancos dos tintos (Anjo, 2008). A 3ª etapa consiste na 1ª trasfega do mosto fermentado das cubas de fermentação para as cubas de decantação e a prensagem dos cachos esmagados. A 2ª trasfega (4ª etapa), realizada normalmente nos meses de Janeiro ou Fevereiro no nosso país, faz-se após a fermentação maloláctica (usada para diminuir a acidez). A 5ª etapa consiste nos tratamentos de estabilização e acabamento, como o acerto do SO₂ e do pH, e a 3ª trasfega, 6ª etapa, é realizada após os tratamentos de estabilização e homogeneização, antes do engarrafamento que é a etapa final (Almeida, 2008).

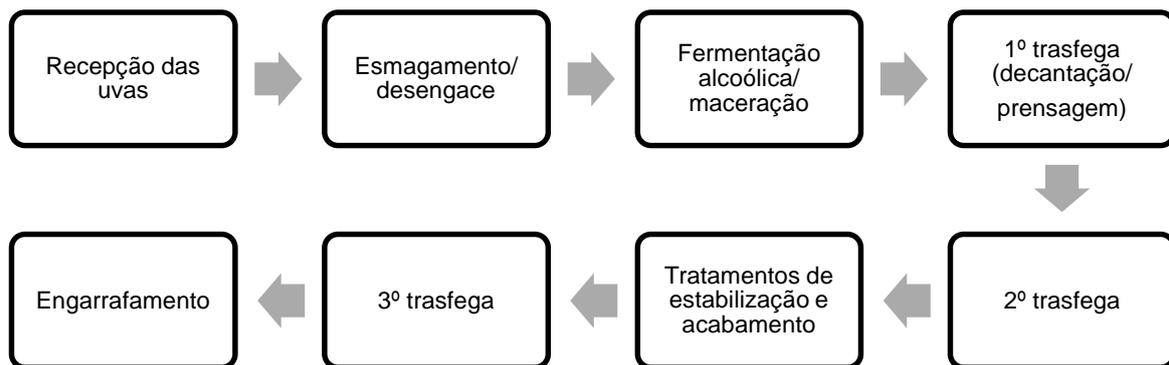


Figura 1 – Esquema geral das etapas de produção do vinho.

1.4 Impactes ambientais resultantes da atividade vinícola

O desenvolvimento tecnológico na indústria da vinificação levou ao aumento da produção de efluentes e de resíduos que originam preocupações a nível ambiental. O processo de vinificação consome grandes quantidades de água, originando efluentes líquidos denominados efluentes vinícolas. Estes efluentes resultam em graves alterações no equilíbrio ecológico do meio para onde forem descarregados, quando não são alvo de tratamento, pois contêm um elevado teor em matéria orgânica que é degradada pelos microrganismos que consomem o oxigénio presente na água, indisponibilizando-o para a vida em geral. A turvação causada pelos sólidos em suspensão faz também com que a luz não alcance as plantas aquáticas fotossintéticas, provocando o empobrecimento do meio e a morte das plantas e de alguns animais, havendo a libertação de substâncias tóxicas e odores desagradáveis. Este fenómeno é conhecido como eutrofização e é comum nos recursos hídricos do nosso país.

O impacto que a eutrofização tem sobre o ambiente é ainda agravado pela sazonalidade deste sector, cujo pico de produção de carga poluente coincide com o final do Verão, altura em que os caudais dos rios e afluentes são menores (Pirra, 2005).

A primeira ação a ser realizada na atividade vinícola, com vista à proteção do ambiente, é a minimização da produção de efluentes, pois o volume de efluentes é sensivelmente equivalente ao volume de água consumida nas adegas, pelo que menores consumos de água originarão menores produções de águas residuais (Pirra, 2005).

1.4.1 Resíduos sólidos vinícolas

Alguns resíduos sólidos são também produzidos nesta atividade, em grande parte subprodutos valorizáveis que resultam da transformação das uvas, como as borras e os bagaços, mas também alguns de não tão fácil valorização como é o caso das terras de filtração, das lamas das ETAR e embalagens de produtos utilizados no processo. No entanto, o resíduo produzido em maior quantidade é o engaço (parte lenhosa), que deve ser tratado como resíduo sólido, podendo servir para compostagem ou até para fabrico de corretivos orgânicos.

Relativamente à legislação nacional existente para estes resíduos, o Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de Novembro estabelece o regime de utilização na agricultura de certas lamas provenientes de ETAR e transpõe para a ordem jurídica interna as Diretivas n.º 86/278/CEE de 12 de Junho e 91/271/CEE de 21 de Maio, relativas à proteção do ambiente, em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração, de modo a regular a aplicação destas lamas, evitando efeitos nocivos nos ecossistemas. Estabelece, ainda, valores limite quantitativos e qualitativos para a sua utilização, proibindo a sua deposição nos rios, lagos e mar. A Portaria n.º 176/96 (D.R. II Série), de 3 de Outubro, fixa os valores permitidos para a concentração de metais pesados nas lamas utilizadas na agricultura.

Com a publicação do Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, foram estabelecidas as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos no território nacional, onde qualquer resíduo é passível de ser classificado com o respetivo Código da Lista Europeia de Resíduos (Código LER) em vigor, publicado como Portaria 209/2004 de 3 de Março. As lamas do tratamento de efluentes da produção de bebidas alcoólicas e não alcoólicas, excluindo o café, o chá e o cacau, possuem o código 020705.

1.4.2 Efluentes vinícolas

Ao longo das etapas de produção do vinho vão sendo gerados efluentes, provenientes de operações de limpeza, lavagens do chão e de equipamentos, de eventuais perdas de vinho durante a decantação, das instalações de engarrafamento e das unidades de filtração e, ainda, água pluvial que por vezes é capturada no sistema de tratamento das águas residuais (Ioannou *et al.*, 2014). As características dos efluentes vinícolas (EV) irão depender de vários fatores, como é o caso da região produtora, da tecnologia utilizada, do tipo de vinho produzido, da dimensão da instalação, do consumo

de água, entre outros, variando o tipo de efluente produzido de adega para adega (Pirra, 2005).

A produção de EV numa adega é de aproximadamente 0,7 a 1,2 vezes a produção de vinho dessa adega (Andreottola *et al.*, 2009), sendo no período de vindima e das primeiras trasfegas que 60 a 70% do volume e carga poluente são produzidos anualmente (Bolzonella *et al.*, 2010).

De um modo geral, os EV podem ser caracterizados como sendo ricos em matéria orgânica, serem ácidos e conterem diferentes tipos de microrganismos, essencialmente leveduras e bactérias (Jourjon *et al.*, 2001). Devido à sazonalidade das operações de produção, estes efluentes apresentam uma variabilidade elevada, tanto em caudal como em matéria orgânica, e concentração de sólidos dissolvidos. A composição química dos EV é muito semelhante à do vinho, isto é, apresentam açúcares, glicerol, álcool, ésteres, ácidos orgânicos (tartárico, málico, láctico e acético) e inorgânicos, substâncias fenólicas (antocianinas e taninos), sais, células de levedura, proteínas e hidratos de carbono solúveis. A sua cor varia entre amarelo e vermelho escuro devido aos compostos fenólicos. Estes efluentes contêm também metais pesados como ferro e zinco e iões metálicos como Ca^{2+} , K^+ e Na^{2+} e sulfatos (Strong *et al.*, 2008 e Vieira, 2009). Esta composição pode tornar-se complexa devido à variabilidade existente na matéria-prima e no seu método de produção (Almeida, 2008). Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos da composição dos EV.

Malandra *et al.* (2003), através de análises químicas das águas residuais de uma adega indicam que a alta concentração de açúcares contribui largamente para os valores de CQO elevados, ao passo que os ácidos orgânicos desempenham um papel mais proeminente na acidez desses efluentes.

Jourjon *et al.* (2005), relatam que a carga de microrganismos presentes nos efluentes vinícolas varia entre 10^5 - 10^8 UFC/ml, sendo a composição do microbiota muito dependente do período do ano e, portanto, das atividades da adega, onde as bactérias lácticas e acéticas e as leveduras foram dominantes no início da vindima, diminuindo progressivamente ao longo do ano.

Tabela 1- Exemplos da composição dos efluentes vinícolas de 4 adegas (adega A correspondente a uma adega portuguesa – Adega Cooperativa da Ponte da Barca).

	A ^{a,b}	B ^a	C ^a	D ^b
Produção (m³/ano)	250	730	3000	6000
pH	5,7	4,9	4,7	4,0 - 4,3
CQO (mgO₂/L)	1200 - 10266	5200	14150	9240 - 17900
CBO₅ (mgO₂/L)	130 - 5320	2500	8100	5540 - 11340
SST (mg/L)	385 - 5200	522	1060	1960 - 5800
SVT (mg/L)	-	-	742	81 a 86% dos SST
NT Kjeldahl (mg/L)	12 - 93	61	48,2	74 - 260
PT (mg/L)	23	25	5,5	16 - 68

Fonte: Brito *et al.*, 2007.

^a – valores médios após 24h, no período das vindimas.

^b – intervalos de valores, mínimo e máximo.

Devido à sazonalidade do efluente, a composição e o volume dos EV são altamente variáveis, e como resultado, as estações de tratamento devem ser flexíveis a mudanças de carga e devem adaptar-se rapidamente a choques de carga e períodos de inatividade.

1.5 Legislação aplicável à descarga de efluentes industriais

Em Portugal, no que se refere à proteção das águas, assume particular relevância a Diretiva Quadro da Água, o DL n.º 74/90 de 7 de Março, o DR n.º 23/95 de 23 de Agosto e o DL n.º 236/98 de 1 de Agosto.

A Diretiva Quadro da Água (Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000) é o principal instrumento da Política da União Europeia relativa à água, estabelecendo um quadro de ação comunitária para a proteção das águas de superfície interiores, das águas de transição, das águas costeiras e das águas subterrâneas. Foi transposta para o direito nacional através da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro.

O Decreto Regulamentar 23/95 de 23 de Agosto, no ponto 1 do artigo 196º, específico para as águas residuais das indústrias alimentares, de fermentação e de

destilaria, refere que “só são admitidas nos coletores públicos desde que seja analisada a necessidade, caso a caso, de pré-tratamento”.

O Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto revoga o DL n.º 74/90 de 7 de Março, revendo-o numa perspetiva de proteção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente, introduzindo o conceito de Valor Limite de Emissão (VLE), entendido como “a concentração ou nível de um parâmetro que não deve ser excedido pela instalação durante um ou mais períodos de tempo”. É neste DL que podemos encontrar as normas de descarga para as águas residuais aplicáveis à atividade vinícola. Na tabela 2 estão apresentados alguns dos parâmetros de descarga avaliados bem como os respetivos VLE.

Tabela 2 - Valores Limite de Emissão (VLE) para alguns parâmetros de descarga de águas residuais, de acordo com o anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE ⁽¹⁾
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0 ⁽²⁾
Temperatura	°C	Aumento de 3°C ⁽³⁾
CBO₅, 20 °C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Fósforo Total	mg/L P	10; 3 (em águas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto Amoniacal	mg/L NH ₄ ⁺	10
Azoto Total	mg/L N	15
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻	50

Fonte: DL n.º 236/1998, de 1 de Agosto

- (1) VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).
- (2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.
- (3) Temperatura do meio recetor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal de 2°.

Por vezes, as águas residuais resultantes da produção vinícola são descarregadas em coletores de águas residuais municipais, ou armazenadas em fossas

sépticas e transportadas posteriormente até uma ETAR. Nestes casos, são os municípios que estipulam quais os valores das concentrações dos diferentes parâmetros de descarga, através do Regulamento Municipal de Descarga de Águas Residuais Industriais. Apesar disso, e por norma, estes efluentes não conseguem respeitar esses valores de entrada, pelo que a construção de uma ETAR própria constitui a melhor solução a adotar.

1.6 Motivação e objetivos do presente trabalho

Este trabalho surge na continuidade de um estudo anterior realizado na mesma empresa, no âmbito da Unidade Curricular de Estágio da Licenciatura em Ciências e Tecnologia do Ambiente da FCUP, onde foram comparados sistemas de tratamento biológico para efluentes vinícolas brutos do tipo Reator Descontínuo Sequencial (SBR), com biomassa fixa e em suspensão. Os estudos realizados com biomassa fixa (SBBR), apesar da curta duração do trabalho, mostraram potenciais vantagens na sua utilização, pelo que se considerou importante dar continuidade ao estudo desse tipo de processo.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a possibilidade de integração de processos (químico e biológico) comparando-os com um tratamento unicamente biológico, no tratamento de efluentes vinícolas, de forma a perceber as vantagens em utilizar essa combinação. Objetivos mais específicos compreendem: i) a comparação da performance de diferentes suportes utilizados como meio de enchimento dos reatores biológicos (BF9 e BF40) colonizados em locais distintos; ii) a comparação entre dois tipos de tratamento, físico e químico, como pré tratamento ao efluente; iii) a otimização do processo químico por processo de Fenton homogéneo, nomeadamente da razão mássica $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ e da concentração de sulfato de ferro, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade do efluente; iv) a comparação da performance dos reatores SBBR face à integração de um pré tratamento químico.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

Neste capítulo é feita uma síntese do tema geral tratamento de efluentes, sendo descritos os tipos de tratamento de efluentes existentes e mais concretamente como é feito o tratamento dos efluentes vinícolas. Neste caso, o tratamento pode ser feito individualmente ou conjugar os três métodos principais existentes: físicos, químicos e biológicos. É dada uma maior ênfase, dentro do tratamento químico, à coagulação e floculação e à oxidação avançada por processo de Fenton homogéneo, e dentro do tratamento biológico, aos processos de tratamento com crescimento em filme fixo, através da formação de biofilmes. Finalmente, a integração de processos, químico e biológico é explorada, tendo em conta a bibliografia existente, sendo evidenciada a falta de estudos nesta área.

2.1 Tipos de tratamento de efluentes

Podem dividir-se os tipos de tratamento em dois: o primeiro, onde a aplicação de forças físicas predomina – operações unitárias, e o segundo, constituído pelos métodos de tratamento nos quais a remoção de contaminantes se consegue através de reações químicas ou biológicas – processos unitários (Metcalf & Eddy, 2003). Estas operações e processos unitários podem ser agrupados em basicamente 4 níveis de tratamento: pré-tratamento ou tratamento preliminar, tratamento primário, secundário e terciário (figura 2).

O pré-tratamento e o tratamento primário consistem em operações físicas simples, e são essenciais na remoção de sólidos suspensos de maiores dimensões, como paus, grãos e pedras, objetos normalmente não pertencentes ao efluente, mas que podem ser arrastados no seu trajeto, e ainda algumas gorduras. Este processo é utilizado com o objetivo de proteção do equipamento mecânico, utilizando-se para o efeito grades, tamisadores, desarenadores, flotores e decantadores. Dentro do pré-tratamento temos também o armazenamento/equalização/neutralização, necessários principalmente quando existem variações de caudais e de pH devido à sazonalidade da atividade industrial, como no caso dos efluentes vinícolas. Esta homogeneização é realizada através de agitadores mecânicos, promovendo o seu arejamento e evitando a produção de maus odores, que derivam da fermentação anaeróbia. No tratamento primário são removidos os sólidos suspensos e é também retirada alguma matéria orgânica.

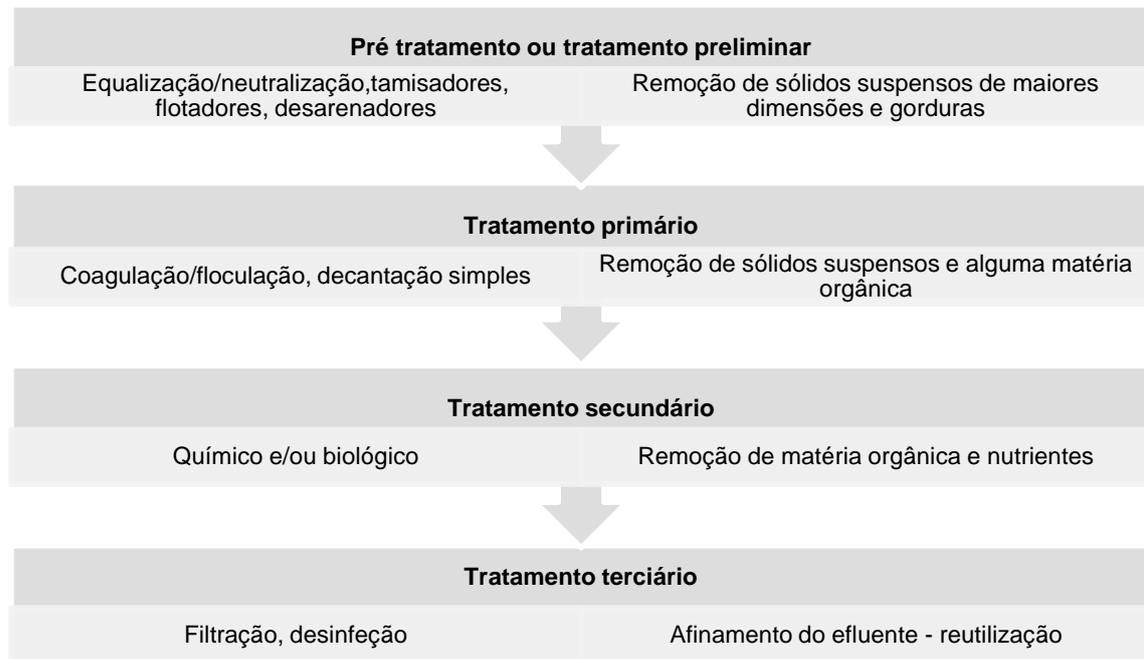


Figura 2 - Esquema dos níveis de tratamento dos efluentes, com exemplos dos tratamentos à esquerda e suas funções à direita.

O tratamento secundário tem como objetivo a remoção da maior parte da matéria orgânica biodegradável. A remoção de nutrientes (N e P) é também efetuada nesta fase de forma a fazer cumprir a legislação em vigor. Este tratamento pode envolver processos químicos, como a oxidação avançada, biológicos, ou a mistura dos dois tipos (integração de processos).

No tratamento secundário do tipo biológico, recorre-se a microrganismos, essencialmente bactérias, que utilizam como alimento alguns compostos orgânicos do efluente, a par de alguns nutrientes, como o azoto e o fósforo. Estes organismos são responsáveis pela degradação da matéria orgânica, gerando novos microrganismos, que são eliminados por sedimentação. Este tratamento, por via biológica, requer que os efluentes gerados sejam não tóxicos e biodegradáveis, e pode ser feito por dois processos básicos, aeróbios e anaeróbios.

Finalmente, o tratamento terciário é um processo de tratamento que utiliza combinações adicionais das operações e dos processos unitários para a remoção de eventuais constituintes específicos que não tenham sido retirados nos processos anteriores. Este tratamento pode ser considerado como um “afinamento” do efluente. A filtração e desinfecção podem também ser incluídas neste processo, utilizadas, por exemplo, para a reutilização da água tratada.

2.2 Tratamento de efluentes vinícolas

No caso dos efluentes vinícolas, devem-se considerar os custos de capital e de funcionamento iniciais de alguns sistemas de tratamento, pois por vezes são demasiado elevados para adegas de menores dimensões (Strong *et al.*, 2008). O pré tratamento, incluindo um tanque de neutralização, é um requisito fundamental e que gera concordância entre vários autores, uma vez que este armazenamento evita o sobredimensionamento dos reatores a jusante, nas diferentes épocas em que apresentam diferentes caudais, bem como procede à homogeneização do efluente, com respetiva correção do pH, reduzindo os efeitos de choque de carga. Este passo facilita o controlo do caudal de entrada, mantendo um valor constante no reator, sendo muito útil na acumulação das águas residuais durante o período após a colheita, quando a descarga da adega é muito irregular e a velocidade de fluxo é muito baixa, permitindo que não haja uma eventual paragem do tratamento biológico durante este período (Andreottola *et al.*, 2002).

A escolha do tipo de tratamento subsequente a usar nos EV depende normalmente da toxicidade e biodegradabilidade do efluente, que limita os processos biológicos (ver figura 3) e nos custos, que variam consoante os tratamentos.

A elevada concentração em etanol e açúcares como a glucose e a frutose justificam, na maioria das vezes, a utilização de um tratamento biológico para tratar os EV. No entanto, como o processo de produção do vinho difere para cada produtor, são gerados efluentes com propriedades distintas, fazendo com que não seja possível encontrar uma alternativa única para o tratamento destes efluentes (Andreottola *et al.*, 2009).

Ioannou *et al.* (2014) fizeram uma revisão de todos os processos de tratamento dos efluentes vinícolas, e concluíram que os EV podem realmente exigir uma combinação desses processos, a fim de explorar a sua eficácia individual, alcançando assim a qualidade desejada, dentro dos limites económicos razoáveis. Apesar destes efluentes serem biodegradáveis (principalmente na altura das vindimas), uma pré oxidação química pode aumentar a biodegradabilidade de vários compostos recalcitrantes, como é o caso dos compostos fenólicos, ajudando no seu tratamento, principalmente nas outras alturas do ano. Assim, o objetivo seria o de aumentar a eficiência de remoção dos compostos recalcitrantes, assim como diminuir a ecotoxicidade, com a simultânea redução do investimento e dos custos operacionais.

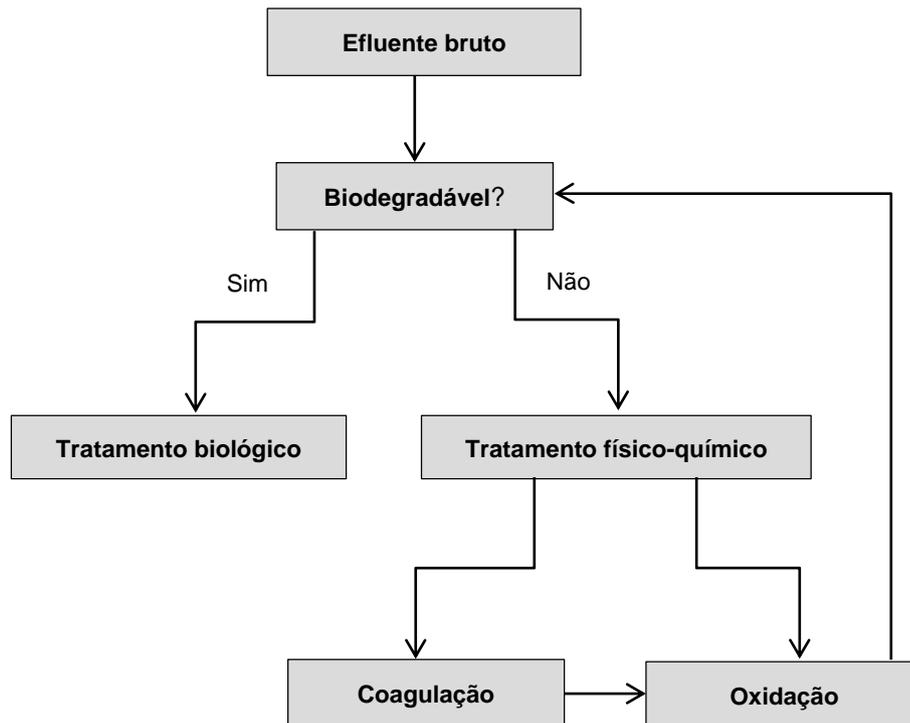


Figura 3 - Esquema de opções de tratamento a utilizar tendo como decisor de escolha a biodegradabilidade de um efluente.

2.3 Tratamento físico e químico

A evaporação é um exemplo de tratamento físico que consiste na passagem de um líquido a vapor, conduzindo à concentração da matéria orgânica solúvel. Esta técnica, cujo princípio de funcionamento se compara à obtenção de sal nas marinhas, apresenta vantagens muito interessantes no tratamento de efluentes vinícolas, como por exemplo, a inexistência de descarga no ambiente, a insensibilidade às variações de carga e de volume, a produção mínima de lamas e a reduzida manutenção e custos de investimento (Monteiro, 1996). Contudo, algumas desvantagens são também apontadas a este tratamento, nomeadamente os custos inerentes à garantia de estanquicidade das bacias, a necessidade de crivagem como pré tratamento e ainda a frequente contaminação exterior (Ferraz, 2012).

São três as técnicas principais do tratamento por evaporação: a evaporação natural em bacias de baixa profundidade, a evaporação forçada por aspersão em painéis alveolados e a evaporação forçada ventilada mecanicamente. A primeira técnica necessita de grandes áreas de implementação afastadas da população devido à possível criação de maus odores (Bories *et al.*, 2005). Para além disso, esta técnica

apresenta como desvantagem a necessidade de ser inserida em zonas com climas quentes e secos, com déficit hídrico elevado (> 400 mm/ano). A segunda técnica, a evaporação forçada por aspersão em painéis alveolados, aumenta a superfície de troca entre o ar e os efluentes, reduzindo a área e o tempo necessários à evaporação, aumentando-a em 80 a 100 vezes. Isto acontece, porque os efluentes não são apenas dispostos numa bacia de armazenamento, como anteriormente, mas também são bombeados e projetados por bicos aspersores sobre os painéis de evaporação que se situam sobre a bacia, escoando através dos painéis, e regressando por fim à bacia. Apesar disso, esta técnica continua dependente da zona em que se insere, nomeadamente no que diz respeito à necessidade de um déficit hídrico elevado. Na evaporação forçada ventilada mecanicamente, esse critério não se aplica, uma vez que existe uma corrente de ar gerada por um ventilador nos alvéolos de uma malha por onde o efluente é bombeado. A desvantagem deste método está na necessidade de limpeza frequente dos alvéolos, que correm o risco de entupimento (Pirra, 2005).

Os efluentes vinícolas apresentam um teor reduzido em elementos coloidais e partículas finas em suspensão, limitando a ação do tratamento químico, que é substituído normalmente pelo tratamento biológico. No entanto, quando se trata de compostos como os fenóis e polifenóis, que não são removidos eficazmente pelo tratamento biológico, utilizam-se processos químicos, que convertem moléculas complexas em moléculas mais simples e, por conseguinte, mais facilmente biodegradáveis. O conteúdo de polifenóis nos EV durante a produção de vinho branco e tinto pode ser tão elevada quanto 280 mg/L e 1450 mg/L, respetivamente. O problema dos polifenóis surge devido ao seu potencial de redução da atividade microbiana e resistência comprovada à degradação aeróbia (Souza *et al.*, 2013 e Velegraki e Mantzavinos, 2015).

Os métodos de tratamento químico têm demonstrado possuir uma elevada eficiência no processo, mas também apresentam elevados custos, quer a nível de investimento e de matérias-primas, quer na remoção de sólidos no processo de tratamento dos resíduos. Possuem as vantagens de não serem dependentes de organismos vivos (como os biológicos), serem relativamente rápidos a atuar e de serem métodos potenciais para recuperação de energia, mas como desvantagens apresentam a existência de graves deficiências, tanto na sua implementação prática como na sua viabilidade financeira. Podem, igualmente, exigir condições de reação específicas em relação ao pH e à mistura, podendo gerar resíduos na forma de compostos floculados e gastos elevados em materiais de adsorção (Strong *et al.*, 2008). No entanto, o tratamento de efluentes que contenham substâncias recalcitrantes e tóxicas, como é o

caso dos EV, muitas vezes só é possível por meio de tratamentos químicos como a floculação, precipitação, adsorção em carvão ativado, processos de oxidação avançados (POA's ou AOP's), entre outros (Schneider, 2010).

2.3.1 Coagulação e floculação

As partículas presentes numa água residual podem apresentar dimensões muito distintas, variando desde partículas em suspensão com dimensões iguais ou superiores a 1 μm , até partículas dissolvidas com tamanhos inferiores a 10^{-3} μm , encontrando-se entre estes dois grupos as partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 10^{-3} μm . As partículas em suspensão, devido às suas maiores dimensões, podem ser separadas da fase líquida, num tempo razoável, por intermédio de processos de sedimentação ou coagulação e floculação (Silva, 2010).

A coagulação/floculação é um tratamento químico que consiste, de uma forma simplificada, na promoção da sedimentação das partículas em suspensão, devido à adição de produtos químicos que tornam as partículas hidrofóbicas, deslocando-as para a superfície através da ligação com bolhas de ar, acumulando-se sob a forma de espuma. Este método consegue remover as partículas coloidais agregando-as para formarem pequenos aglomerados (flocos), de dimensões e peso suficiente para serem removidos do seio da suspensão, quer seja por decantação quer seja por filtração. Apesar dos termos coagulação e floculação serem utilizados como um único, estes significam dois processos distintos e geralmente são realizados em etapas sequenciais (Braz *et al.*, 2010).

A coagulação tem por objetivo aglomerar os sólidos que se encontram em suspensões em estado coloidal e dissolvidos, em sólidos maiores que possam ser removidos por decantação ou filtração. Este fenómeno de aglomeração ocorre por adição de produtos químicos que neutralizam as forças elétricas superficiais e anulam as forças repulsivas, facilitando o contato dos flocos uns com os outros (figura 4). A floculação consiste na agregação de partículas neutralizadas na fase da coagulação, formando-se flocos com a ajuda de um floculante (polímero). Os flocos vão aumentando de peso e tamanho permitindo a sua sedimentação por ação da gravidade, de forma a mais tarde se poder separá-los da água por processos como a decantação e a filtração (Silva, 2010).

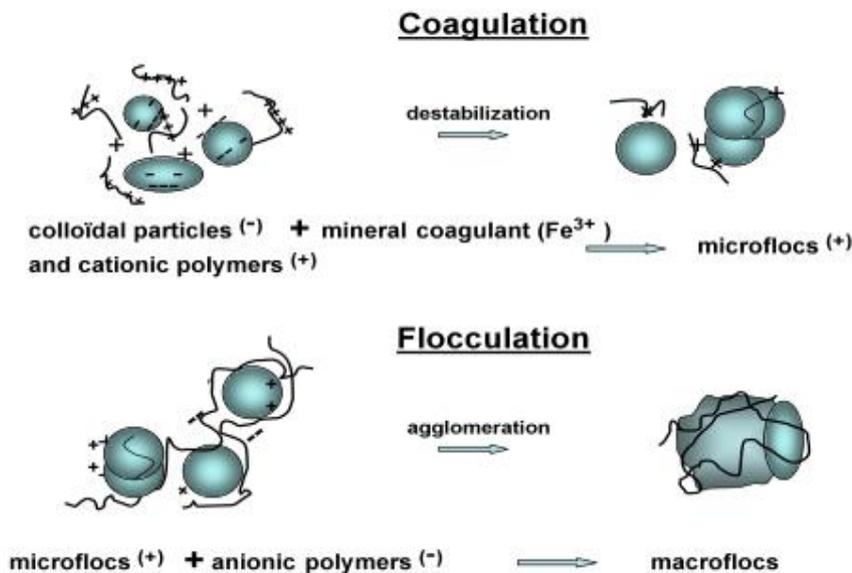


Figura 4 - Esquema sucinto dos processos de coagulação e floculação (Fonte: Aquasure, 2007).

Os coagulantes mais usados são os sais de ferro e de alumínio, que permitem a formação de flocos através da precipitação conjunta do hidróxido metálico com os sólidos por ele neutralizados. Existe um pH ótimo de floculação, que é determinado experimentalmente. Os tempos de mistura são rápidos e lentos: rápido, para a distribuição do coagulante de maneira uniforme, e lento, para formação dos flocos (Silva, 2010).

Este processo torna-se particularmente interessante na remoção da cor dos efluentes, pois a maioria das moléculas de corante não são biodegradáveis, o que faz com que os métodos de tratamento biológicos não sejam adequados. Também o curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação e floculação uma técnica largamente usada (Furlan, 2008).

Como todos os métodos, também este apresenta alguns fatores que podem afetar a sua eficiência, nomeadamente a turvação (valores elevados requerem menores quantidades de coagulante) (Trindade e Manuel, 2006), a temperatura (para valores reduzidos de temperatura a velocidade da reação é muito lenta), e o pH, pois o processo de coagulação só ocorre na gama ótima de pH do agente coagulante aplicado (Pavanelli, 2001).

Em relação aos efluentes vinícolas, Ioannou *et al.* (2014) referem a coagulação e floculação como um pré tratamento eficaz, especialmente para baixar a concentração em SST e a turbidez. No entanto, é possível concluir que usar este tratamento isoladamente não é suficiente para efetuar todo o tratamento deste tipo de efluentes.

2.3.2 Processos de oxidação avançados

Existem situações em que alguns compostos são refratários à ação direta dos oxidantes convencionais e, nesses casos, de forma a serem degradados quimicamente, torna-se necessária a utilização de outros oxidantes mais eficazes. É nessas situações que surgem os processos de oxidação avançados, que são baseados na criação de radicais hidroxilo. Esses radicais são muito reativos, apresentando um potencial de oxidação de 2,80 V, valor superior ao do ozono (2,07 V) (Morais, 2005).

Os processos oxidativos apresentam algumas vantagens em relação a outros tratamentos como, por exemplo, a degradação de compostos recalcitrantes, a possibilidade de mineralização dos poluentes a CO_2 e H_2O , sendo os contaminantes destruídos quimicamente, ao invés de mudarem apenas de fase. O alto consumo de energia é a desvantagem mais apontada, mas por norma estes tratamentos encontram-se acoplados a outros tratamentos biológicos ou físico-químicos, com o intuito de obter o melhor desempenho global e reduzir custos (Morais, 2005; Schneider, 2010 e Oller *et al.*, 2011). Exemplos desses processos são a ozonização, a radiação UV, a fotólise, o processo de Fenton homogéneo, entre outros. No presente trabalho irá usar-se apenas este último, sendo por isso o processo detalhado a seguir.

Foi no final do século XIX que o processo de Fenton, descoberto por Henry John Horstman Fenton, demonstrou que as soluções de peróxido de hidrogénio e sais de ferro eram capazes de oxidar diversos compostos como ácidos málicos e tartáricos, álcoois como glicerol e metanol, entre outros compostos de difícil oxidação (figura 5 a) e b)).

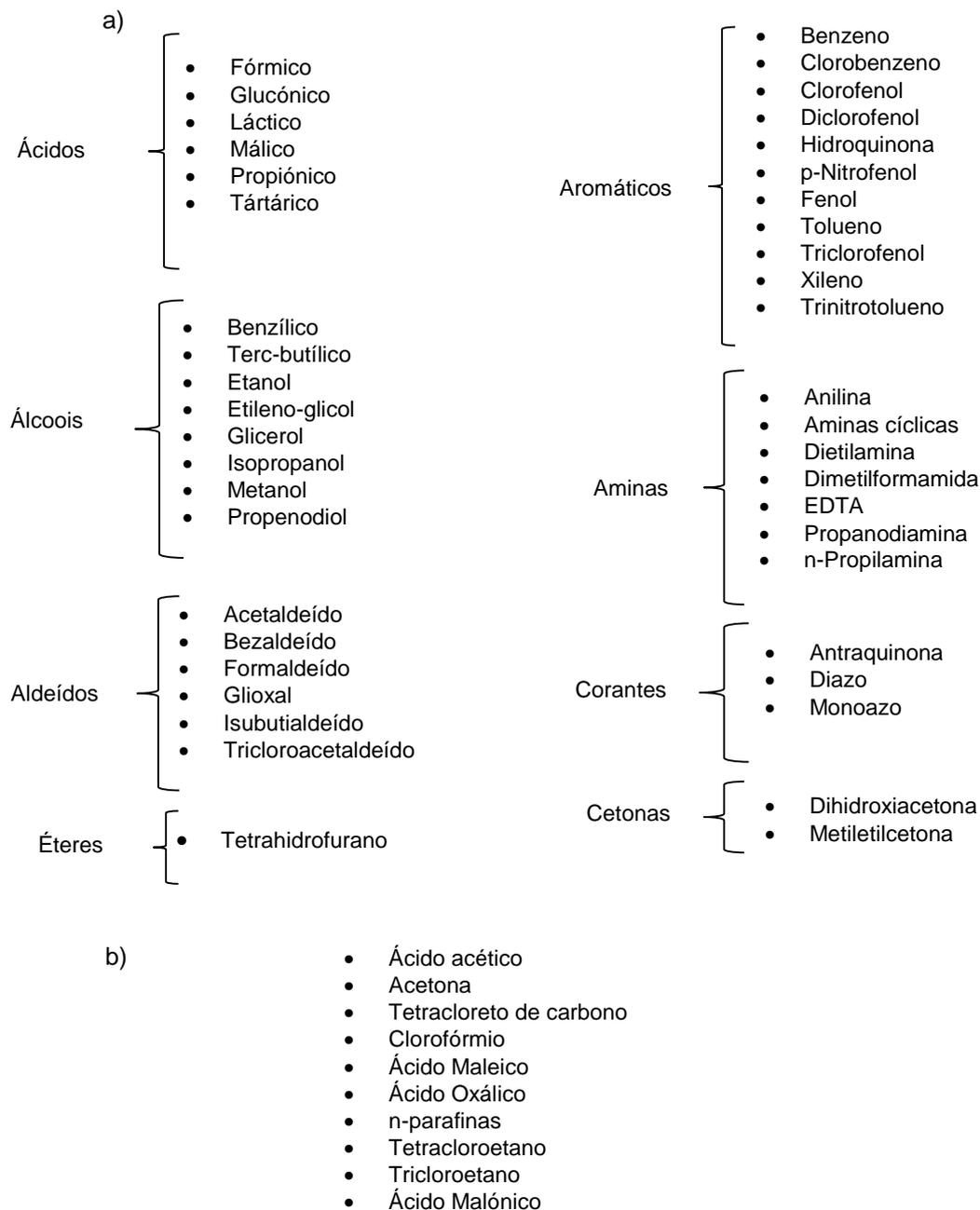
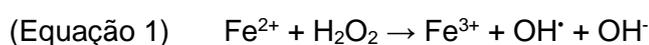


Figura 5 - Compostos oxidados a) e não oxidados b) pelo processo de Fenton homogéneo. Fonte: Castro e Faria, 2001.

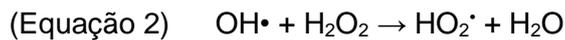
O mecanismo de oxidação de Fenton deve-se à reatividade dos radicais hidroxilo, gerados em meio ácido pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio na presença de ferro (Equação 1).



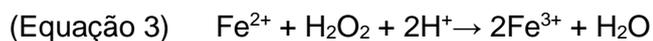
A adição de ferro é feita normalmente sob a forma de sulfato ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Na presença do ião ferroso, o peróxido de hidrogénio dissocia-se em HO^\cdot e no radical

hidroxilo (HO[•]) que, por sua vez, vai “atacar” a matéria orgânica. O processo de Fenton permite obter, nas melhores condições experimentais, 100% de remoção de cor aparente e quase completa remoção de CQO (Morais, 2005 e Rodrigues, 2007).

O H₂O₂ pode reagir com os radicais hidroxilo (Equação 2) formando os radicais hidroperóxido (HO₂[•]), que terão um efeito *scavenger*, pois apresentam um potencial de oxidação mais baixo, reduzindo a eficiência global do processo (Dantas, 2005).



De uma forma geral, pode simplificar-se toda a reação do processo de Fenton, conforme apresentado na equação 3. Nessa equação prevê-se que, para haver a decomposição do peróxido de hidrogénio, é necessário um meio ácido (iões H⁺, pH entre 2-4) para a máxima produção de radicais hidroxilo (Dantas *et al.*, 2006).



Sendo assim, a aplicação deste processo pode ser dividida em 4 etapas fundamentais: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação, o que mostra que os compostos orgânicos são removidos em duas fases, oxidação e coagulação (Dantas, 2005).

Os fatores condicionantes na reação utilizando processo de Fenton homogéneo são: o pH, a concentração de ferro, a temperatura, a concentração de peróxido e o tempo de reação (Castro e Faria, 2001). No caso dos EV, muitas vezes nenhum ajuste de pH é requerido (principalmente durante a época das vindimas) devido ao carácter ácido deste efluente.

Este método faz com que muitas moléculas orgânicas possam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, temperaturas ou equipamento complexo, apresentando assim uma grande vantagem em relação a outros processos (Castro e Faria, 2001). Também a descoloração do efluente, o aumento da biodegradabilidade, a redução da toxicidade, a elevada eficiência e o facto de o catalisador poder ser ativado pela luz solar (foto-fenton), são as grandes vantagens em utilizar o processo de Fenton homogéneo. Como todos os processos, este também apresenta algumas desvantagens, como a grande produção de lamas inorgânicas durante a fase de neutralização, cerca de 1 kgSST/m³, o consumo de produtos químicos e de energia, a corrosão devido às condições ácidas necessárias, o excesso de ferro no efluente no final do processo e a falta de estudos à escala real (Di Iaconi *et al.*, 2002 e Lofrano e Meric, 2015). Finalmente, existem alguns compostos que podem interferir nas

eficiências de remoção conseguidas com o processo de Fenton como, por exemplo os bicarbonatos, sulfatos, cloretos, entre outros. Klammerth *et al.* (2009) e Gozalo e Fejfar (2014) demonstram que a presença de bicarbonatos pode baixar a eficiência de remoção do método, pois o CO_3^{2-} e o HCO_3^- competem com os contaminantes orgânicos pelo radical hidroxilo. Também Laat *et al.* (2004) comprovam existirem efeitos inibidores atribuídos ao decréscimo da taxa de geração de radicais hidroxilo, resultantes da formação de complexos de Fe (III) e à formação de radicais inorgânicos menos reativos.

2.4 Tratamento biológico

O tratamento biológico é um processo de tratamento secundário que utiliza organismos vivos, efetuando-se geralmente após o tratamento primário. Pode ser a única forma de tratamento secundário ou ser um complemento de métodos químicos, podendo ainda ser usado como tratamento terciário. O objetivo principal consiste na remoção do material coloidal e dissolvido no efluente, através da conversão desse material em biomassa, que pode posteriormente ser removida do sistema por sedimentação.

2.4.1 Características gerais

O tratamento biológico assenta principalmente no desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica. São essencialmente heterotróficos e por ação enzimática degradam as macromoléculas em moléculas de menores dimensões, capazes de transpor a membrana celular, incorporando-se desta forma na biomassa microbiana (Jourjon *et al.*, 2001). A abundância destes microrganismos depende de vários fatores como a temperatura, pH, oxigénio dissolvido, substratos presentes, entre outros. O tratamento biológico tem como principais objetivos: a transformação dos constituintes biodegradáveis dissolvidos e coloidais em produtos finais aceitáveis, capturar e incorporar sólidos suspensos e não sedimentáveis em flocos biológicos ou em biofilme, e ainda transformar ou remover nutrientes, nomeadamente o azoto e o fósforo (Metcalf & Eddy, 2003).

Podem-se classificar os processos biológicos de acordo com a presença ou não de oxigénio, em aeróbios e anaeróbios, respetivamente. Algumas características desses dois tipos de processos encontram-se resumidas na tabela 3. Para além disso, podemos

dividir ainda o tratamento biológico em dois grandes grupos: com biomassa suspensa ou dispersa, ou seja, a biomassa responsável pela conversão da matéria orgânica encontra-se em suspensão no líquido; e com biomassa fixa ou aderida, isto é, como o próprio nome indica, a biomassa encontra-se fixa a um suporte inerte dentro do reator (Metcalf & Eddy, 2003). Exemplos de tratamentos aeróbios e anaeróbios, de biomassa suspensa e aderida encontram-se no Anexo I, apresentando-se também algumas das suas maiores vantagens/desvantagens.

Tabela 3 - Características gerais dos tratamentos biológicos aeróbio e anaeróbio. Fonte: Metcalf & Eddy, 2003 e Mittal, 2011.

Parâmetro	Tratamento aeróbio	Tratamento anaeróbio
Processo	Reações ocorrem na presença de oxigénio; os produtos de reação são o CO ₂ , água e biomassa	Reações ocorrem na ausência de oxigénio; os produtos de reação são o CO ₂ , metano e biomassa
Aplicações	Efluentes com cargas de CQO baixas a médias (CQO<1000 mgO ₂ /L)	Efluentes com cargas de CQO médias a elevadas (CQO>1000 mgO ₂ /L)
Cinética de reação Produção de lamas	Relativamente rápida Relativamente elevada	Relativamente lenta Relativamente baixa (1/5 a 1/10 da produção aeróbia)
Pós-tratamento	Descarga direta ou desinfecção	Necessita tratamento aeróbio
Dimensão Investimento inicial	Relativamente grande Relativamente elevado	Relativamente pequena Relativamente baixo (ausência arejamento) com algum retorno (biogás)
Exemplos	Lamas Ativadas, leitos percoladores, MBBR, SBR	Digestores anaeróbios, UASB, EGSB

Algumas dificuldades encontradas no tratamento biológico de efluentes industriais são a elevada carga orgânica (>1000mgO₂/L), a presença de poluentes emergentes, extremas condições de pH e salinidade, o efeito da temperatura e de temperaturas momentâneas e a presença de compostos tóxicos (Sipma *et al.*, 2010). Os sistemas de tratamento biológico podem ainda ser tornados adequados a um efluente específico gerado ou às condições ambientais encontradas, por exemplo, através do uso de microrganismos específicos (Sipma *et al.*, 2010).

No caso dos efluentes vinícolas, normalmente pobres em nutrientes, a sua adição é geralmente necessária para que não haja limitações no processo de depuração biológica, devido à relação CQO:N:P se encontrar normalmente desequilibrada. O azoto e o fósforo são geralmente fornecidos através da adição de amónia, ureia e de ácido

fosfórico (Pirra, 2005). Devido a essa carência muito acentuada, a relação CQO:N:P está muitas vezes próxima de 100:1:0,3, quando o ideal seria de 100:5:1 (Vieira, 2009).

Apesar destes efluentes apresentarem uma elevada biodegradabilidade, como dito anteriormente, o tratamento biológico deste efluente sazonal e de elevada variabilidade em termos de composição e volume, apresenta um grande desafio associado a operações de paragem e arranques, incluindo períodos de inatividade (Mosteo *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2013).

2.4.2 Processos de tratamento com crescimento em meio suspenso

Nos reatores de biomassa em meio suspenso, os microrganismos são mantidos em suspensão no efluente a tratar. Exemplos desse tipo são as lamas ativadas, o Reator Descontínuo Sequencial (SBR), a lagunagem, entre outros. Este tipo de processos é dos mais utilizados devido à vasta aplicação dos sistemas de lamas ativadas, que consistem numa comunidade microbiológica constituída por micro e macro-organismos capazes de remover a matéria orgânica. Tipicamente, a biomassa desenvolvida é constituída por 95% de bactérias e 5% de organismos superiores como protozoários, rotíferos e outros invertebrados.

2.4.2.1 Lamas ativadas convencionais

A base para o desenvolvimento do processo de lamas ativadas é o crescimento de bactérias formadoras de flocos, designadas por *Zoogloea*, que têm capacidade de sedimentar sob a ação da gravidade, originando um sobrenadante livre de sólidos e lamas sedimentadas (Anjo, 2008). A depuração da matéria orgânica leva à formação de CO₂ e de biomassa, sendo necessário que o reator tenha acoplada alguma forma de remoção de sólidos, tais como decantadores ou filtros (Moura, 2009).

Guglielmi *et al.* (2009) num estudo realizado na Itália (segundo país maior produtor de vinho da Europa), concluem que uma alternativa comumente escolhida por muitas adegas é o tratamento em processos de lamas ativadas convencionais, o que geralmente é uma solução viável para o tratamento desses fluxos, a custos relativamente baixos. No entanto, este tipo de tratamento está associado a fenómenos ocasionais de empolamento das lamas (*bulking*), redução da sedimentação das lamas e aumento da concentração de SST no efluente tratado, especialmente durante o

período das vindimas, devido ao rápido aumento de cargas orgânicas aplicadas. De forma a ultrapassar estas desvantagens, os reatores descontínuos sequenciais, como é o caso do SBR, têm sido utilizados recentemente neste sector recentemente, de forma a melhorar a qualidade dos efluentes.

2.4.2.2 Reator Descontínuo Sequencial (Sequencing Batch Reactor – SBR)

O processo de tratamento biológico em modo SBR integra-se no tipo de tratamento por lamas ativadas com alimentação descontínua. Por norma, estes reatores são compostos por um único tanque de crescimento suspenso onde ocorrem todas as fases do processo de lamas ativadas. É ainda possível que em ETAR de maiores dimensões se utilizem vários reatores em paralelo, a funcionar em diferentes fases, conseguindo-se assim tratar o efluente continuamente em reatores SBR descontínuos (Metcalf & Eddy, 2003).

O SBR funciona de forma cíclica, apresentando geralmente 5 fases por cada ciclo, como se ilustra na figura 6: (1) alimentação/enchimento (*fill*), (2) reação (*react*) – arejamento (no caso de ser um processo aeróbio) e mistura (*aeration/mixing*), (3) decantação (*settle*), (4) retirada do sobrenadante/descarga (*draw*) e (5) paragem (*idle*) (Metcalf & Eddy, 2003).

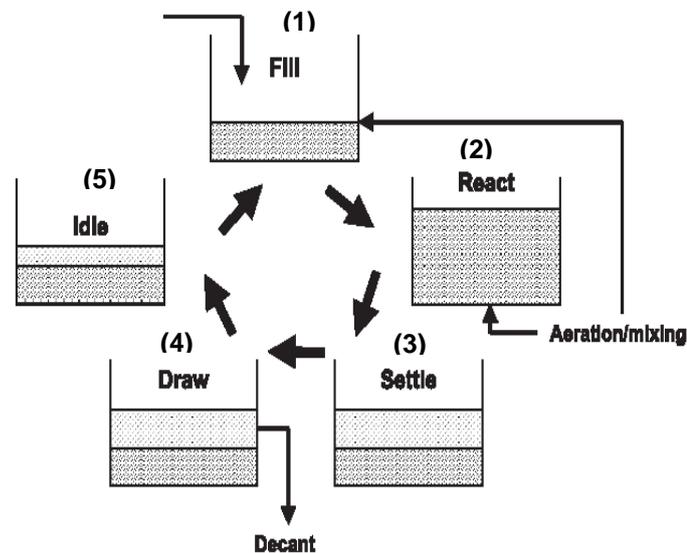


Figura 6 - Esquema representativo das fases de operação de um reator do tipo SBR. Legenda: (1) *fill* – enchimento; (2) *react* – reação; (3) *settle* – decantação; (4) *draw* – descarga; (5) *idle* – paragem. Fonte: <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana07/epa02.html>.

Na primeira fase, de enchimento, é introduzido o efluente bruto a um determinado caudal de entrada e nesta fase pode haver ou não agitação; de seguida, na segunda fase, o reator é agitado, quer através de arejadores (que fornecem também oxigénio em processos aeróbios), quer por agitação mecânica, ou ambos. Nesta fase, o efluente e a biomassa misturam-se, havendo a conseqüente degradação da matéria orgânica solúvel, sob condições ambientais controladas. Na fase de decantação, que ocorre na ausência de agitação, as lamas decantam no reator, havendo a separação entre elas e o sobrenadante clarificado pronto a ser descarregado. Esta fase torna-se imprescindível ao bom desempenho do reator, visto que, se as lamas não apresentarem boa capacidade de sedimentação, os sólidos poderão sair juntamente com o efluente tratado. Por vezes, este problema poderá ser resolvido aumentando o tempo de decantação; no entanto, isto pode colocar um problema ao processo, reduzindo a sua eficácia. Na fase de descarga é retirado o efluente tratado, por norma um volume igual ao alimentado na primeira fase do processo. É ainda nesta fase que é feita a purga das lamas em excesso, caso se justifique, visto ser nesta fase que elas se encontram mais concentradas (Anjo, 2008). Finalmente, um período de inatividade é utilizado em sistemas de múltiplos tanques, para proporcionar tempo a um reator para completar a fase de enchimento antes de mudar para outra unidade. Como esta fase não é estritamente necessária, é muitas vezes omitida (Metcalf & Eddy, 2003).

Uma avaliação do desempenho do reator mediante choques operacionais (p.e. de pH, ocorrência accidental de concentrações tóxicas, choques de carga orgânica e períodos sem alimento disponível) fornece informações valiosas sobre o desempenho de um reator, sobre a estabilidade da biomassa, sua atividade e diversidade, sendo os processos descontínuos (ou *batch*) ideais para rápidas mudanças no tipo e na concentração dos poluentes orgânicos presentes nos efluentes. Num SBR, a biomassa cresce sob condições dinâmicas extremas quanto ao substrato presente, sendo que os microrganismos submetidos a regimes de alimentação dinâmica tendem a mostrar uma capacidade de armazenamento intracelular aumentada, o que será vantajoso em condições de choques de carga (Sipma *et al.*, 2010).

Como em todos os processos, existem vantagens e desvantagens aliadas a este tipo de tratamento, que se encontram resumidas na tabela 4, sendo que a principal vantagem da alimentação sequencial é o facto de ser possível controlar o crescimento das bactérias filamentosas, favorecendo a seleção e manutenção da biomassa com boas características de decantabilidade. A principal desvantagem apontada refere-se à sua inadaptação a elevadas cargas orgânicas, necessitando de um seguimento da eficácia do processo e exigindo um volume de armazenamento elevado.

Dadas as características particulares dos efluentes vinícolas e a natureza sazonal das descargas, a melhor solução para o seu tratamento parece ser um reator descontínuo sequencial, que é uma ferramenta muito flexível e pode lidar com a natureza sazonal das descargas (Mace e Mata-Alvarez, 2002). Também Mohan *et al.* (2007b), utilizando um efluente químico e várias cargas orgânicas volúmicas (OLR), concluíram que o sistema *batch* apresenta melhor desempenho que o contínuo nas variações e choques de carga.

O dimensionamento do tanque de homogeneização e do reator SBR efetua-se para o pico do efluente, que no caso do efluente vinícola se regista durante a vindima. A paragem do processo de tratamento por SBR em alturas de inatividade de uma adega é possível, mas aquando do seu novo arranque será necessária a colocação de novas lamas no reator.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do reator do tipo SBR.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento de depuração elevado • Boa resistência ao <i>bulking</i> filamentoso (favorece a manutenção e a seleção da biomassa com boas características de decantabilidade) • Possibilidade de reutilização de antigas cubas • Custos de investimento e funcionamento moderados • Reduzida necessidade de mão-de-obra • Permite paragens e rearranques • Automatização simples • Dispensa a existência de um sedimentador secundário • Dispensa a existência de um sistema de recirculação de lamas • Boa resistência a alterações de carga • Capacidade de diluição da alimentação 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessita de seguimento da eficácia do processo • Inadaptado a grandes adegas • Indispensável uma gestão das lamas • Exige volume de armazenamento elevado • Índice Volumétrico de Lamas (IVL) elevado e elevada produção de lamas - - - - - -

Fonte: (Mace e Mata-Alvarez, 2002; Pirra, 2005; Sirianuntapiboon *et al.*, 2005; Tengrui *et al.*, 2007; Almeida, 2008; Aygun *et al.*, 2013).

2.4.3 Processos de tratamento com crescimento em filme fixo

Apesar dos reatores com biomassa em suspensão serem os mais utilizados e conhecidos devido à vasta aplicação dos sistemas de lamas ativadas, os reatores com biomassa fixa vêm conquistando espaço por apresentarem maior eficiência e sustentabilidade, especialmente em condições operacionais críticas, como por exemplo, com baixas temperaturas, na presença de compostos inibitórios e com cargas altas ou variáveis (como é o caso dos EV), pois os microrganismos que compõem a biomassa fixa mostram ser mais resistentes a choques químicos e físicos, relativamente à biomassa suspensa (Coetzee *et al.*, 2004 e Schneider, 2010). Este tipo de reatores retêm os microrganismos no seu interior e oferecem condições de adaptação a organismos que apresentam velocidades de crescimento reduzidas, como as bactérias nitrificantes e os rotíferos (Metcalf & Eddy, 2003).

Os reatores de crescimento em filme fixo, também designados por reatores de biofilme, utilizam normalmente suportes inertes (*carriers*) onde a biomassa se encontra fixa, e que são chamados comumente de meio de enchimento. O enchimento desse tipo de reatores pode estar submerso ou não submerso, de acordo com o seu posicionamento no interior do reator, assim como pode ser estático ou dinâmico, de acordo com a sua movimentação no reator (figura 7) (Metcalf & Eddy, 2003).

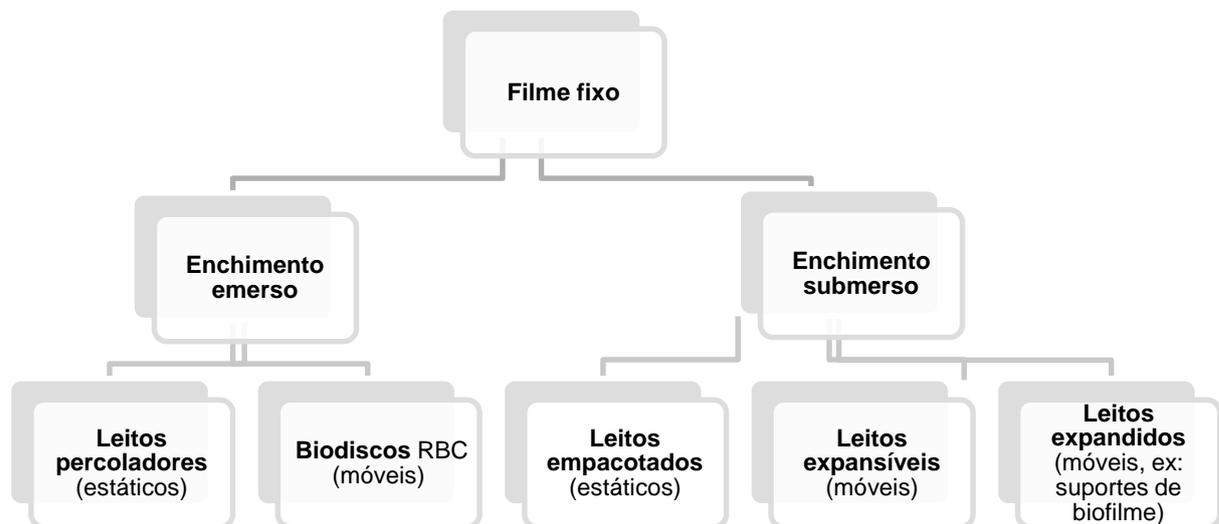


Figura 7 - Esquema representativo de vários sistemas utilizando a biomassa aderida. Adaptado de Malone e Pfeiffer, 2006.

A principal vantagem deste tipo de reatores em relação aos reatores com crescimento em meio suspenso é a sua fácil adaptação a variações bruscas de carga orgânica, sendo uma característica muito útil no tratamento de efluentes vinícolas, caracterizados pela sua forte sazonalidade. As principais vantagens e desvantagens apresentadas por estes reatores encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos reatores de biomassa fixa.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Acumulação de grandes quantidades de microrganismos na forma de biofilme • Redução da capacidade volúmica do reator • Funcionamento com cargas poluentes mais elevadas ocupando menos espaço • Menor produção de lamas • Inexistência de recirculação de lamas • Boa adaptação a variação de cargas 	<ul style="list-style-type: none"> • Prévia colonização dos suportes para garantir o estabelecimento do biofilme • Necessidade de pessoal qualificado • Correta gestão de lamas - - -

Fonte: Amorim *et al.*, 2005; Pirra, 2005 e Dezotti, 2008.

No geral, pode assumir-se que a eficiência dos reatores de biofilme diminui se a espessura do biofilme for muito elevada, devido à limitação difusional dos substratos e do oxigénio através do biofilme. Já com o aumento da área de superfície do suporte de biofilme, relativamente ao volume do reator, há um aumento da eficiência (Coetzee *et al.*, 2004; Rusten *et al.*, 2006 e Dezotti, 2008).

Os reactores de biofilme tornam-se também especialmente úteis quando os organismos de crescimento lento, como os nitrificantes, têm que ser mantidos num processo de tratamento de águas residuais (Borkar *et al.*, 2013).

Relativamente aos sistemas de leito estático e móvel, vários autores referem que os de enchimento estático são mais robustos e flexíveis, enquanto os móveis são mais adequados para a nitrificação/desnitrificação. Por exemplo, Pedersen *et al.* (2014) compararam os dois tipos de sistemas usando os mesmos suportes, de modo a verificarem a performance e a robustez dos reatores face a choques de carga e na nitrificação, concluindo que os de enchimento estático são mais robustos que os móveis a alterações/mudanças. Também Suhr e Pedersen (2010) testaram dois reatores de biofilme em leito móvel e dois em leito estático, cada um com um tipo de suporte diferente, e os móveis obtiveram melhores taxas de remoção de azoto, mas quando sujeitos a alterações, os estáticos demonstraram mais flexibilidade.

Para o tratamento dos EV, a biomassa em filme fixo mostra ser uma melhor solução, face aos choques de carga e de poluentes tóxicos característicos deste efluente, já que na maioria das ocasiões conseguem recuperar a performance após ocorrência de choques. Efetivamente, por exemplo Sipma *et al.* (2010) mostram que as células imobilizadas podem degradar completamente 11 kg/m³.d de fenóis, ou seja, 8,5x mais que as suspensas. Com efeito, os microrganismos imobilizados encontram-se mais ativos em períodos de fome e revelam uma fase de latência ou *lag* mais curta após a introdução de um composto biodegradável. Isto atribui-se a uma melhor retenção da biomassa e maior densidade de células nos reatores de biomassa fixa, o que é particularmente importante para os organismos de crescimento lento que realizam a biodegradação de compostos xenobióticos. Uma densidade elevada da biomassa resulta numa razão F/M baixa nos reatores, ou seja, encontram-se longe de operar na máxima capacidade metabólica dos microrganismos presentes, sugerindo que pode ser mais fácil lidar com choques repentinos de carga orgânica do que quando se usa biomassa em suspensão. Além disso, uma elevada densidade da biomassa e baixas razões F/M resultam numa produção baixa de biomassa e em tempos de retenção de sólidos potencialmente elevados, o que é muito vantajoso para a formação de comunidades adequadas para a degradação dos xenobióticos.

2.4.3.1 Formação de biofilmes sobre suportes

O modo de crescimento mais comum dos microrganismos nos sistemas naturais é em biofilmes, que se formam naturalmente em qualquer superfície sólida em contacto com água não esterilizada, tendo grande importância em várias atividades humanas, desde as estações de tratamento de águas e efluentes, às aplicações médicas e farmacêuticas (Lawrence *et al.*, 2002 e Xavier *et al.*, 2003). Os biofilmes são definidos como comunidades de microrganismos imobilizados em conjunto com uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) de origem microbiana. Dependendo das espécies envolvidas, as microcolónias podem ser compostas apenas por 10 a 25% de microrganismos e 75 a 90% de matriz polimérica. (Schneider, 2010). Essa matriz de EPS protege os microrganismos presentes no biofilme de elevadas concentrações de poluentes tóxicos, promovendo a formação de uma barreira protetora, e permitindo a retenção de água e a adsorção de compostos orgânicos exógenos (Donlan, 2002).

Na formação e acumulação de biofilmes ocorrem vários processos de natureza física e biológica, como representado na figura 8. Primeiramente, há um transporte de células livres do meio líquido para uma superfície sólida e sua consequente fixação

(aderência inicial), sendo as superfícies de contacto irregulares, porosas ou providas de interstícios com potencial para o seu desenvolvimento. Seguidamente, as células fixas crescem e dividem-se à custa de nutrientes provenientes do líquido circundante, ocorrendo também a produção e excreção de EPS. De seguida, dá-se a fixação de células bacterianas planctónicas e outras partículas, contribuindo para a acumulação do biofilme. Os mecanismos de fixação e estabelecimento do biofilme dependem fortemente da comunidade microbiana, das atividades metabólicas e do tipo de superfície disponível para o desenvolvimento da colonização. Finalmente, há a libertação de material celular que pode ocorrer por predação, forças de corte, abrasão e despreendimento (Dezotti, 2008 e Silva, 2009).

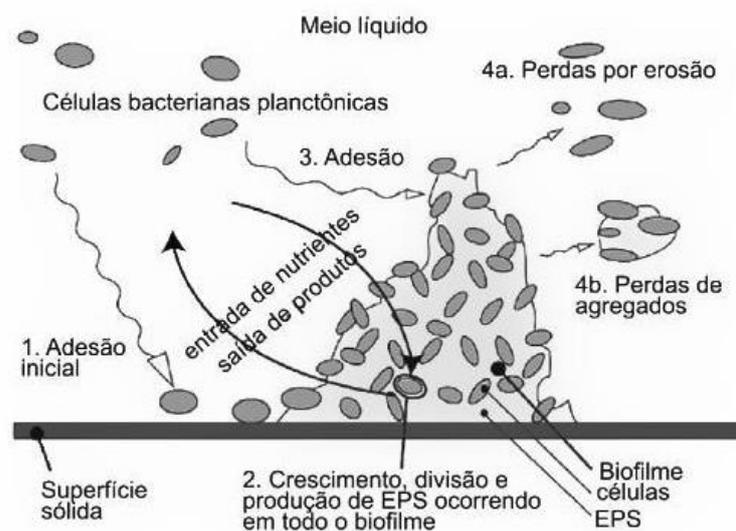


Figura 8 - Processos envolvidos na formação e crescimento dos biofilmes. Adaptado de Xavier *et al.*, 2003.

As baixas concentrações de oxigénio observadas no interior dos biofilmes originam microambientes propícios à proliferação de organismos anaeróbios, apesar da presença de oxigénio dissolvido no meio líquido (Xavier *et al.*, 2003). Por outro lado, a imobilização das bactérias nitrificantes previne que elas sejam arrastadas para fora do reator, problema que é comumente encontrado em sistemas com biomassa em suspensão (Schneider, 2010).

Um microrganismo, ao estar inserido num biofilme, usufrui de vantagens como maior resistência à desidratação (face à alta hidratação da matriz de EPS), resistência a predadores, capacidade de suportar variações nas propriedades do efluente (temperatura, pH, concentração de nutrientes, produtos metabólicos e substâncias

tóxicas) e resistência à radiação UV (Xavier *et al.*, 2003). Como desvantagens, ao contrário do que acontece em sistemas de biomassa em suspensão, onde o transporte de solutos do meio líquido para a célula é um processo relativamente rápido, nos biofilmes o fluxo de líquido é limitado devido aos seus ambientes densamente empacotados. A formação e acumulação do biofilme podem também ser afetadas pela disponibilidade e difusão de nutrientes, pelas forças de atração entre a superfície e os organismos, pela produção de EPS, pela adesão intercelular, pelo crescimento dos microrganismos, e pelas forças de corte (Dezotti, 2008; Cheng *et al.*, 2010).

O grande interesse no entendimento da formação de biofilmes, tanto no que se refere à sua utilização, como à sua distribuição, deve-se ao facto de que a biomassa, quando aderida, pode apresentar maior atividade, ou seja, maior velocidade de crescimento e de utilização do substrato quando comparada com a biomassa livre (Dezotti, 2008). No caso de uma distribuição mais uniforme da biomassa, os microrganismos, ao longo do biofilme, atingem taxas de crescimento mais elevadas, e apresentam adaptações fisiológicas que melhoram a resposta a choques de cargas (Sipma *et al.*, 2010).

González *et al.* (2009) concluíram, ainda, que o biofilme é mais resistente a cargas orgânicas e que a biomassa em suportes é particularmente útil quando há variações elevadas de cargas hidráulicas, e onde existem organismos de crescimento lento com capacidades metabólicas especiais e que precisam ser protegidos para não serem “lavados” do sistema.

Finalmente, a caracterização dos biofilmes pode ser feita por técnicas simples de visualização e gravimetria, como contagens, através de fotografias dos suportes e utilização de sistemas de análise de imagem, por remoção do biofilme e posterior pesagem, entre outros. Existem também técnicas mais complexas como a microscopia eletrónica confocal (CLSM), que é largamente utilizada para analisar e monitorizar a estrutura de biofilmes, pois permite um exame não invasivo de biofilmes vivos e no seu estado hidratado. É atualmente o método de eleição, pois permite efetuar seccionamento ótico dos biofilmes a diferentes profundidades e recolha de informação 3D da estrutura, como mostra a figura 9 (Lawrence *et al.*, 2002; Xavier *et al.*, 2003 e Gullicks *et al.*, 2011).

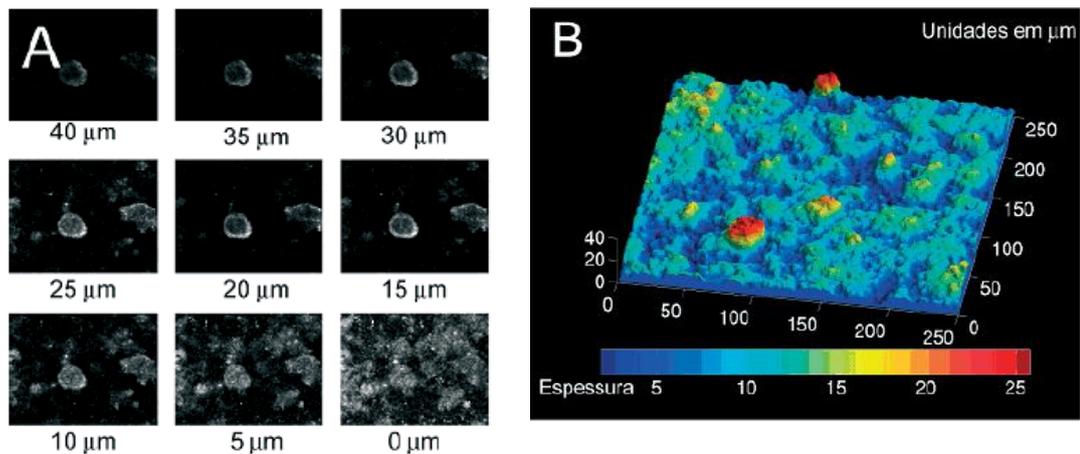


Figura 9 - Microscopia confocal para monitorização de biofilmes; a) secções óticas de biofilmes a cada 5 μm, b) reconstrução 3D da superfície do biofilme a partir da miscroscopia confocal. Adaptado de Xavier *et al.*, 2003.

2.4.3.2 Tipos, caraterísticas e utilização de suportes de biofilme

Para que ocorra um bom crescimento dos biofilmes em suportes, estes devem possuir algumas caraterísticas especiais, nomeadamente uma elevada área superficial por unidade de volume, uma grande porosidade para que ocorra circulação de ar e não colmatem facilmente e uma longa duração. Caso sejam de plástico, devem também ser resistentes aos UV (Metcalf & Eddy, 2003). Para além das caraterísticas referidas em cima, o custo dos suportes é também sempre um fator preponderante na sua escolha.

Até meados dos anos 60 os materiais mais utilizados como meio de enchimento de reatores biológicos eram o granito e a brita, que possuíam a grande vantagem de apresentarem baixos custos. A partir dos anos 60, começaram a utilizar-se suportes em plástico, que apresentavam a vantagem de requerer uma menor área para a estrutura do tanque, devido à sua capacidade de lidar com cargas mais elevadas, e poderem ser utilizados em tanques mais altos (Metcalf & Eddy, 2003).

As ofertas de suportes a que atualmente temos acesso são muitas, sendo estes de variadas formas, tamanhos e caraterísticas. Alguns exemplos de suportes presentes no mercado internacional são comercializados por empresas como a *HeadworksBio™*, a *Raschig EUA Inc.*, a *AnoxKaldnes™*, a *SeaGate Filters™*, a *RVT (Member of Kober Group)* e a *Wassercare*. Exemplos desses suportes e das suas caraterísticas encontram-se no Anexo II.

A *AnoxKaldnes*TM é uma das empresas pioneiras nesta área, cujo núcleo de negócios é o tratamento biológico de águas residuais com base na tecnologia MBBR. Esta empresa oferece cinco tipos diferentes de suportes de biofilme, como se pode ver na figura 10, sendo eles o K1, com 800 m²/m³, o K3, K5, BiofilmChipTM M e o F3, com 220 m²/m³.

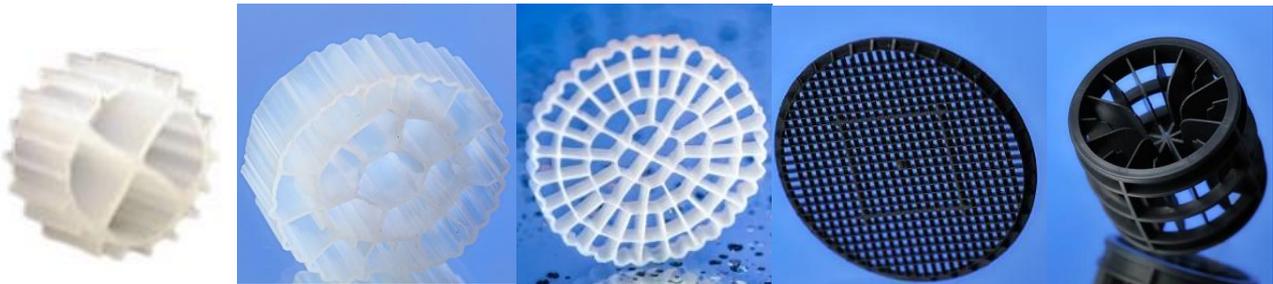


Figura 10 - Exemplos de suportes oferecidos pela *AnoxKaldnes*TM Pure MBBR, da esquerda para a direita, o K1, K3, K5, BiofilmchipTM e F3. Fonte: *AnoxKaldnes*TM.

A RVT (*Member of Kober Group*) oferece uma vasta gama de meios de enchimento para as mais variadas áreas de aplicação. Exemplos disso são o Bioflow 9 (BF 9) com uma área de superfície específica de 800 m²/m³, maioritariamente usado para a piscicultura, com cargas orgânicas mais baixas; o Bioflow 30 (BF 30), com área de superfície específica de 320 m²/m³, especialmente concebido para efluentes de indústrias como por exemplo da celulose e do papel, com cargas orgânicas aplicadas médias, e o Bioflow 40 (BF 40), com 305 m²/m³, para cargas mais elevadas, pois tem maior resistência à abrasão (figura 11).



Figura 11 - Suportes BF 9, BF 30 e BF 40, (da esquerda para a direita) da RVT (*Member of Kober Group*). Fonte: RVT (*Member of Kober Group*).

São vários os exemplos de utilização de suportes de biofilme usados no tratamento biológico de efluentes em estudos feitos recentemente. É o caso de Levstek

e Plazl (2009) que estudaram a influência do tipo de suporte na nitrificação de um MBBR alimentado com água residual sintética. Para isso utilizaram dois tipos de suportes, o K1 da *AnoxKaldnes*, e o PVA gel da *Kuraray Aqua*. Concluem que é difícil comparar a eficiência dos suportes, pois encontravam-se em diferentes percentagens de enchimento e em diferentes volumes do reator. Uma alternativa encontrada pelos autores foi comparar os suportes com base nas frações de enchimento recomendadas pelos fabricantes.

Chen *et al.* (2013) comprovaram que o tipo de suporte pode efetivamente afetar a produção e as características das EPS, sendo que, quanto mais espesso o biofilme for, mais EPS produz. A superfície rugosa e a energia de superfície dos suportes (importante propriedade de superfície que influencia a resistência à fixação dos organismos) são essenciais para a formação e desenvolvimento dos biofilmes.

Cheng *et al.* (2010), relativamente aos suportes utilizados, concluíram que os reatores de biofilme apresentam vantagens sobre os de biomassa suspensa, principalmente no que se refere à elevada densidade da biomassa e à estabilidade de operação, podendo os reatores de biofilme reter 5 a 10 vezes mais biomassa por unidade de volume que os de biomassa suspensa. Também verificaram que a atividade do biofilme não é proporcional à quantidade de biomassa nos suportes, mas aumenta com o aumento da espessura do biofilme, atingindo um nível ótimo, denominado de “espessura ativa”. Acima deste nível, a difusão começa a ser um factor limitante. O aumento da rugosidade da superfície do suporte melhora a acumulação do biofilme no mesmo.

Pfeiffer e Wills (2011) avaliaram três tipos de suportes diferentes num MBBR e concluíram que o arejamento é um fator muito importante, e que necessita de grande atenção, devido às taxas de difusão e forças de corte, sendo que a área de superfície “ativa” dos suportes é tipicamente mais baixa que a área de superfície específica, e o valor depende da área de superfície total, das características da água residual, do tipo de suporte e das condições de operação.

Ortigara *et al.* (2009) optaram por usar um tipo diferente de suportes, conchas de ostra, como meio de enchimento, de forma a transformarem um resíduo em matéria-prima.

A fim de projetar as condições de um futuro biofiltro em águas subterrâneas, Purswani *et al.* (2011) avaliaram o uso potencial de *Acinetobacter calcoaceticus* M10, *Rhodococcus ruber* E10 e *Gordonia amicalis* T3 para a remoção de MTBE, ETBE e TAME em consórcios ou como estirpes individuais. A formação de biofilme sobre um suporte, do tipo Bioflow 9, foi avaliada com microscopia eletrónica de varrimento e por hibridização fluorescente “*in situ*”. Os resultados indicaram que *A. calcoaceticus* M10 foi

o microrganismo mais eficiente em aderir ao suporte, seguido por *G. amicalis* T3. Já *R. ruber* E10 não foi bem sucedido.

Thanikal et al. (2007) operaram um reator de leito fixo anaeróbio, preenchido com suportes do tipo Bioflow 30, durante 6 meses, para o tratamento de vinhaça (efluente gerado após a destilação do vinho). O Bioflow 30, com uma densidade de 0,93 e uma área específica de 320 m²/m³, mostrou uma alta capacidade de retenção de biomassa, com 4-6 g de sólidos secos por suporte. Após seis meses de funcionamento manteve uma eficiência de remoção de CQO superior a 80%. A observação visual dos suportes sugeriu que, devido à sua configuração, o suporte reteve uma grande quantidade de sólidos que desempenharam um papel importante no desempenho global do reator.

Chai et al. (2014) estudaram o tratamento de efluentes vinícolas em dois reatores de biofilme de leito móvel anaeróbios a operar com dois tipos de suportes com características distintas, o Bioflow 9 e o Bioflow 30. Ambos os reatores foram operados durante 232 dias. Os resultados experimentais mostraram que o Bioflow 30 teve um desempenho melhor na adesão da biomassa, o que implica que o desempenho do MBBR anaeróbio, que era preenchido por estes suportes, foi incrementado por um aumento na área de superfície específica dos suportes utilizados.

2.4.3.3 Reator descontínuo sequencial de biofilme – (Sequencing Batch Biofilm Reactor – SBBR)

Os SBBR, *Sequencing Batch Biofilm Reactors*, ou reatores descontínuos sequenciais com biofilme, conciliam num único processo a tecnologia do reator SBR, já referida anteriormente, e do reator com biofilme. Esta combinação permite ao sistema possuir maior estabilidade, tendo em conta que há uma maior área superficial disponível para o crescimento bacteriano fixo, mantendo uma alta concentração de biomassa, o que favorece o desenvolvimento e a manutenção de microrganismos de crescimento lento (que de outro modo seriam arrastados para fora do sistema) e também promove uma distribuição homogénea da biomassa. Estas características permitem a coexistência de atividade aeróbia/anaeróbia no mesmo reator e conferem também uma robustez acrescida aos sistemas de remoção de azoto, uma vez que a nitrificação fica claramente beneficiada com a acumulação de biomassa autotrófica no reator (Vieira et al., 2006 e Dezotti, 2008).

O primeiro SBBR a ser desenvolvido foi desenhado para tratar lixiviados de aterro em Hamburgo, Alemanha. Tipicamente, um ciclo do SBBR consiste em 3 fases: enchimento, reação e descarga (figura 12). Não necessita, portanto, da fase de decantação, em contraste com o SBR.

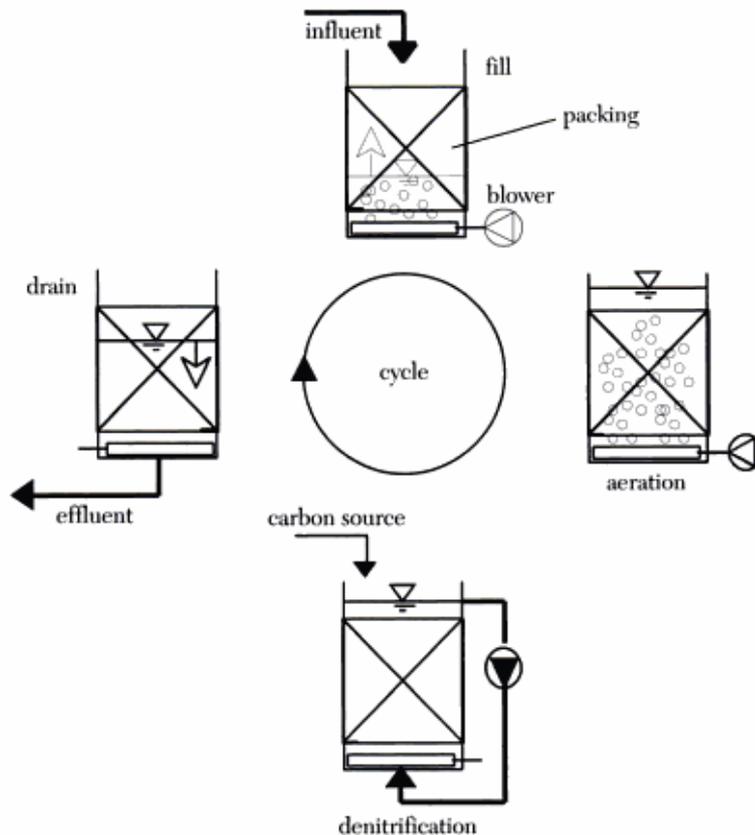


Figura 12 – Representação esquemática de um ciclo de operação de um reator SBBR (neste caso para desnitrificação). Fonte: Wilderer *et al.*, 2001.

Este tipo de reator mantém a sua performance com cargas orgânicas mais elevadas. Como a operação em modo descontínuo juntamente com o biofilme resulta numa distribuição mais uniforme da biomassa no reator, onde os organismos em toda a película aderida atingem taxas máximas de crescimento, são bem adequados para o tratamento de efluentes altamente variáveis, como é o caso dos efluentes vinícolas (Mohan *et al.*, 2007a).

O SBBR possui a vantagem de poder operar com um TRH curto e um pequeno volume de implementação, devido à grande acumulação de biomassa no biofilme. Este reator permite também uma relação de troca volumétrica de até 100%, quando num SBR esta é cerca de 70%, no máximo (Lo *et al.*, 2010). As desvantagens apontadas a

estes sistemas passam pelo custo adicional dos suportes de biofilme (comparado com as lamas ativadas) e a formação de espumas (Lofrano e Meric, 2015).

Apesar das vantagens acima referidas, e devido às diferenças na estrutura de biofilme causadas pela composição do efluente aplicado, o tipo de suporte do biofilme escolhido e as condições de operação predominantes, não pode ainda ser proposto um método geral de desenho destes reatores (Wilderer *et al.*, 2001).

Vários estudos têm sido realizados para avaliar a adesão bacteriana e a formação inicial de biofilme em suportes concebidos para operação em modo dinâmico. Os resultados destes estudos sugerem que as condições hidrodinâmicas estabelecidas nos SBBR, e a geometria dos suportes, desempenham um papel crucial na formação do biofilme (Matos *et al.*, 2011).

Relativamente à operação destes reatores, de forma a permitir uma lavagem efetiva dos suportes, a profundidade dos SBBR não deve exceder os 5 m, pelo menos quando o suporte escolhido possui alta densidade. A concentração de oxigénio também é um fator importante, sendo necessários no mínimo 2 mg/L para tratamentos biológicos destinados à remoção da matéria orgânica. Esta concentração pode ser aumentada até aos 7 mg/L, pois há uma maior necessidade de oxigénio dissolvido (em comparação com as lamas ativadas), devido às limitações de arejamento nas zonas mais fundas da camada de biofilme nos suportes (Wilderer *et al.*, 2001 e Metcalf & Eddy, 2003).

A razão de enchimento é um fator importante e existem várias percentagens de enchimento recomendadas, dependendo do tipo de suporte e de reator; no entanto, parece haver um consenso na gama 30-70%. Valores inferiores a 70% são aconselhados para que não haja problemas na mobilidade dos suportes no reator (Schneider, 2010).

Na figura 13 está representada esquematicamente a adesão da biomassa ao suporte num sistema SBBR que, devido à espessura do biofilme formado e à zona anóxica que se cria no biofilme durante a fase de arejamento, perto da superfície aderida, tem a possibilidade de alcançar a nitrificação e desnitrificação simultâneas, bem como a remoção de fósforo (Dong-Seog *et al.*, 2008 e Ding, *et al.*, 2011). No entanto, a operação do SBBR para a remoção de nutrientes é afetada significativamente, pois a espessura fina beneficia a nitrificação e a remoção de fósforo, mas o biofilme mais espesso aumenta a desnitrificação e reduz a remoção de fósforo (Rodgers *et al.*, 2004).

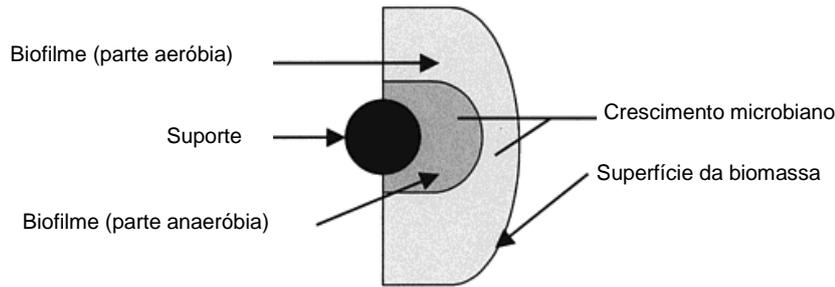


Figura 13 – Adesão da biomassa ao suporte num sistema SBBR. Fonte: Mace e Mata-Alvarez, 2002.

Existem vários estudos sobre a eficiência de remoção de nutrientes e de CQO nos SBBR. Por exemplo, Rodgers *et al.* (2004), operando um SBBR com uma carga orgânica volumétrica de $1,5 \text{ kg de CQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$, com um efluente doméstico sintético e com ciclos de 8h, relatam eficiências de remoção de CQO e de sólidos em suspensão de 95% e 93%, respetivamente. Resultados semelhantes foram descritos por Di Iaconi *et al.* (2002), que usaram um SBBR para tratar efluentes de curtumes com cargas orgânicas entre $2,1$ e $3 \text{ kg de CQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$, utilizando um SBBR à escala laboratorial, com uma área superficial específica de $450 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$, operado a uma temperatura de 30°C . Obtiveram eficiências de remoção de CQO e $\text{NH}_4\text{-N}$ de 93% e 99%, respetivamente. Por outro lado, Prendergast *et al.* (2005) trabalharam com um efluente doméstico e apresentaram uma remoção média de CQO no SBBR de 94%, com uma concentração média de CQO no efluente de $65 \pm 14 \text{ mgL}^{-1}$, apresentando também uma boa remoção de fósforo.

No Anexo III encontram-se vários estudos utilizando reatores do tipo SBBR em diferentes efluentes, incluindo os EV.

2.5 Integração de processos – Químico e Biológico

Um contínuo desenvolvimento de alternativas de tratamento para os efluentes é necessário para maximizar a eficiência e a flexibilidade do processo de tratamento, para cumprir os requisitos da sua descarga e para reduzir a dimensão das instalações e os custos operacionais e de investimento do processo.

Tendo em conta as dificuldades encontradas para tratar os efluentes vinícolas pelos meios convencionais de lamas ativadas, devido à sua sazonalidade, carga orgânica elevada e ao seu elevado conteúdo de polifenóis, especialmente durante a vindima, uma série de processos foram recentemente testados como alternativas ao

tratamento biológico, ou como processos integrados com esse tratamento. Nesse sentido, vários processos físico-químicos têm sido estudados para melhorar a biodegradabilidade deste efluente antes da aplicação de um tratamento biológico (Lofrano e Meric, 2015).

Guieysse e Norvill (2014) referem que a integração de processos requer uma otimização dos métodos de tratamento para aplicação à escala real, sendo sensível aos *inputs* usados (propriedades da água residual, limites de descarga, etc.). Dizem ainda que a utilização de Processos de Oxidação Avançados (AOP's) quando usados independentemente, demonstram ser processos onerosos, ao contrário da integração de processos, que reduz o consumo de energia e de reagentes, e os impactes indiretos inerentes aos tratamentos químicos. Os autores tentam estabelecer quando e porque deve ser instalada uma integração de processos químico-biológicos, através da avaliação da sua viabilidade em relação à variabilidade e incerteza dos parâmetros de entrada. Afirmam que o tratamento sequencial químico-biológico pode tornar-se competitivo se o tratamento químico melhorar a cinética da biodegradação do efluente, através da conversão dos poluentes recalcitrantes em produtos biodegradáveis. As desvantagens dos processos integrados sequenciais prendem-se com a complexidade no desenvolvimento e otimização de tais processos, que exigem avaliações de toxicidade e biodegradabilidade frequentes, que se tornam necessárias para que não haja sobre nem sub dosagens para o tratamento biológico.

Oller *et al.* (2011) fazem uma revisão aos processos integrados de oxidação avançada com processos biológicos em vários tipos de efluentes, incluindo os vinícolas. Como os AOP's que conseguem a completa mineralização do efluente são muito dispendiosos, a sua combinação com o tratamento biológico é amplamente divulgada para reduzir os custos operacionais. O principal objetivo da oxidação química como pré tratamento é oxidar parcialmente a fração química persistente, para produzir intermediários biodegradáveis na reação. A percentagem de mineralização deve ser mínima durante o pré tratamento de forma a evitar gastos desnecessários em químicos e energia, baixando os custos de operação.

Lucas *et al.* (2009) estudaram também a integração de processos biológico (lagoa de arejamento prolongado) e químico (processo de Fenton homogéneo) para o tratamento de efluentes vinícolas. Os autores defendem ser preferível a aplicação de um processo biológico como primeiro passo, seguido da oxidação química, justificando que a maior fração do efluente inicial é biodegradável. Consideram o tratamento químico como um polimento final com custos relativamente baixos de investimento e operação.

Já Mosteo *et al.* (2008) utilizaram foto-fenton como tratamento preliminar, antes do biológico por lamas ativadas, no tratamento de efluentes vinícolas (efluente real).

Obtiveram uma eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) de 90% e não apresentaram problemas de *bulking*, como é usual acontecer quando este método (lamas ativadas) é utilizado individualmente. O tratamento biológico não funcionou satisfatoriamente de forma individual devido à variabilidade sazonal e de composição dos efluentes vinícolas. Também a elevada concentração de matéria orgânica é um problema, pois quando um tanque biológico é alimentado diretamente com cargas de $CQO > 1500 \text{ mg O}_2/\text{L}$, a proliferação de bactérias filamentosas aparece em poucas horas, produzindo espumas e fenômenos de *bulking*, o que interfere com a eficiência do tratamento. Uma alternativa possível a este problema é o pré tratamento com AOP's, de forma a degradar parte da matéria orgânica e diminuir a concentração de compostos inibidores nos processos aeróbios biológicos, como os polifenóis. A combinação Fenton + Lamas ativadas obteve uma eficácia de 96% na remoção de CQO.

Souza *et al.* (2013) estudaram o efeito de diferentes AOP's, juntamente com um reator de biomassa imobilizada em anéis de propileno colonizados por lamas ativadas numa ETAR municipal, no tratamento de efluente vinícola, tendo sido o foto-fenton solar o que apresentou maior eficiência. Concluíram que a etapa de pré oxidação aumenta a biodegradabilidade do efluente vinícola, aumentando a taxa de degradação microbiana, o que conseqüentemente diminui as exigências de arejamento e o tempo de retenção no tanque de arejamento.

Gonzalez *et al.* (2009) estudaram a performance de um reator SBBR com um efluente sintético pré tratado com foto-fenton contendo o antibiótico *sulfamethoxazole* (baixa biodegradabilidade). Devido à introdução do pré tratamento químico conseguiram passar de um TRH de 60 dias para 8h e obtiveram uma eficiência de remoção de carbono de 75,7%.

Chen *et al.* (2007) trataram uma água residual contendo pesticidas, com elevada CQO e baixa biodegradabilidade, através da integração de processos Fenton + MBBR. Utilizaram primeiramente o tratamento químico para aumentar a biodegradabilidade e posteriormente o biológico. O MBBR trabalhou com um TRH de 24h e obteve uma eficiência superior a 85% na remoção da CQO. Concluíram que outros processos de oxidação gastam muita energia com aparelhos como ozonizadores, lâmpadas UV, ultrassons e calor, resultando num aumento no custo do tratamento. Daí as vantagens de usar o processo de Fenton homogêneo, cujos produtos químicos usados, Fe^{2+} e H_2O_2 , são baratos e não tóxicos. O rácio ótimo encontrado por estes autores foi de 2,425 para a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, com 40 mmol/L para o Fe^{2+} e 97 mmol/L para o H_2O_2 .

Di laconi *et al.* (2002) utilizaram também um processo combinado químico e biológico (ozono+SBBR) para tratar águas residuais de curtumes durante 6 meses de operação, necessitando de 40 dias de arranque (*start up*). Já Zhang *et al.* (2013)

estudaram o tratamento de lixiviados de aterro usando o método integrado de SBBR e electro-fenton. Para isso utilizaram como suportes rochas vulcânicas com uma porosidade de 80%.

Elmolla e Chaudhuri (2011) utilizaram uma integração de processos, foto-fenton + SBR para tratar efluente contendo antibióticos (amoxicilina e cloxacilina). A razão ótima entre $H_2O_2:CQO$ e $H_2O_2:Fe^{2+}$ foi de 2,5 e 20 respetivamente. O tratamento foi dividido em 2 fases, o foto-fenton como fase I e o SBBR como fase II. Os autores concluíram que é necessário avaliar a biodegradabilidade e a toxicidade durante o processo de oxidação para determinar um tempo de pré tratamento ótimo que garanta o sucesso do processo combinado.

Durán-Moreno *et al.* (2010) avaliaram a eficiência de três processos de oxidação química (processo de Fenton homogéneo, ozonização e ozonização + peróxido de hidrogénio) de forma a aumentar a biodegradabilidade, para serem usados como pré tratamento, antes de um tratamento biológico. Utilizaram um efluente com dietalmina, do processo de “adoçamento” do gás proveniente de uma refinaria de petróleo. A maior taxa de degradação foi obtida no processo de Fenton (70%) a pH 2,8 e Fe^{2+} e H_2O_2 com doses de 1000 e 10000 mg/L, respetivamente.

Valderrama *et al.* (2009) estudaram a integração dos processos de oxidação avançada com processo de Fenton homogéneo e tratamento biológico em SBR, em efluentes provenientes de solos contaminados com creosoto, óleo utilizado como conservante para madeira que contém fenóis, cresóis e outros compostos orgânicos. Concluíram que o uso de reagentes em doses moderadas, além de minimizar os custos e os impactes causados no ambiente, também favorecem o tratamento destes efluentes por este tipo de processos.

Também Pintor *et al.* (2010) utilizaram a água de lavagem das rolhas, com elevado teor em H_2O_2 , no tratamento do efluente da cozedura da cortiça por foto-fenton solar. O efluente continha elevada carga orgânica não biodegradável e elevada concentração em polifenóis, pelo que afirmam ser necessário encontrar o ponto ótimo de biodegradabilidade do processo antes de seguir para o tratamento biológico.

Da análise dos estudos referidos anteriormente por diversos autores, pode verificar-se que são várias as vantagens na utilização de processos integrados (químicos e biológicos). No entanto, é também visível a falta de estudos, metodologias e de adaptação à escala real destes processos.

No que diz respeito à parte do tratamento químico, não existe ainda concordância relativamente a qual é o melhor tipo a usar. Apesar disso, o processo de Fenton homogéneo reúne inúmeras vantagens devido à sua facilidade de

manuseamento e aos produtos químicos usados (Fe^{2+} e H_2O_2), que não apresentam perigos para o ambiente e são de baixo custo. Ao utilizar o processo de Fenton homogéneo como pré tratamento, parte da matéria orgânica é degradada, e a concentração de compostos inibidores nos processos aeróbios biológicos, como os polifenóis, é diminuída, favorecendo o posterior tratamento biológico do efluente.

Em relação aos efluentes vinícolas, apesar de alguns estudos já referirem o tratamento por processos combinados químicos e biológicos como uma solução bastante competitiva face às usuais, ainda há uma necessidade grande de conceber novos estudos e novas metodologias de forma a otimizar estes processos e transportá-los para a escala real.

Capítulo 3 - Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e as metodologias utilizadas para a elaboração de todos os procedimentos e análises efetuadas no seguimento deste trabalho. Deste modo pode dividir-se o capítulo em 3 etapas principais: a imobilização da biomassa aos suportes inertes, a preparação e otimização de um pré tratamento oxidativo químico e a montagem e monitorização de dois reatores biológicos do tipo SBBR para tratamento de efluente vinícola real.

3.1 Local de trabalho

Todos os ensaios e as análises laboratoriais decorreram no laboratório da empresa Adventech, Lda – Advanced Environmental Technologies, Lda., situada em S. João da Madeira. Os efluentes e as lamas utilizadas ao longo do trabalho foram originários de uma ETAR vinícola da região do Douro, local onde também foram colonizados alguns dos suportes que serviriam para este trabalho, e que de aqui em diante de denominará apenas por ETAR.

3.2 Imobilização da biomassa aos suportes inertes

Para a imobilização da biomassa foram utilizados dois tipos de suportes de biofilme ou meios de enchimento, provenientes da RVT – *Process Equipment GmbH*, o Bioflow 9 e o Bioflow 40 (BF9 e BF40). Estes suportes possuem características diferentes conforme mostra a tabela 6, em termos de área de superfície específica, densidade, dimensão e coloração. O BF9, apesar de ter menores dimensões, tem uma área de superfície específica de $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$, muito superior ao suporte BF40, com $305 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e de maiores dimensões. Ambos possuem um valor de densidade semelhante e são feitos do mesmo material, polietileno, variando apenas na coloração: o BF9 exhibe a cor branca, enquanto o BF40, a preta. A escolha destes suportes foi feita tendo em conta o material já existente no laboratório e de forma a ter duas opções com características diferentes para posterior comparação.

Tabela 6 – Características dos suportes utilizados, BF9 e BF40. Fonte: RVT, *Process Equipment GMBH*.
*PE – Polietileno

Suportes	Área de superfície específica (m ² /m ³)	Densidade (Kg/m ³)	Bulk density (Kg/m ³)	Dimensões (dxh em mm)	Material
BF 9	800	0,92	145	9x7	PE virgem
BF 40	305	0,95	91	40/45x35	PE preto

Os suportes BF9 e BF40 (figura 14) foram colonizados em dois locais diferentes, no laboratório (escala laboratorial) e num SBR da ETAR (escala real). Os objetivos da colocação dos suportes nos dois locais diferentes foram: verificar em qual dos ambientes a imobilização da biomassa ocorreria mais rapidamente, compreender as condições mais favoráveis para a sua imobilização e averiguar se essas condições levariam a resultados semelhantes.



Figura 14 – Fotografias dos suportes BF9, à esquerda, e BF40, à direita.

O procedimento adotado foi o referido por Zielińska e Wojnowska-Baryła, 2004, e consistiu em mergulhar os suportes em licor misto (lamas) durante cerca de 5 meses para que os microrganismos aderissem ao material de enchimento.

3.2.1 Colonização dos suportes em ETAR

De modo semelhante ao efetuado em Borges *et al.* (2008), onde vários tipos de suportes são colocados num sistema de aquacultura com o objetivo de estudar a eficiência de remoção de azoto, os dois tipos de suportes foram colocados na ETAR no dia 5 de Novembro de 2014, permanecendo no mesmo local até ao dia 13 de Abril do ano seguinte. O reator onde foram colocados era do tipo SBR, comunicava com outro reator do mesmo tipo e possuía recirculação de lamas. As características específicas deste reator encontram-se na tabela 7. Durante os cerca de 5 meses foram recolhidas

várias amostras de suportes para observação e pesagem em laboratório, de forma a acompanhar a adesão da biomassa, seguindo os protocolos adaptados de Lazarova e Manem (1995).

Tabela 7 – Características do reator SBR no dia da colocação dos suportes para colonização (5 Novembro 2014).

Parâmetros	Valores
Volume (m ³)	250
Volume útil (%)	65
CQO (mgO ₂ /L)	210
TRH (dias)	20
Ciclos arejamento	30 min <i>on</i> e 30 min <i>off</i>
MLSS (mg/L)	25665
MLVSSV (mg/L)	19805
Matéria Orgânica no licor misto (%)	77,2
pH	7,66
T (°C)	20
OD (mg/L)	6,73
V ₃₀ (mL/L)	500

Os suportes BF9 e BF40 foram colocados em sacos de poliéster em rede, com malha de 3,2 mm (média de 10 orifícios) para facilitar o seu manuseamento e não se espalhem no reator (figura 15). O peso seco dos suportes dentro dos sacos foi de aproximadamente 300g para os BF9 e 250g para os BF40, correspondendo a cerca de 1400 suportes do tipo BF9 e 40 do tipo BF40.

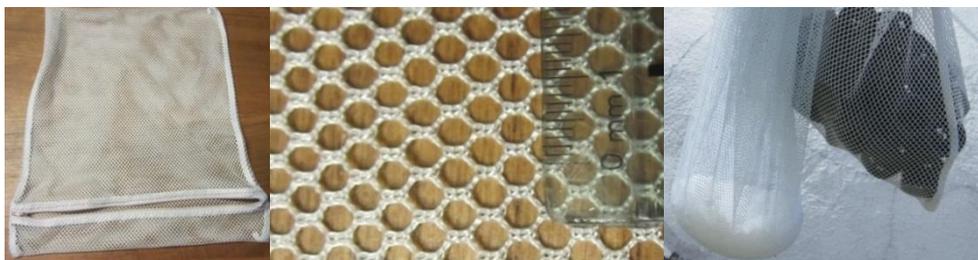


Figura 15 – Sacos de rede onde foram colocados os suportes para colocação no reator SBR.

O esquema do reator SBR onde os suportes se localizaram durante os cerca de 5 meses, bem como as fotografias da sua colocação, encontram-se na figura 16. Os sacos foram amarrados a uma corda e colocados em contacto com as lamelas.

Devido à sua baixa densidade os suportes flutuam, pelo que se mantiveram à superfície do reator durante todo o tempo de permanência no reator.

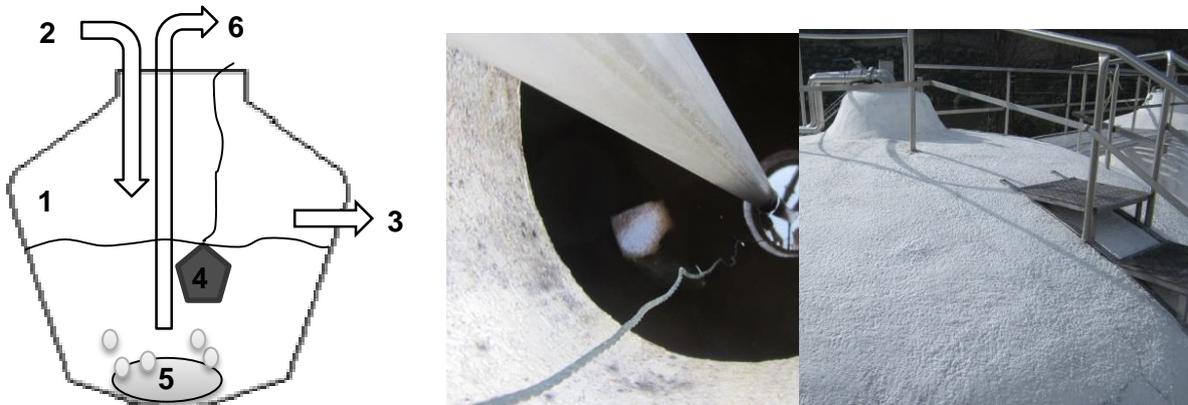


Figura 16 – Esquema do reator SBR vinícola onde os suportes foram colocados a colonizar. Legenda: 1 – Reator do tipo SBR; 2 – Entrada do efluente; 3 – Saída do efluente; 4 – Suportes para colonização dentro dos sacos; 5 – Arejamento; 6 – Saída de lamas para recirculação. À direita - fotografias do reator do tipo SBR onde foram colocados os suportes.

3.2.2 Colonização dos suportes em laboratório

No laboratório, o mesmo tipo de suportes foi colonizado usando lamas provenientes da ETAR. Os suportes foram colocados em 2 goblés de 2 L de volume, com arejamento, como mostra a figura 17. Colocou-se 1L de lamas biológicas com 300 suportes do tipo BF9 (reator A) e 1,25L de lamas biológicas com 10 suportes do tipo BF40 (reator B). O volume de lamas do goblé onde foram inseridos os suportes BF40 foi maior devido às maiores dimensões desses suportes, que necessitariam de ficar submersos para uma maior eficiência na colonização.

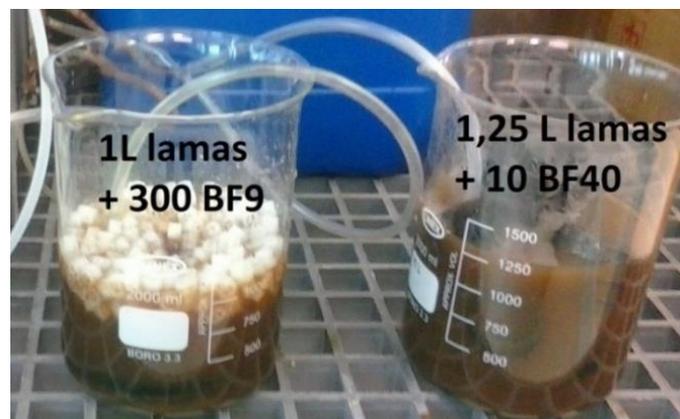


Figura 17 – Montagem dos reatores para colonização dos suportes no laboratório.

Nos goblés foi inserido ar através de um difusor (*Sera Precision Air 550r Plus*), permitindo atingir uma concentração de O₂ sempre superior a 4 mg/L. Na tabela 8 encontram-se valores para alguns parâmetros analisados nos reatores aquando do seu arranque (pH, OD e T). Estes parâmetros foram monitorizados 3 vezes por semana, durante todo o tempo de estudo (cerca de 5 meses), tendo sido medidos com os aparelhos da *Hanna Instruments 4421* e *4522* respetivamente.

Tabela 8 – Condições ambientais observadas no arranque dos reatores laboratoriais.

Parâmetros	A	B
pH	7,99	8,00
OD (mg O ₂ /L)	5,57	5,59
T (°C)	18,3	18,0

Semanalmente, foi adicionado carbono, na forma de uma solução de metanol a 1 mL/L e 0,2 mL/L de uma solução de micronutrientes (MgSO₄.7H₂O, CaCl₂ e FeCl₃.6H₂O - *industrial grade*) de forma a assegurar o crescimento e a reprodução dos microrganismos presentes e proporcionar a sua adesão aos suportes. Foi feita semanalmente ainda uma observação microscópica ao licor misto, com o objetivo de acompanhar a evolução da microfauna presente nos goblés. Como referido para os suportes colonizados na ETAR, também aqui foram sendo retirados alguns suportes para observação e pesagem, de forma a avaliar a evolução da biomassa aderida.

O protocolo seguido para a avaliação gravimétrica da adesão do biofilme, consistiu na recolha de alguns suportes (ETAR e laboratório), que eram pesados (balança *Sartorius M-Power*) após terem escorrido cerca de 10 min, levados à estufa (*Binder E28*) a 105°C por 30 min, e pesados novamente; a partir desta diferença poderia saber-se o peso fresco e o peso seco dos suportes com biofilme. Posteriormente, eram sonicados durante 10 min no sonicador *J.P. Selecta*, S.A. a 50-60 Hz, 1200W) e mais 30 min na estufa a 105°C, para que a biomassa se desprendesse, sendo que a diferença de peso dos suportes daria o peso do biofilme formado no suporte, protocolo adaptado de Alves *et al.*, 1994 e Ganesh *et al.*, 2010.

3.2.3 Avaliação das características funcionais da biomassa aderida

De forma a avaliar as características funcionais da biomassa aderida aos suportes foi realizado um ensaio que teve a duração de 7 dias, onde foram colocados os suportes BF9 e BF40 já colonizados, provenientes dos dois locais distintos, para avaliar a eficiência de remoção da CQO de forma a perceber em qual dos dois ambientes e em qual dos dois suportes, se obteria a maior eficiência de remoção, para prosseguimento do trabalho. Para isso, procedeu-se à montagem laboratorial esquematizada na figura 18.

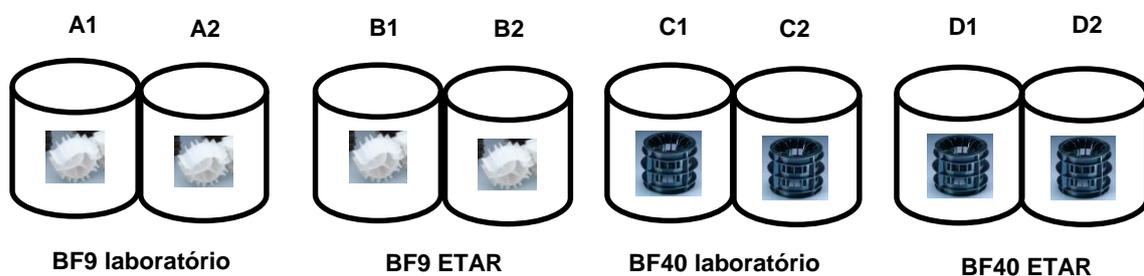


Figura 18 – Esquema da montagem laboratorial (com duplicados) para avaliação das características funcionais da biomassa aderida, utilizando um volume de efluente bruto de 500 ml. Em cada ensaio foram usados 125 suportes BF9 e 2 BF40.

Os ensaios foram realizados em duplicado, à temperatura ambiente, com arejamento contínuo e com efluente bruto recolhido na ETAR onde alguns dos suportes foram colonizados. O efluente bruto (EB) tinha um teor de CQO de 1987mgO₂/L. Todos os ensaios foram realizados com o volume de EB de 0,5L (com exceção de um ensaio com BF40 colonizado em laboratório, em que, devido ao número mínimo de suportes disponíveis, foi utilizado apenas um suporte neste replicado, com metade do EB, ou seja, 0,250L). Para o suporte do tipo BF9 foram usados 125 suportes provenientes da colonização em laboratório (A da figura 18), e 125 suportes do mesmo tipo provenientes da ETAR real (B da mesma figura). Para o suporte do tipo BF40 foram usados 2 suportes colonizados no laboratório (C, figura 18) e 2 suportes provenientes da ETAR (D, figura 18). Após 7 dias nessas condições foram retiradas amostras a todos os ensaios e medida a CQO.

Para além disso, foram também efetuadas pesagens aos suportes no final do ensaio para quantificação da biomassa aderida, através do seu despreendimento por ultrassons e análise dos ST e SVT de acordo com Tyagi *et al.*, 2014 e Lin *et al.*, 2012.

3.3 Pré tratamento químico

Métodos distintos de tratamento químico, coagulação e floculação (físico-químico) e processo de Fenton homogéneo (oxidação química), foram testados de forma a perceber qual seria a metodologia mais apropriada para servir de pré-tratamento ao tratamento biológico. O critério de escolha baseou-se principalmente na otimização do parâmetro biodegradabilidade (CBO_5/CQO), pois, como o objetivo era a posterior alimentação a um reator biológico, o aumento da biodegradabilidade do efluente seria um dos fatores mais importantes a ter em consideração nesta fase.

3.3.1 Ensaio de coagulação e floculação

Para os ensaios de coagulação e floculação recolheram-se amostras de efluente real da ETAR na semana anterior à elaboração dos ensaios. O efluente apresentava uma CQO de 2171 mgO_2/L e uma CBO_5 de 422,63 mgO_2/L (biodegradabilidade aparente = 0,26). Foram realizados 6 ensaios em *jar-test* como se mostra no esquema da figura 19. Nestes ensaios, para otimização das condições operatórias, variou-se o pH inicial entre 3 e 8, de forma a concluir qual o melhor valor a usar, tendo em conta que cada coagulante apresenta uma gama apropriada de pH, independentemente das características do efluente. A escolha do melhor ensaio foi feita de acordo com a eficiência de remoção da CQO e aumento da biodegradabilidade obtidas.

Estes ensaios foram realizados em equipamento *Jar-test* (*Velp Scientifica FC6S*) efetuando-se as seguintes fases (de acordo com os protocolos seguidos pela empresa Adventech, Lda): a) adicionou-se aos goblés 250 mL de amostra a tratar, corrigindo o pH em cada goblé para 3,4,5,6,7 e 8 com os reagentes H_2SO_4 , 30% p/v, gama industrial (*w/w industrial grade*) e NaOH (a 50% p/v, gama industrial); b) introduziu-se 1 mL/L de coagulante (valor utilizado geralmente neste efluente pela Adventech, Lda.), sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, gama industrial) e deixou-se 15 min a 120 rpm, seguidos de 15 min a 60 rpm; c) adicionou-se NaOH até $pH \approx 10$ para promover a precipitação sob a forma de óxidos e hidróxidos ferrosos; d) adicionou-se 0,2 mL de floculante catiónico de elevado peso molecular, com referência F C58, e manteve-se a agitação novamente por 2 minutos, diminuindo posteriormente para 30 rpm durante 5 minutos, de forma a aumentar o tamanho dos flocos; e) cessou-se a agitação mecânica, ficando a suspensão em repouso, proporcionando a decantação dos flocos formados; f) após cerca de 30 minutos, retiraram-se as amostras de 150 mL do sobrenadante obtido para análise da CQO, CBO_5 e dos SST.

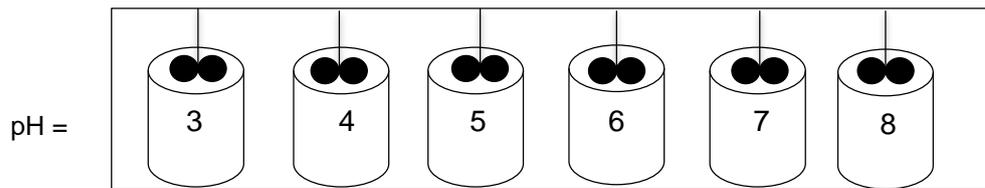


Figura 19 – Esquema laboratorial de montagem para os ensaios de coagulação e floculação com diferentes pH.

3.3.2 Otimização da oxidação por processo de Fenton homogéneo

Para a realização dos ensaios pelo processo de Fenton homogéneo foi utilizado efluente real proveniente do mesmo local referido anteriormente, recolhido em Janeiro de 2015. Este efluente encontrava-se armazenado numa instalação piloto no local e era resultante da atividade da adega no período das vindimas, estando acondicionado em tanque fechado mas mantido à temperatura ambiente e cujas características se encontram na tabela 9. Como os ensaios foram realizados por diversas vezes ao longo de 3 meses e, apesar de, após chegada ao laboratório, ter sido mantido a aproximadamente 15°C em recipiente apropriado e na ausência de luz, o efluente sofreu pequenas alterações ao longo do tempo, conforme se mostra na mesma tabela.

Este pré-tratamento químico foi testado devido aos valores baixos de biodegradabilidade no efluente bruto (0,26). Estes ensaios serviram para otimizar o processo de acordo com o efluente bruto usado, escolhendo as melhores condições operacionais, nomeadamente a melhor razão mássica $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2]$ e a melhor concentração de ferro a utilizar. Uma vez mais, a escolha destes parâmetros baseou-se essencialmente nos resultados de biodegradabilidade obtidos, devido ao seguimento posterior do efluente para reatores biológicos, que possuem melhores eficiências na remoção da matéria orgânica quando alimentados com efluentes que apresentem valores de biodegradabilidade mais elevados.

Tabela 9 – Caracterização do efluente vinícola bruto utilizado em várias fases do trabalho (análises efetuadas em três períodos distintos (Janeiro, Fevereiro e Março)).

Parâmetros	22-jan	10-fev	06-mar
CQO total (mgO₂/L)	2171	1987	1713
CBO₅ total (mgO₂/L)	554	-	430,07
Biodegradabilidade	0,26	-	0,25
Azoto Total (mg N/L)	3,5	-	-
Fósforo Total (mg P/L)	9,4	-	-
ST (mg/L)	1065	-	-
SST (mg/L)	80	-	-
pH (escala de Sorensen)	5,32	5,54	5,12
Temperatura (°C)	16,6	16,1	17,3

3.3.2.1 Otimização da razão [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂]

Para determinar a melhor razão mássica [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂] a utilizar, foram realizados 5 ensaios do tipo *jar-test*, com um volume de amostra de 500 mL, a temperatura constante de 16°C e na ausência de luz. O pH do efluente foi ajustado inicialmente para um valor próximo de 4 com H₂SO₄ (30% p/v, gama industrial). Usou-se este valor pois durante a reação oxidativa o pH tem tendência a descer e não deve ultrapassar o valor 2,6, pois o ferro deixa de funcionar como catalisador e passa a ser inibidor, reagindo muito mais lentamente com o peróxido de hidrogénio, e diminuindo a eficiência da oxidação (Gogate e Pandit, 2004).

A agitação foi mantida a 120 rpm e primeiro foi adicionado o sulfato de ferro (FeSO₄.7H₂O, gama industrial). A quantidade de ferro adicionada foi fixada inicialmente em 1g/L de FeSO₄.7H₂O, sendo posteriormente otimizada. Após poucos minutos, o peróxido de hidrogénio (49,5% p/v, gama industrial) também foi adicionado segundo as razões mássicas (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂) [1:1]; [1:2]; [1:4]; [1:10] e [1:20] (figura 20). O pH foi monitorizado em todas as etapas. Após essa fase de maior cinética reacional devido à abundância de Fe(II) disponível, com duração de cerca de 5 min, os ensaios tiveram a duração de 4h (fase de reação), sendo medido o pH de amostras recolhidas aos 15, 30, 60, 120 e 240 min.

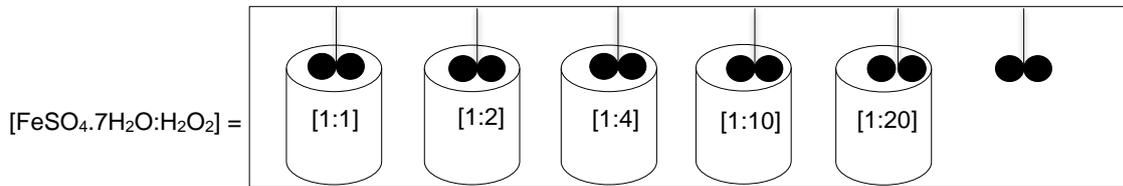


Figura 20 – Esquema de montagem dos ensaios em *jar test* com diferentes razões mássicas $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Passadas as 4h de reação foi adicionado NaOH (a 50% p/v gama industrial) até se obter $\text{pH} \approx 10.5-11$. Devido à existência de ferro dissolvido, a elevação do pH provoca a precipitação do ferro sob a forma de óxidos e de hidróxidos de ferro, formando-se lamas, assim como também faculta a decomposição de H_2O_2 residual em O_2 e H_2 . Finalmente, foi adicionado o floculante FC58 no final do processo, para ajudar na aglomeração do precipitado, de forma a facilitar a formação dos flocos e aumentar a sua sedimentabilidade. A determinação da CQO e a CBO_5 foram medidas nas amostras do sobrenadante.

3.3.2.2 Otimização da quantidade de ferro

Após seleção da melhor razão mássica $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ ([1:4]), procedeu-se à otimização da quantidade de ferro a utilizar na reação. Para isso foram testadas 4 concentrações de ferro diferentes: 0,5; 1; 2 e 3 g/L, (figura 21), mantendo-se a razão [1:4] que foi a escolhida anteriormente.

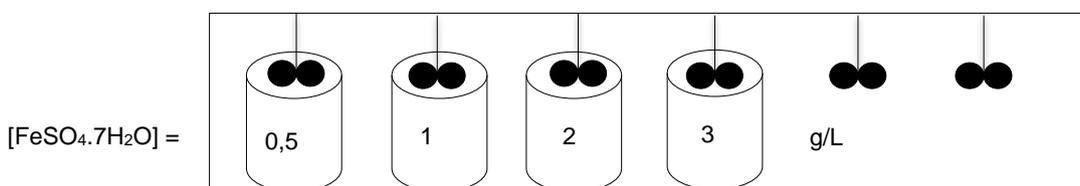


Figura 21 - Esquema de montagem dos ensaios em *jar test* com diferentes concentrações de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e, conseqüentemente, de H_2O_2 , de acordo com a razão mássica escolhida de [1:4].

Os ensaios foram realizados nas mesmas condições dos anteriores, diferindo apenas nas concentrações de reagentes adicionadas. O registo do pH foi novamente realizado em amostras retiradas nos intervalos de tempo de 15, 30, 60 e 240 min. Mais uma vez, após a conclusão dos ensaios, foi adicionado NaOH até $\text{pH} \approx 10.5 - 11$ e a CQO e a CBO_5 foram medidas no sobrenadante das amostras finais.

3.3.2.3 Análise do efeito de interferentes no processo de Fenton homogéneo

Após a realização dos ensaios de otimização do processo de Fenton homogéneo testou-se a influência dos carbonatos neste processo, de forma a perceber se haveria alguma influência na eficiência de remoção da CQO. Para isso adicionou-se 1000 ppm de NaHCO_3 (Chem-Lab NV, 99,5%) a um ensaio, realizado em duplicado, onde foram mantidas as condições ótimas referidas anteriormente.

3.4 Tratamento biológico em SBBR

A última fase do trabalho consistiu na montagem e operação de dois reatores do tipo SBBR à escala laboratorial, com a duração de cerca de 4 meses. Após aclimação dos reatores, um deles foi alimentado com Efluente Bruto (EB) real sem pré tratamento (SBBR A) e o outro com efluente pré tratado quimicamente pelo processo de Fenton homogéneo, após a otimização referida no capítulo anterior (SBBR B).

3.4.1 Montagem experimental dos reatores

Os dois reatores do tipo SBBR feitos em aço inoxidável, com 30 cm de altura e 16,5 cm de diâmetro (figura 22), possuíam um volume total de 6L, quatro saídas, duas na base e duas no topo, e neles foram colocados 20 suportes do tipo BF40 (figuras 22b e c)), representando uma fração de enchimento de cerca de 25%. Os suportes usados nesta etapa já se encontravam colonizados, sendo provenientes da fase de imobilização da biomassa na ETAR.



Figuras 22 - a) – Reatores do tipo SBBR usados, preenchidos com suportes BF40 b) e vista de cima c).

Primeiramente, foram aplicados 3L de efluente bruto real proveniente de uma ETAR vinícola situada no Douro, a mesma já referida em capítulos anteriores, recolhido no início dos ensaios e mantido nas mesmas condições referidas anteriormente (Subcapítulo 3.3.2, página 49). As características do efluente bruto com que os reatores foram inicialmente enchidos encontram-se na tabela 10. Esse efluente foi diluído para diminuir a sua carga orgânica devido à elevada CQO presente. Foi necessário proceder à correção do pH para valores próximos de 8, assim como foi ainda necessário proceder ao ajuste da razão CQO:N:P, tendo sido adicionados nutrientes como a ureia ($\geq 46\%$ de azoto, Quimitecnica), a $0,11\text{g/gCQO}$ e o ácido fosfórico (80% gama industrial) a $0,018\text{g/gCQO}$, de acordo com Andreottola *et al.* (2002).

Tabela 10 – Composição química do efluente bruto inicial e após diluição, usado para arranque dos reatores SBBR.

Parâmetros	EB inicial	EB inicial diluído
CQO (mgO_2/L)	7328	3289
CBO₅ (mgO_2/L)	1808	955
Biodegradabilidade	0,25	0,29
MO nos sólidos (%)	79	80
NT (mg/L)	12,0	-
PT (mg/L)	0,71	-
pH	4,87	4,40
T ($^{\circ}\text{C}$)	18,3	18,3

Nota : Sólidos no EB inicial: ST = 3833 mg/L e SST = 140 mg/L .

De seguida, os suportes foram colocados nos reatores e o volume de efluente bruto deslocado após a sua colocação foi de $0,4\text{L}$ (7%), perfazendo um volume total de

3,4L em ambos os reatores. De notar que os suportes, antes de serem inseridos nos reatores, foram mergulhados em EB decantado, tendo esta ação servido para remover alguns sólidos aderidos que acabariam por se depositar no seu interior e prejudicar o tratamento biológico. Alguns ensaios realizados anteriormente indicaram que o volume máximo passível de ser descarregado, sem que os suportes ficassem a descoberto seria de 1L, sendo esse o volume descarregado inicialmente em cada ciclo.

O oxigénio foi fornecido através de difusores colocados na parte inferior dos reatores, que também promoviam a agitação. O oxigénio dissolvido (OD) foi mantido acima de 3 mg/L em ambos os SBBR, com uma média de $5,3 \pm 1,1$ mg/L. O esquema de montagem dos reatores com todos os equipamentos usados encontra-se na figura 23.

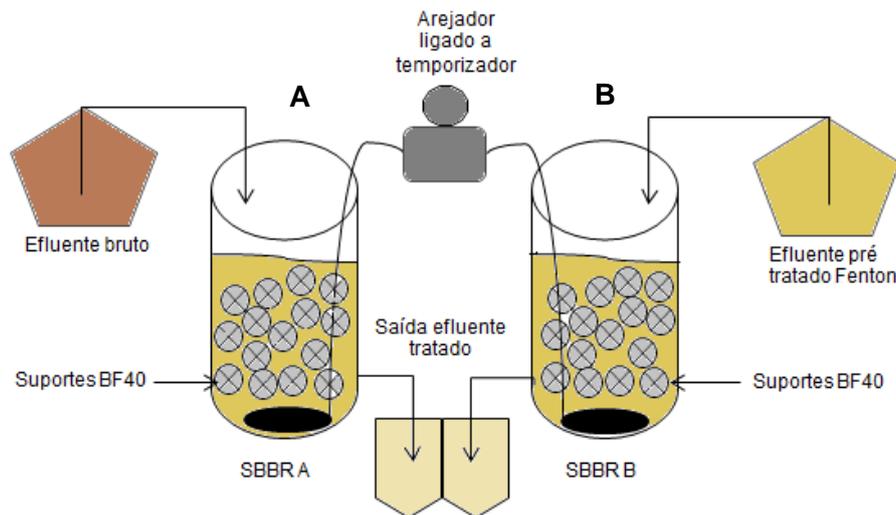


Figura 23 – Esquema de montagem dos reatores do tipo SBBR. A refere-se ao reator SBBR a ser alimentado por EB sem qualquer tratamento e B refere-se ao reator SBBR a ser alimentado por efluente pré tratado quimicamente por reagente de Fenton homogéneo.

3.4.2 Condições operacionais

Durante cerca de 4 semanas após a montagem, os reatores SBBR estiveram em fase de aclimação, até à sua estabilização, apresentando os dois as mesmas condições operacionais. Após esse período, e durante as 12 semanas seguintes e até ao final do estudo, o reator SBBR A foi alimentado com EB sem diluição e sem qualquer pré tratamento, enquanto o reator B passou a ser alimentado com o mesmo efluente (sem diluição), mas pré tratado quimicamente pelo processo de Fenton homogéneo, sendo preparado na altura da alimentação do reator. As características desses efluentes encontram-se na tabela 11.

Tabela 11- Características do Efluente Bruto (EB) que serviu de alimentação ao reator SBBR A e efluente bruto pré tratado pelo processo de Fenton homogêneo, que serviu de alimentação ao reator SBBR B após a aclimatação inicial (n=7).

Parâmetros	EB p/alimentação	EB p/alimentação pré tratado
CQO (mgO ₂ /L)	8313 ± 173	7029 ± 511
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	1908,8 ± 421,7	1939,5 ± 389,2
Biodegradabilidade	0,22 ± 0,05	0,27 ± 0,05
ST (mg/L)	353,2 ± 65,3	884,6 ± 148,5
SVT (mg/L)	150,7 ± 30,5	141,2 ± 10,4
SST (mg/L)	38,5 ± 16,3	36,6 ± 13,2
SSV (mg/L)	31,2 ± 13,4	18,3 ± 7,8
NT (mg/L)	17,6	0,0
PT (mg/L)	10,2	0,71
pH	4,52 ± 0,08*	≈ 8

*valores que depois foram corrigidos para ≈ 8.

Os reatores trabalharam à temperatura ambiente de aproximadamente 22°C, foram alimentados pelo topo e o efluente tratado foi descarregado através das saídas existentes no fundo dos reatores. Os ciclos de operação consistiam nas fases de: enchimento/alimentação instantâneo, com arejamento *on*; reação, com tempos de arejamento *on* de 45 min e *off* de 15 min sucessivamente, e descarga instantânea após período *off* de arejamento (figura 24).

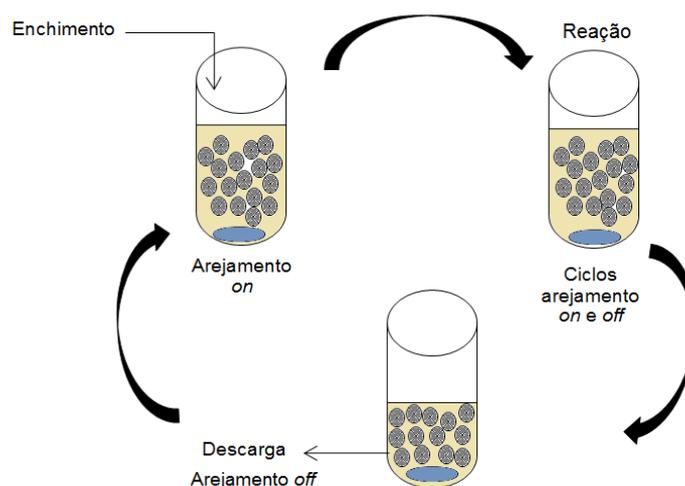


Figura 24 – Esquema da sucessão de um ciclo com arejamento intermitente operado nos reatores SBBR. Legenda: 1 – alimentação (com arejamento *on*); 2 – reação (períodos *on* e *off*); 3 – descarga (com arejamento *off*).

Após a aclimação dos reatores (Regime I), os dois SBBR trabalharam com um TRH de cerca de 7 dias em toda a duração do ensaio. No entanto, durante as primeiras seis semanas (após a aclimação) a duração de um ciclo completo foi de 2,5 dias, com um volume de alimentação de 1L (Regime II), enquanto nas restantes 6 semanas a duração de um ciclo foi de 7 dias com um volume de alimentação de 3L, ou seja, todo o volume de efluente presente nos reatores (Regime III). Assim, os reatores foram alimentados com uma Carga Volumétrica (CV) idêntica nos regimes II e III, devido ao TRH ser o mesmo. O SBBR A foi alimentado com uma CV de $1,14 \text{ kg CQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, e o SBBR B com uma CV de $0,96 \text{ kg CQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Esta diferença deveu-se ao pré tratamento utilizado no efluente que serviu de alimentação ao reator SBBR B, que removia cerca de 15,5% da CQO do efluente.

3.4.3 Monitorização dos reatores

A monitorização de todo o processo de operação dos dois reatores, que durou cerca de dezasseis semanas (incluindo o período de aclimação e estabilização), foi efetuada através da análise de uma série de parâmetros como o pH, a T e o OD, que foram medidos 3 vezes por semana.

As análises à CBO₅, ST, SST, SVT, SSV e SDT foram efetuadas semanalmente com base em metodologias descritas na 22.^a Edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e de acordo com o material existente no laboratório da Adventech, Lda..

A análise do azoto total foi feita semanalmente através de kits (HI 83224 - método ácido cromotrópico), a análise do fósforo total foi feita através de kits (HI 83224 - método ácido vanadomolibdofosfórico - adaptação do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, 4500-P C*) e a determinação da concentração de carência química em oxigénio (CQO), foi realizada seguindo as diretrizes do manual do fotómetro multiparamétrico HI 83224 da HANNA Instruments e o digestor HI 839800 da mesma marca, baseadas no método USEPA 410.4, que assenta na digestão da amostra com dicromato a 150°C durante 2 horas.

A turbidez foi analisada semanalmente usando o turbidímetro HI-83749 da HANNA, previamente calibrado com padrões de formazina, conforme o método padronizado 2130 (APHA, 2005). A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que

consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra.

As observações microscópicas da microfauna presente nos reatores, quer inicialmente feita na fração líquida, aquando da colonização em laboratório dos suportes, quer, posteriormente, na parte externa do biofilme contido nos suportes referida anteriormente, foram realizadas semanalmente em amostras de 25 µL, com recurso ao microscópio *Motic* BA210 na ampliação de 100x. Para a identificação seguiram-se os protocolos desenvolvidos pela empresa Adventech, Lda. e a classificação foi feita segundo Madoni (1994).

Finalmente foi ainda realizada uma análise pontual ao ferro total por espectroscopia de absorção atómica (Espectrómetro PerkinElmer, modelo AAnalyst 200) na Faculdade de Ciências do Porto, para conhecer a quantidade de ferro à saída do pré tratamento químico (entrada do biológico), à saída do pré tratamento químico e passando por uma filtração, e à saída do reator SBBR-B.

Capítulo 4 – Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo encontram-se os resultados de todos os ensaios referidos anteriormente. Da mesma forma que em Material e Métodos, também aqui o capítulo se divide em 3 partes fundamentais: a quantificação da biomassa aderida aos suportes e eleição do melhor suporte para utilização na etapa seguinte; os resultados dos ensaios de coagulação e floculação do processo de Fenton homogéneo e respetiva escolha do melhor método; e, finalmente, a monitorização dos reatores biológicos do tipo SBBR, um alimentado com efluente pré tratado quimicamente e o outro com alimentação diretamente com EB, sem qualquer diluição ou pré tratamento.

4.1 Seleção de suportes para enchimento de reatores SBBR

Nesta fase o objetivo principal foi selecionar um tipo de suporte para posteriormente servir de meio de enchimento aos reatores do tipo SBBR.

4.1.1 Evolução da colonização dos suportes em ETAR e laboratório

A quantificação da biomassa aderida aos suportes foi feita através de pesagens periódicas de amostras retiradas nos diferentes locais (ETAR e laboratório) aos diferentes suportes colonizados (BF9 e BF40) e através da análise da remoção da CQO num ensaio com duração de 7 dias, no qual as condições nos 4 casos referidos (suportes do tipo BF9 colonizados no laboratório, suportes do tipo BF9 colonizados na ETAR, suportes do tipo BF40 colonizados no laboratório e suportes do tipo BF40 colonizados na ETAR) foram mantidas.

- **Quantificação por gravimetria da biomassa aderida aos suportes**

A evolução da colonização dos suportes nos dois locais foi seguida visualmente (figura 25) e por pesagens. Enquanto no laboratório estas pesagens foram efetuadas

quando visivelmente parecia haver alterações significativas na camada de biofilme aderida, já na ETAR as amostras foram retiradas apenas quando eram efetuadas deslocamentos ao local por parte da empresa.



Figura 25 – Imagens dos suportes após secagem em estufa no final do ensaio. Em cima os suportes colonizados na ETAR e em baixo os suportes colonizados no laboratório.

Na tabela 12 estão apresentados os resultados dessas pesagens nas diferentes datas de amostragem. De notar que os ensaios tiveram início a 5 e 7 de Novembro, na ETAR e no laboratório, respetivamente. No Anexo (IV) encontram-se as imagens dos suportes nas 6 datas de recolha que constam na tabela.

Tabela 12 – Valores das pesagens da biomassa (mg peso seco) nos suportes colonizados no laboratório e no reator SBR da ETAR.

Laboratório			ETAR		
Data	BF 9 (mg/suporte)	BF 40 (mg/suporte)	Data	BF 9 (mg/suporte)	BF 40 (mg/suporte)
24-11-2014	0,3	51,8	03-12-2014	0,3	9,3
16-12-2014	0,8	58,8	22-01-2015	2,3	19,6
16-01-2015	1,2	83,5	10-02-2015	9,9	19

Da análise da tabela 12 pode concluir-se que o suporte do tipo BF40 colonizado no laboratório foi o que atingiu maior quantidade de biomassa aderida, 83,5 mg, ao contrário do BF9 que, colonizado no mesmo local, apresentou resultados inferiores. Seria de esperar que o suporte BF9, devido à sua maior área de superfície específica de $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$, em comparação com o BF40 com apenas $305 \text{ m}^2/\text{m}^3$, apresentasse os melhores resultados. Tal facto não se observou, o que pode ser devido à não aderência da biomassa à parte externa do suporte, que faz com que o valor de $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ não seja real, como acontece com o suporte K1 da Kaldness, que apresenta características semelhantes a este (Odegaard *et al.*, 2000). Já nos BF40, é visível a aderência da biomassa na sua parte externa, para além da interna. Para além desse critério, também o tamanho e a sua posição no reator (estático ou móvel) podem ter contribuído para as diferenças entre os dois tipos de suportes. Por outro lado, o BF 9, devido ao seu menor tamanho, está mais sujeito à colmatação (Pfeiffer e Wills, 2011), para além disso este facto também faz com que tenha mais mobilidade no reator, ao contrário do BF 40, que permanece praticamente estático. A diferença na mobilidade faz com que haja resultados diferentes na adesão da biomassa aos suportes, devido às forças de corte associadas aos choques entre os próprios suportes dentro do reator, acabando por ser os suportes estáticos (BF 40) os mais favorecidos com essa acumulação (Matos *et al.*, 2011).

- **Parâmetros físico-químicos e análise da microfauna no reator mantido no laboratório**

No laboratório foi ainda possível fazer um acompanhamento de alguns parâmetros como o pH, a T e o OD nos reatores enquanto a colonização foi ocorrendo (tabela 13). O pH manteve-se relativamente constante em ambos os reatores, com uma pequena variação ao longo do tempo. Já a concentração de oxigénio dissolvido teve variações maiores, principalmente no reator B, que apresentou valores mais baixos deste parâmetro. Esta diferença pode ter ocorrido devido à maior quantidade de biomassa presente nos suportes BF 40, e conseqüentemente, no reator, havendo um maior consumo de oxigénio por parte dos microrganismos, quando comparado com o reator A.

Tabela 13 – Média e respetivo desvio padrão (n=37) dos valores de pH, OD e T nos diferentes reatores ao longo do período experimental (A corresponde aos suportes BF9; B aos BF40).

Parâmetros	BF 9 (M±SD)	BF 40 (M±SD)
pH	8,80 ± 0,18	8,69 ± 0,20
OD (mg/L)	5,54 ± 0,97	5,33 ± 1,28
T (°C)	15,9 ± 1,3	16,3 ± 1,4

Um acompanhamento à fração líquida do reator, isto é, à biomassa suspensa (não aderida ou desprendida dos suportes), foi também efetuado durante o período de estudo, sendo em ambos os reatores visualizados os mesmos organismos na microfauna, variando apenas, por vezes, a sua abundância. Em termos de grupos/organismos dominantes, inicialmente prevaleceram os protozoários ciliados nadadores, como *Colpidium* e alguns predadores de flocos como *Aspidica* e *Euplotes*. No entanto, à medida que avançou o estudo, foi notório um pequeno aumento de protozoários sésseis como *Epistylis* e *Vorticella*, indicando que o sistema estaria estável e bem colonizado, com uma elevada eficiência depuradora (Madoni, 1994).

4.1.2 Características funcionais do biofilme formado e seleção de um suporte

De forma a melhor poder comparar a performance dos diferentes suportes procedeu-se à avaliação do biofilme formado de modo mais rigoroso, através do seu desprendimento por ultrassons e respetiva quantificação de ST e SVT no final dos 7 dias de duração do ensaio, também a CQO foi medida antes e após esse tempo. Na figura 26 encontra-se uma imagem dos reatores usados antes de se dar início ao ensaio, após colocação dos suportes no EB.

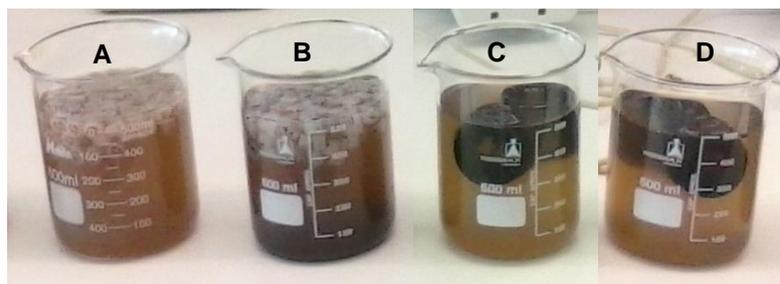


Figura 26 – Montagem laboratorial para arranque do ensaio para a avaliação das características funcionais da biomassa. A – BF9 laboratório, B – BF9 ETAR, C – BF40 laboratório, D – BF40 ETAR.

Na figura 26 pode observar-se que a cor do efluente dos goblés B e D é mais escura que a dos restantes, coincidindo com os goblés onde se encontram os suportes que foram colonizados na ETAR. Isto deve-se ao facto de, nesses suportes, ou uma parte da biomassa não estar fortemente aderida, ou serem apenas sólidos retidos nos suportes, e que com uma simples manipulação, neste caso, a sua introdução no efluente bruto, seja a causa do seu desprendimento. Este dado indica-nos, desde já que, caso a nossa escolha posterior seja a utilização de suportes colonizados na ETAR, terá que haver um passo intermédio de limpeza do material não aderido, ou até um processo de autolimpeza.

No Anexo (V) pode ver-se o aspeto dos suportes antes e após a utilização de ultrassons, que desprenderam a biomassa do suporte.

Os resultados dos testes, feitos em duplicado, encontram-se na tabela 14, onde se pode observar que o valor mais elevado de SVT calculado por suporte se encontra no BF40 colonizado no laboratório, com 25,6 mg, e o valor mais baixo foi encontrado no suporte BF9 colonizado no mesmo local. Considerando o biofilme total existente nos reatores, pode ver-se na mesma tabela que havia maior biomassa total no BF9 e menor no BF40, refletindo o número de suportes usados em cada caso (125 para os BF9 e 2 para o BF40).

Tabela 14 – Valores de ST (mg/L), SVT (mg/L) e Matéria Orgânica (MO,%) encontrada em cada suporte e por número de suportes utilizados (125 para os BF9 e 2 para os BF40).

Suportes	Por suporte			Biomassa de biofilme no reator	
	ST (mg)	SVT (mg)	%MO	ST (mg)	SVT (mg)
BF9 LAB	1,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	36 ± 0,2	225	87,5
BF9 ETAR	3,2 ± 1,3	1,7 ± 0,7	53 ± 1	400	212,5
BF40 LAB	48,9 ± 6,1	25,6 ± 4,2	52 ± 3	97,8	51,2
BF40 ETAR	14,9 ± 1,7	7,8 ± 1,1	52 ± 2	29,8	15,6

A partir destes dados pode concluir-se, mais uma vez, que a colonização dos suportes BF9 apresentou melhores resultados na ETAR, apesar da grande quantidade de sólidos contidos nesses suportes, ao contrário dos BF40, em que se obtiveram maiores quantidades de biomassa aderida nos suportes colonizados no laboratório. Isto provavelmente deveu-se ao diferente posicionamento dos suportes nos dois ambientes

distintos, isto é, enquanto no laboratório os suportes BF40 estavam praticamente fixos no reator, isto é, sem movimento, na ETAR os mesmos estiveram sempre suspensos e em movimento, podendo este facto levar a uma menor acumulação da biomassa. Pode-se assim concluir que os suportes BF9 apresentam melhores resultados quando móveis no reator, enquanto os BF40 são beneficiados por ambientes mais estáticos.

Por outro lado, os suportes colonizados na ETAR, apesar de apresentarem mais sólidos, terão um biofilme mais adaptado ao efluente bruto usado, o que faz com que estes possuam vantagem em relação aos colonizados em laboratório, onde a fonte de carbono utilizada foi o metanol, que poderá interferir com os resultados, pois pode ser seletivo para as bactérias.

Relativamente à eficiência de remoção de CQO (tabela 15), e relacionando esses dados ainda com os dados obtidos na tabela anterior, os melhores resultados encontram-se na situação onde o teor de SVT foi maior, isto é no suporte BF9 colonizado na ETAR. No entanto, é necessário ver o desempenho na remoção de CQO tendo em consideração a área de biofilme disponível, pois não se pode comparar individualmente cada suporte, mas sim o conjunto de suportes no volume usado. Assim, os 125 BF9 representaram uma área de superfície específica de 50 000 000 m², enquanto os 2 BF40 representam apenas 305 000 m². Seriam necessários cerca de 328 suportes do tipo BF40 para uma área de superfície específica equivalente à dos BF9; no entanto, a diferença na remoção de CQO não é tão significativa quanto seria de esperar (≈10%), o que mais uma vez indica que o valor de área de superfície específica do suporte BF9, indicada nas características do produto, não corresponde à realidade.

Tabela 15 – Comparação entre a eficiência de remoção de CQO em 7 dias, e a biomassa (biofilme) existente no reator (125 suportes BF 9 e 2 suportes BF 40).

Suportes	ST (mg)	SVT (mg)	Eficiência de remoção CQO (%)
BF9 LAB	225	87,5	60
BF9 ETAR	400	212,5	73
BF40 LAB	97,8	51,2	65
BF40 ETAR	29,8	15,6	61

Esta situação acontece também com um suporte muito semelhante e muito usado em estudos nesta área, o suporte K1 da *Kaldnes*, em que vários trabalhos indicam que devido à dinâmica do processo, a parte exterior do suporte não é colonizada e que, assim, apesar de se indicar terem uma área de superfície específica de 500 m²/m³, apenas 300 m²/m³ podem ser efetivamente considerados (Odegaard *et al.*, 2000). No nosso caso, a adição de apenas mais um suporte do tipo BF40 no nosso caso, ao reator, seria certamente suficiente para alcançar ou superar as eficiências de remoção encontradas com suportes BF9.

Um outro aspeto a ter em atenção é o custo dos suportes. Enquanto os BF9 rondam os 3,1€/L, os BF40 rondam os 2,1€/L. O facto de os BF40 serem de tamanho superior faz com que sejam necessários em menor número, sendo vantajoso economicamente. Também no caso dos BF9, devido ao seu menor tamanho, foram encontrados alguns casos de suportes colmatados (figura 27), nomeadamente devido à presença de grainhas, sendo este facto uma desvantagem para o uso destes suportes neste tipo de efluente.



Figura 27 – Suportes BF9 colmatados e presença de grainhas.

Estes ensaios de avaliação das características funcionais da biomassa aderida tinham como objetivo escolher apenas um dos suportes colonizados em um dos locais mencionados para prosseguir para a fase seguinte. Os resultados referidos anteriormente indicam o suporte BF 40 colonizado no laboratório como a melhor opção; no entanto, devido a não existirem suportes desse tipo em número suficiente no laboratório, optou-se por escolher o mesmo suporte, mas colonizado na ETAR vinícola. Deste modo, estes suportes acabariam por se encontrar mais adaptados ao efluente real.

4.2 Pré tratamento químico

A utilização de um pré tratamento químico antes de um tratamento biológico foi testada neste trabalho, sendo a escolha do método mais adequado (coagulação e floculação ou oxidação por processo de Fenton homogéneo) referida neste capítulo.

Essa escolha foi feita tendo como base o cruzamento de vários dados obtidos nos diferentes ensaios, nunca esquecendo que o objetivo principal é o aumento da biodegradabilidade, para seguimento do efluente pré tratado para sistemas biológicos.

4.2.1 Ensaios de coagulação e floculação

Após a realização dos ensaios de coagulação e floculação referidos em *Material e métodos* foram retiradas amostras para que a CQO, CBO₅ e os SST fossem analisados. Na figura 28 pode ver-se o efeito apenas da coagulação feita com sulfato férrico (1mL/L) nos diferentes ensaios.

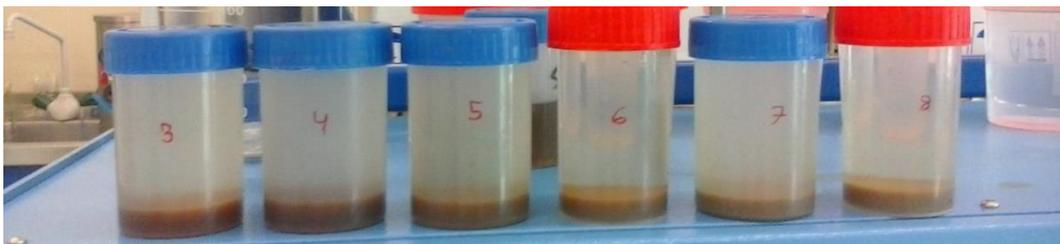


Figura 28 – Aspeto das amostras retiradas dos ensaios de coagulação a diferentes pH (identificados na imagem).

Após a adição do floculante (0,2 mL de F C58), houve a formação de grandes flocos, como é visível na figura 29, que compara o aspeto de uma amostra de efluente bruto, com o resultado final de um dos ensaios anteriores onde foi feito coagulação e floculação (pH=3).

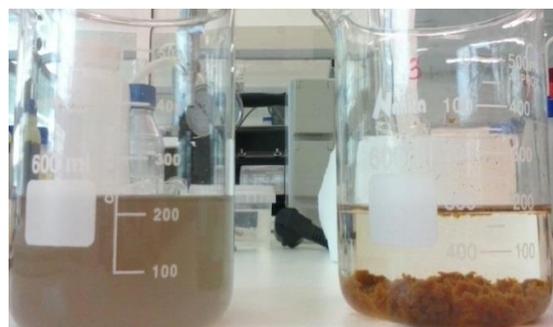


Figura 29 – Comparação do EB sem qualquer tratamento (à esquerda), com um dos ensaios após coagulação e floculação (pH = 3).

Os resultados da análise ao sobrenadante das amostras recolhidas nos diferentes ensaios de coagulação e floculação, para os parâmetros referidos anteriormente, encontram-se na tabela 16.

Tabela 16 – Resultados da CQO (mgO_2/L), CBO_5 (mgO_2/L) e SST (mg/L) e das eficiências de remoção de CQO e SST (%) obtidos nos ensaios de coagulação e floculação. Nota: CQO inicial = $2171 \text{ mgO}_2/\text{L}$, CBO_5 inicial = $422,6 \text{ mgO}_2/\text{L}$ e SST inicial = 80 mg/L .

pH	CQO (mgO_2/L)	CBO_5 (mgO_2/L)	SST (mg/L)	Ef. Rem. CQO (%)	Ef. Rem. SST (%)
3	1805	717,4	45	16,9	43,75
4	1897	685,1	40	12,6	50
5	2104	354,4	55	3,1	25
6	2082	526,1	40	4,1	50
7	1634	187,1	40	24,7	50
8	1585	154,9	25	27	68,75

Da análise da tabela 16 pode concluir-se que as maiores eficiências de remoção, quer de SST, quer de CQO, se deram a $\text{pH} = 7$ e a $\text{pH} = 8$. No entanto, a biodegradabilidade, avaliada pela razão CBO_5/CQO , foi menor justamente nesses ensaios (figura 30). Essa razão diminui quando há um aumento da CBO_5 , ou quando há uma diminuição da CQO, sendo este último o caso observado. A diminuição da CBO_5 nestes ensaios pode ter sido devida à sua adsorção aos sólidos presentes nas lamas resultantes deste processo, podendo resultar numa diminuição da CBO_5 até 30% (Metcalf & Eddy 2003). Apesar de estas lamas não terem sido avaliadas quantitativamente, pode o seu aspeto ser observado na figura 29.

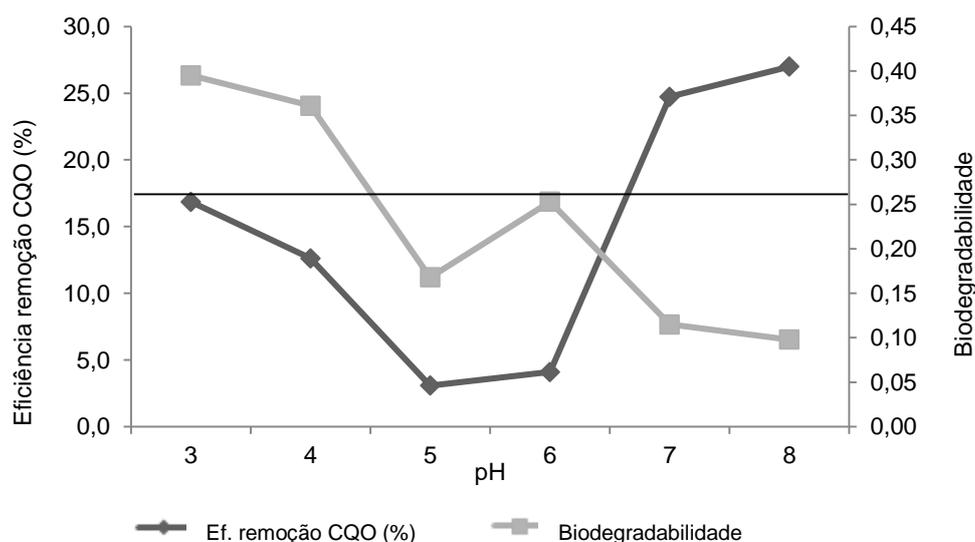


Figura 30 – Variação da eficiência de remoção e biodegradabilidade nos ensaios de coagulação e floculação de efluente vinícola efetuados a diferentes pH. A linha horizontal corresponde à biodegradabilidade do Efluente Bruto ($\text{EB} = 0,26$).

Os resultados indicaram ainda uma diminuição na fração biodegradável (diminuição do CBO_5/CQO) em alguns dos ensaios (pH= 5,6,7 e 8), apresentando valores inferiores a 0,3, o que faz com que o efluente não seja considerado facilmente biodegradável (Metcalf & Eddy, 2003). Esse fator faz com que estes ensaios não possam ser considerados para o objetivo do presente trabalho, que é preparar o efluente para um tratamento biológico, apesar das suas eficiências de remoção de CQO e SST serem melhores. Contudo, este tratamento revelou-se eficaz na remoção de sólidos, atingindo valores de remoção de aproximadamente 70% a um pH = 8. No entanto, tendo em conta os baixos valores de biodegradabilidade obtidos, haveria a necessidade de integrar outro tipo de tratamento físico-químico (por exemplo oxidação avançada) para que o efluente pudesse ser descarregado cumprindo os VLE existentes na legislação em vigor.

Já a um pH = 3 e a pH = 4 (únicos ensaios em que a biodegradabilidade aumentou para valores superiores ao do efluente bruto), atingiu-se o objetivo inicialmente proposto, sendo que a integração de um processo biológico após o pré tratamento químico poderia ser uma solução a ter em consideração nestes dois casos.

4.2.2 Ensaios de oxidação por processo de Fenton homogéneo

Após a realização dos ensaios de coagulação e floculação, onde apenas dois dos resultados (ensaios a pH = 3 e a pH = 4) revelaram ser possível usar este método como pré tratamento antes de um tratamento biológico, optou-se por experimentar outro método, neste caso de oxidação química, usando o processo de Fenton homogéneo, que foi otimizado.

4.2.2.1 Otimização da razão $[FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2]$

O primeiro aspeto a otimizar neste método foi a razão mássica $[FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2]$, que variou de [1:1] a [1:20], em vários ensaios realizados com concentração de $FeSO_4 \cdot 7H_2O = 1g/L$ e variando a quantidade de H_2O_2 usada. Na figura 31 (a) é visível que o pH do efluente bruto, inicialmente próximo de 4, desceu para valores próximos de 3 após adição do sulfato de ferro e do peróxido de hidrogénio, para todas as razões testadas. Esse decréscimo foi mais acentuado aquando da adição do

peróxido de hidrogénio (que ocorreu aos 2 minutos), devido ao elevado poder oxidante dos radicais hidroxilo formados. De seguida, durante a reação (figura 31b)) pode observar-se que o decréscimo de pH se deu sobretudo na primeira hora, estabilizando de seguida, o que indica que a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminuiu a quantidade de catalisador disponível para a produção de radicais hidroxilo. Também a decomposição do substrato orgânico presente no efluente em ácidos orgânicos, pode explicar esta evolução.

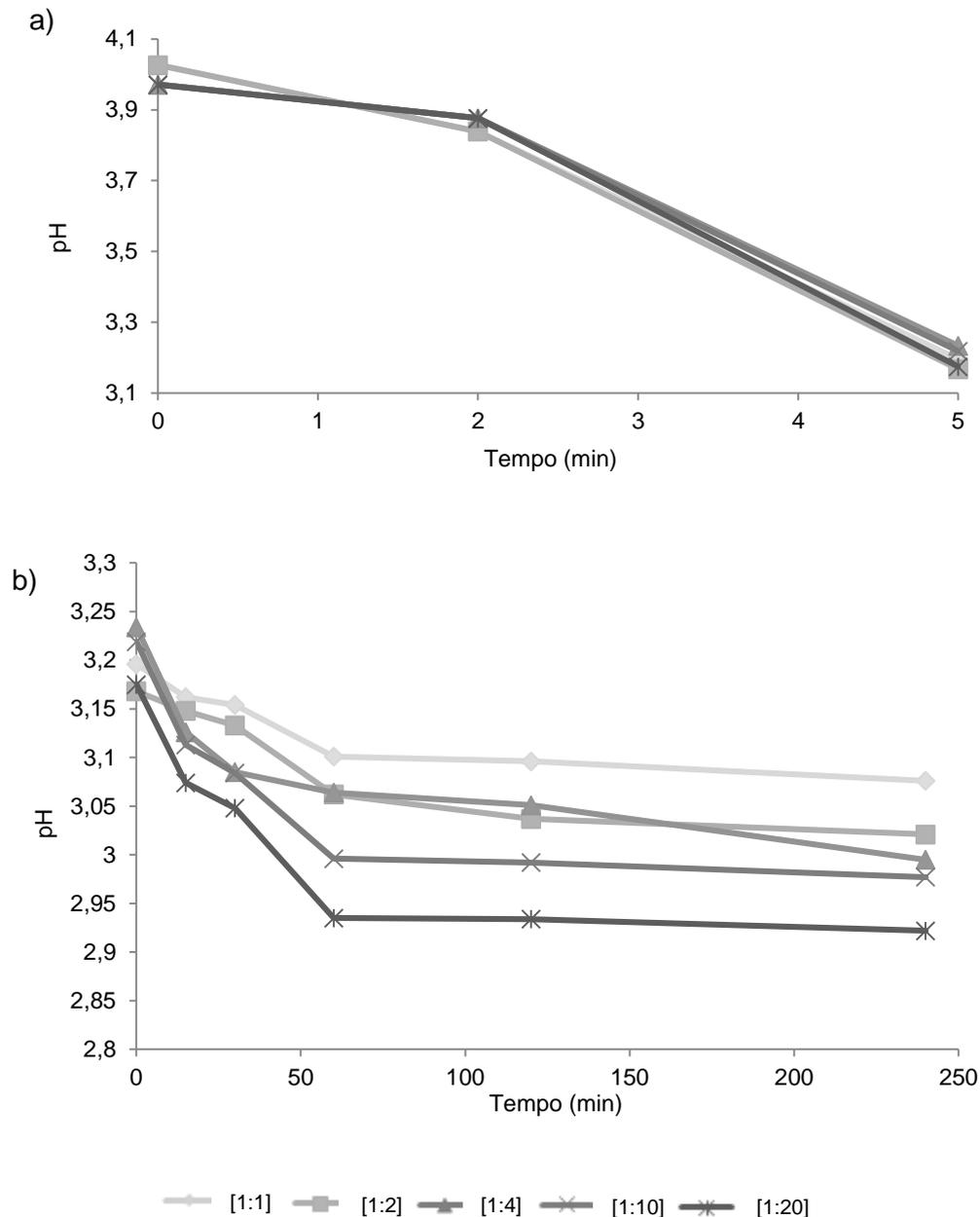


Figura 31- Variação do pH do efluente vinícola bruto em função do tempo nas diferentes razões $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2]$ ensaiadas. a) (em cima) variação do pH após adição de sulfato de ferro no tempo zero (t_0) e de peróxido de hidrogénio (em t_2); b) (em baixo) variação do pH da reação ao longo das 4h de duração do ensaio.

No final dos ensaios a CQO e a CBO₅ foram medidas nas amostras ao sobrenadante (tabela 17).

Tabela 17 - Valores da CQO e CBO₅, em mgO₂/L, obtidos em função das diferentes razões [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂] ensaiadas. Nota: valor de CQO inicial = 1987 mgO₂/L e valor de CBO₅ inicial = 554 mgO₂/L.

Parâmetros	Razões [FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂]				
	[1:1]	[1:2]	[1:4]	[1:10]	[1:20]
CQO (mg O ₂ /L)	1777	1729	1702	1664	1533
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	410,25	537,75	628,13	400,50	171,75

Da análise da tabela 17 pode concluir-se que o melhor resultado para a remoção da CQO é a razão [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂] = [1:20]; no entanto, esta razão rapidamente seria descartada numa situação real devido aos custos elevados do processo e ao facto de os VLE não serem ainda assim cumpridos, sendo necessária a utilização de um tratamento biológico posterior. Para que se pudesse escolher uma razão para prosseguir este estudo, cruzaram-se os dados da eficiência de remoção da CQO obtida com a biodegradabilidade para cada razão ensaiada (figura 32), onde é facilmente visível que a eficiência de remoção da CQO aumenta com o aumento da razão FeSO₄.7H₂O:H₂O₂, o que se deve à maior quantidade de peróxido que vai sendo utilizada. No entanto, a partir da razão [1:4], o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio não faz aumentar a eficiência do processo, uma vez que ocorre possivelmente o efeito de *scavenger* – uma série de reações competitivas com o processo de Fenton onde reagentes consomem produtos das reações anteriores – diminuindo a eficiência do processo (Gogate e Pandit, 2004).

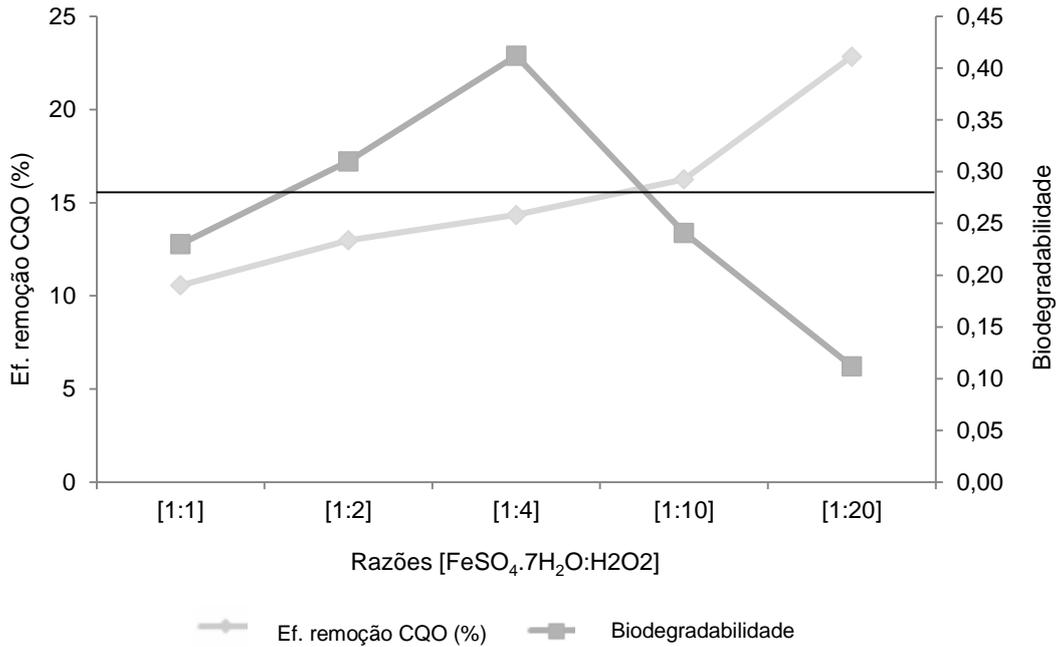


Figura 32 – Eficiência de remoção da CQO e valores de biodegradabilidade encontrados para as diferentes razões [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂] ensaiadas.

Quando se observam os valores da biodegradabilidade, vê-se um aumento, seguido de uma diminuição brusca, baixando para valores que fazem com que o efluente possa ser classificado como não biodegradável (Metcalf & Eddy, 2003). O valor mais elevado para este parâmetro foi encontrado para a razão [1:4], com uma biodegradabilidade de 0,41, valor muito superior ao efluente bruto (0,26). Apesar de não ser nesta razão que a eficiência de remoção de CQO observada foi máxima, será a razão escolhida para prosseguir para a próxima fase (a otimização da quantidade de sulfato de ferro a usar), atendendo ao valor de biodegradabilidade atingido, que beneficiará o tratamento biológico (Chen *et al.*, 2007).

4.2.2.2 Otimização da quantidade de sulfato de ferro

Após ter sido encontrada a melhor razão mássica FeSO₄.7H₂O:H₂O₂, com o valor de [1:4], seguiram-se os ensaios para a otimização da quantidade de ferro usando quatro diferentes concentrações de sulfato de ferro (0,5;1;2;3 g/L). A monitorização do pH da reação foi mais uma vez efetuada e a sua evolução encontra-se na figura 33 (a e b).

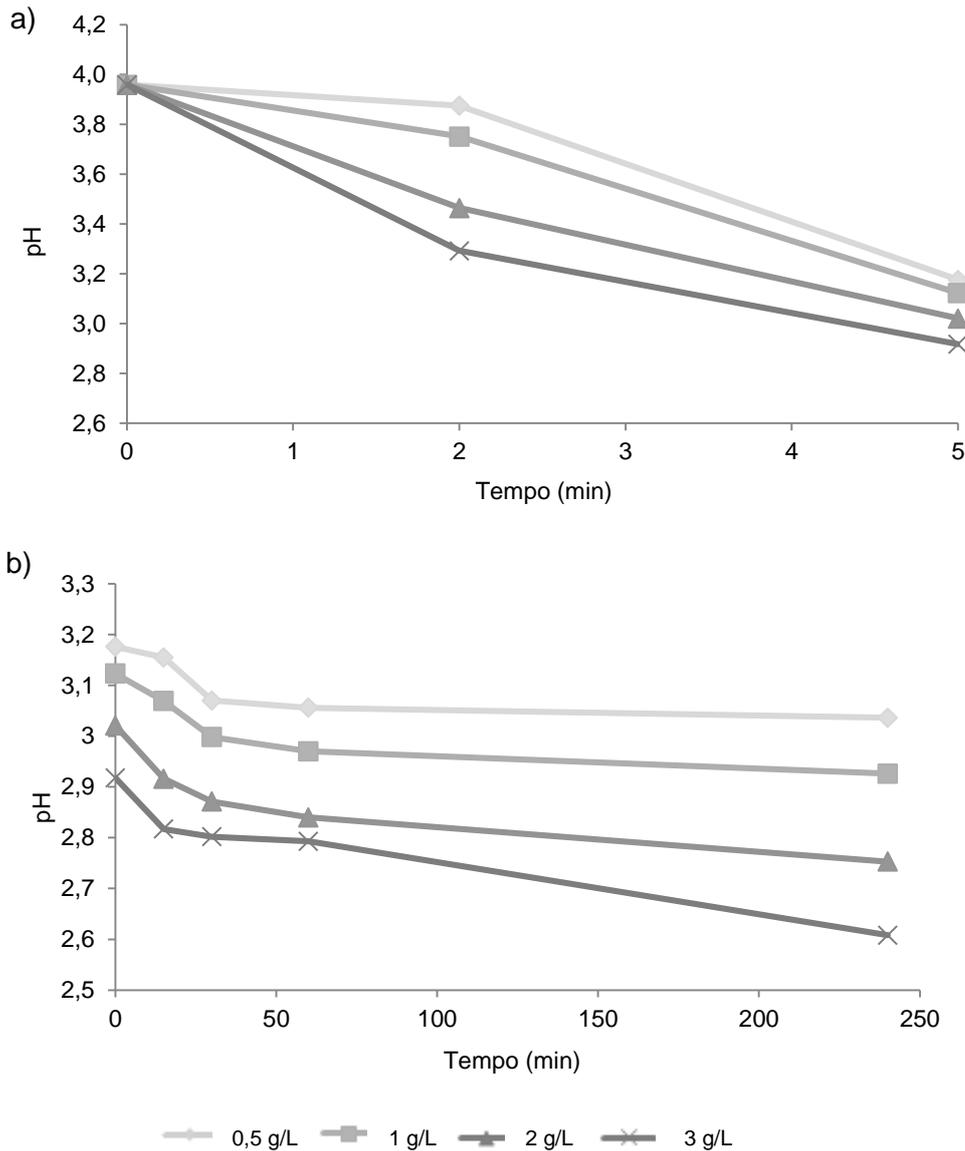


Figura 33 – Variação do pH do efluente bruto para as diferentes concentrações de ferro testadas usando a mesma razão $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = [1:4]$; a) após adição de sulfato de ferro no tempo zero (t_0) e de peróxido de hidrogénio (em t_2); b) variação do pH durante o período de reação (4h).

Da análise da figura 33 verifica-se que as diferenças no pH do efluente são mais acentuadas quando as concentrações de ferro adicionadas são maiores, mais uma vez devido à consequente maior quantidade de peróxido de hidrogénio utilizado. Ao longo do tempo de reação, o ensaio que possuía maior quantidade de ferro alcançou um valor de pH final de 2,6, devido justamente à elevada quantidade de H_2O_2 presente nessa situação. Após a conclusão dos ensaios, foram retiradas amostras do sobrenadante clarificado e medidos os parâmetros CQO e CBO_5 , cujos resultados se encontram na tabela 18.

Tabela 18 - Valores da CQO e CBO₅ obtidos para diferentes concentrações de sulfato de ferro utilizadas. Nota: valor de CQO inicial no efluente = 1713 mgO₂/L e valor de CBO₅ inicial no efluente = 430,07 mgO₂/L.

Parâmetro	[FeSO ₄ .7H ₂ O] (g/L)			
	0,5	1	2	3
CQO (mg O ₂ /L)	1627	1582	1510	1209
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	319,3	555,38	371,25	312,21

Dos resultados obtidos pode concluir-se da mesma forma que anteriormente, ou seja, que um aumento da concentração de ferro e, conseqüentemente de peróxido de hidrogénio já que se manteve constante uma razão de [1:4], aumentaram a eficiência de remoção de CQO. No entanto, os valores de biodegradabilidade diminuem para concentrações de ferro superiores a 1g/L, o que pode indicar que o excesso de ferro promove um aumento da toxicidade do efluente.

O ligeiro aumento da biodegradabilidade observado nos ensaios em que se passou de 2 para 3 g/L de sulfato de ferro (figura 34) pode dever-se à degradação de compostos parcialmente oxidados, visto que há um grande aumento na eficiência de remoção de CQO (Neyens e Baeyens, 2003).

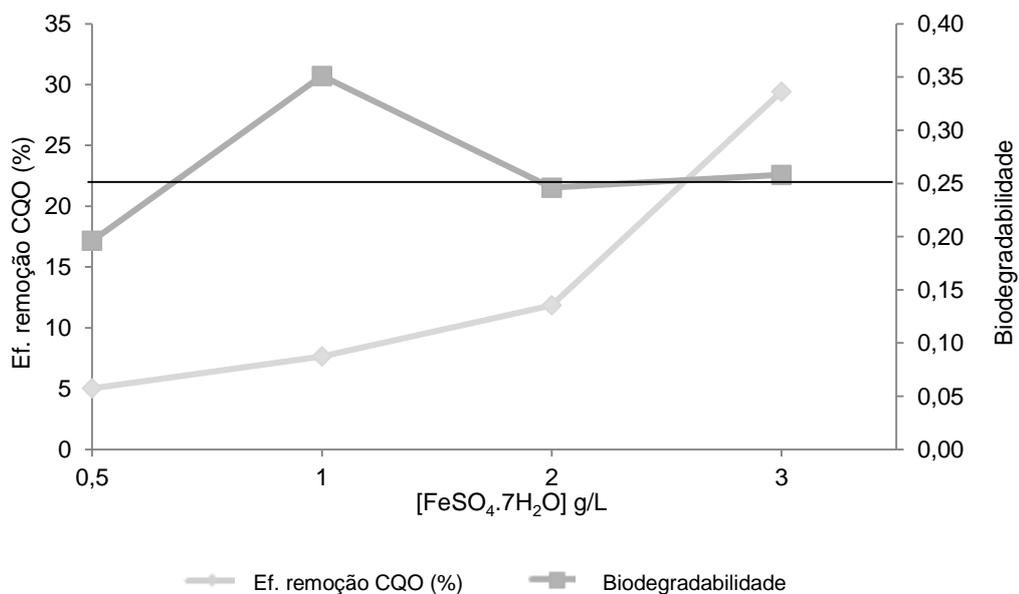


Figura 34 - Eficiência de remoção da CQO e biodegradabilidade observada para diferentes concentrações de sulfato de ferro utilizadas para a razão [FeSO₄.7H₂O:H₂O₂] = [1:4].

Mais uma vez, o ensaio escolhido será o que apresenta maior biodegradabilidade, ou seja, aquele onde se usa 1g/L, pelos motivos já referidos anteriormente. Para além dessas razões, é necessário ter sempre presente que os ensaios foram equacionados para aplicações industriais, pelo que as maiores razões serão sempre excluídas devido às elevadas concentrações de reagentes utilizados, que se traduziriam em custos elevados. Apesar desses custos, importa também balancear os “custos” para o ambiente, que deverão ser sempre a preocupação principal e a razão para todo o tratamento. Ainda que com este tratamento se tenham obtido bons resultados, este não poderia ser utilizado isoladamente, pois o efluente tratado não cumpre ainda os VLE para descarga quanto aos valores da CQO e CBO₅, pelo que seria necessário um tratamento biológico posterior. Assim, optou-se por utilizar o processo de Fenton homogéneo como pré tratamento do efluente vinícola, para prosseguimento do trabalho.

4.2.2.3 Interferentes ao processo de Fenton homogéneo

Devido às eficiências de remoção de CQO relativamente baixas encontradas em todos os ensaios utilizando o processo de Fenton homogéneo, optou-se por testar a influência dos carbonatos neste efluente, visto serem sais inorgânicos que têm um efeito inibidor neste processo (Klamerth *et al.*, 2009). Realizaram-se ensaios utilizando 1000 ppm de NaHCO₃ e mantendo as condições otimizadas anteriormente (Queirós, 2013). No entanto, nos ensaios realizados não se verificou qualquer influência deste composto na remoção de CQO, tendo a eficiência de remoção em ambos os casos, com ou sem este composto, rondado os 20% (valores semelhantes aos encontrados nos ensaios anteriores). Estes resultados poderão indicar tanto a não interferência desse composto no método, como o estado de saturação dos carbonatos no efluente, que assim já não provocariam qualquer alteração, após atingir esse limite (Laat *et al.*, 2004).

4.3 Avaliação da performance dos reatores SBBR

Dois reatores biológicos do tipo SBBR foram montados, usando suportes de biofilme BF40 colonizados em ETAR, e monitorizados por um período de cerca de 4 meses. A sua operação encontra-se esquematizada na figura 35. Após 4 semanas de aclimação e estabilização (regime I) em que se encontraram os dois reatores nas mesmas condições, seguiram-se mais 12 semanas em que um deles (A) foi alimentado diretamente com efluente bruto e o outro (B) alimentado com efluente pré tratado com Fenton (nas condições otimizadas anteriormente). A alimentação com efluente pré tratado pelo processo de Fenton homogéneo foi feita de forma a avaliar se a integração destes dois processos seria vantajosa pois, como visto anteriormente, este pré tratamento aumenta a biodegradabilidade do efluente e degrada compostos recalcitrantes que não são degradados no tratamento biológico, reduzindo assim a toxicidade do efluente (Oller *et al.*, 2011). Nas 12 semanas que se seguiram ao período de aclimação, ambos os reatores mantiveram um TRH de 7 dias; no entanto, podem dividir-se estas 12 semanas em dois regimes, o II que corresponde às primeiras 6 semanas onde o tempo de ciclo foi de 2,5 dias, e o III, correspondendo às restantes 6 semanas em que o tempo de ciclo foi de 7 dias. Cada ciclo compreendia três fases: alimentação; reação, com tempos de arejamento *on* e *off* e descarga (detalhados mais à frente). À exceção do efluente que serviu de alimentação, todas as outras condições foram mantidas iguais para os dois reatores.

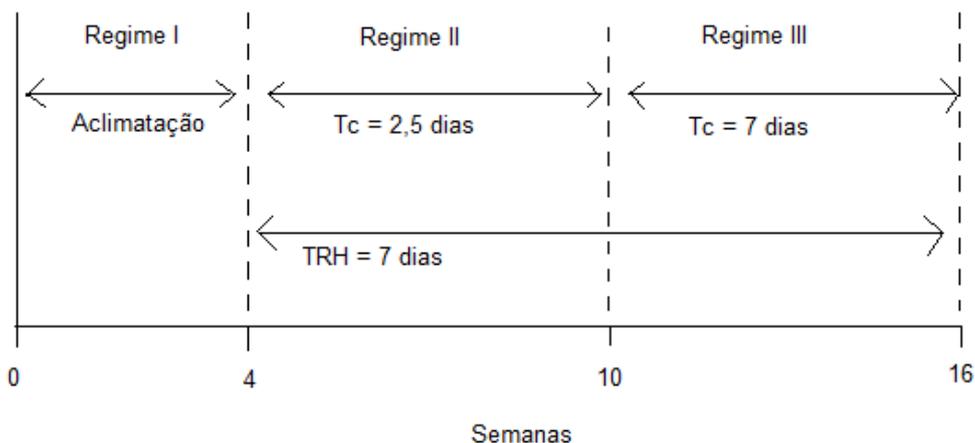


Figura 35 – Esquema de operação dos reatores biológicos do tipo SBBR, que se encontra dividido em 3 regimes, regime I - aclimação e estabilização com duração de 4 semanas, regime II - tempo de ciclo de 2,5 dias com duração de 6 semanas e regime III - tempo de ciclo de 7 dias com duração de 6 semanas.

4.3.1 Parâmetros ambientais monitorizados

- **pH, T, OD**

O pH, a T e o OD foram analisados nos dois reatores durante o tempo de estudo (tabela 19), pois pequenas alterações nestes parâmetros podem ter grandes impactos num sistema biológico.

Tabela 19 – Média, e respetivo desvio padrão, para os parâmetros pH, T e OD analisados nos 4 meses de operação dos reatores (n=34).

Parâmetro	SBBR A	SBBR B
pH	8,62 ± 0,34	8,82 ± 0,29
T (°C)	21,8 ± 2,7	21,8 ± 2,8
OD (mg/L)	5,07 ± 1,12	5,11 ± 1,00

Um exemplo das alterações ambientais e impactes associados que estes parâmetros podem ter num sistema biológico encontra-se na figura 36, onde os dados de pH, T e OD obtidos para o reator SBBR A e SBBR B, respetivamente, se encontram representados. É visível que o OD sofre uma diminuição sempre que há um aumento na temperatura (semanas 4, 8 e 13) e isto acontece porque a taxa das reações bioquímicas que utilizam oxigénio aumenta com o aumento da temperatura, havendo uma necessidade maior de oxigénio, sendo portanto menor a sua quantidade disponível (Metcalf & Eddy, 2003).

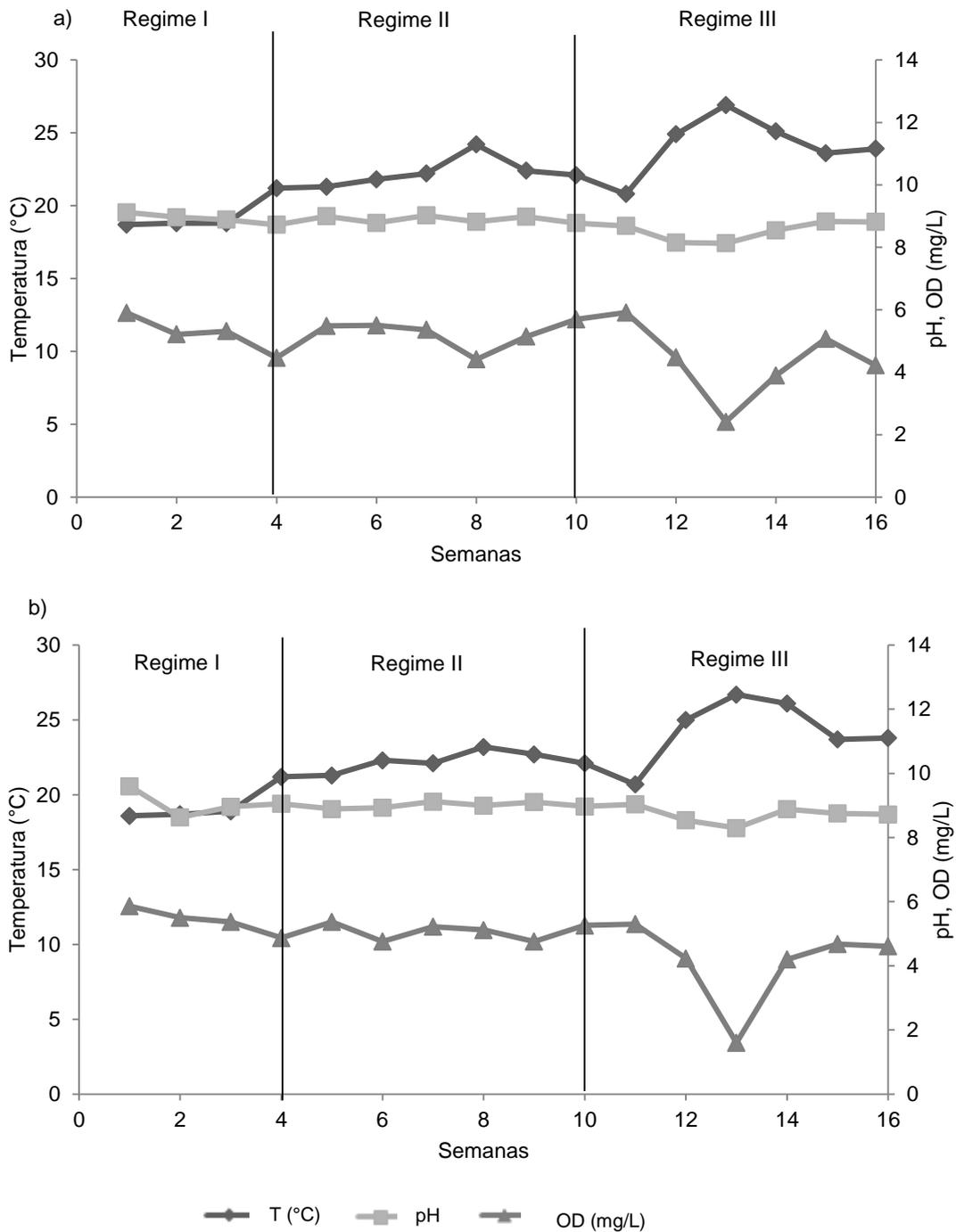


Figura 36 – Valores de pH, T e OD obtidos durante a operação dos reatores, ao longo das 16 semanas de estudo, nos três regimes ensaiados, a) reator SBBR A, b) reator SBBR B. Nota: regime I diz respeito ao período de aclimação, o II ao tempo de ciclo de 2,5d e o III ao tempo de ciclo de 7 dias.

Consequentemente, a diminuição do OD diminui a performance do sistema biológico, diminuindo a eficiência de remoção da CQO, como mostra a figura 37.

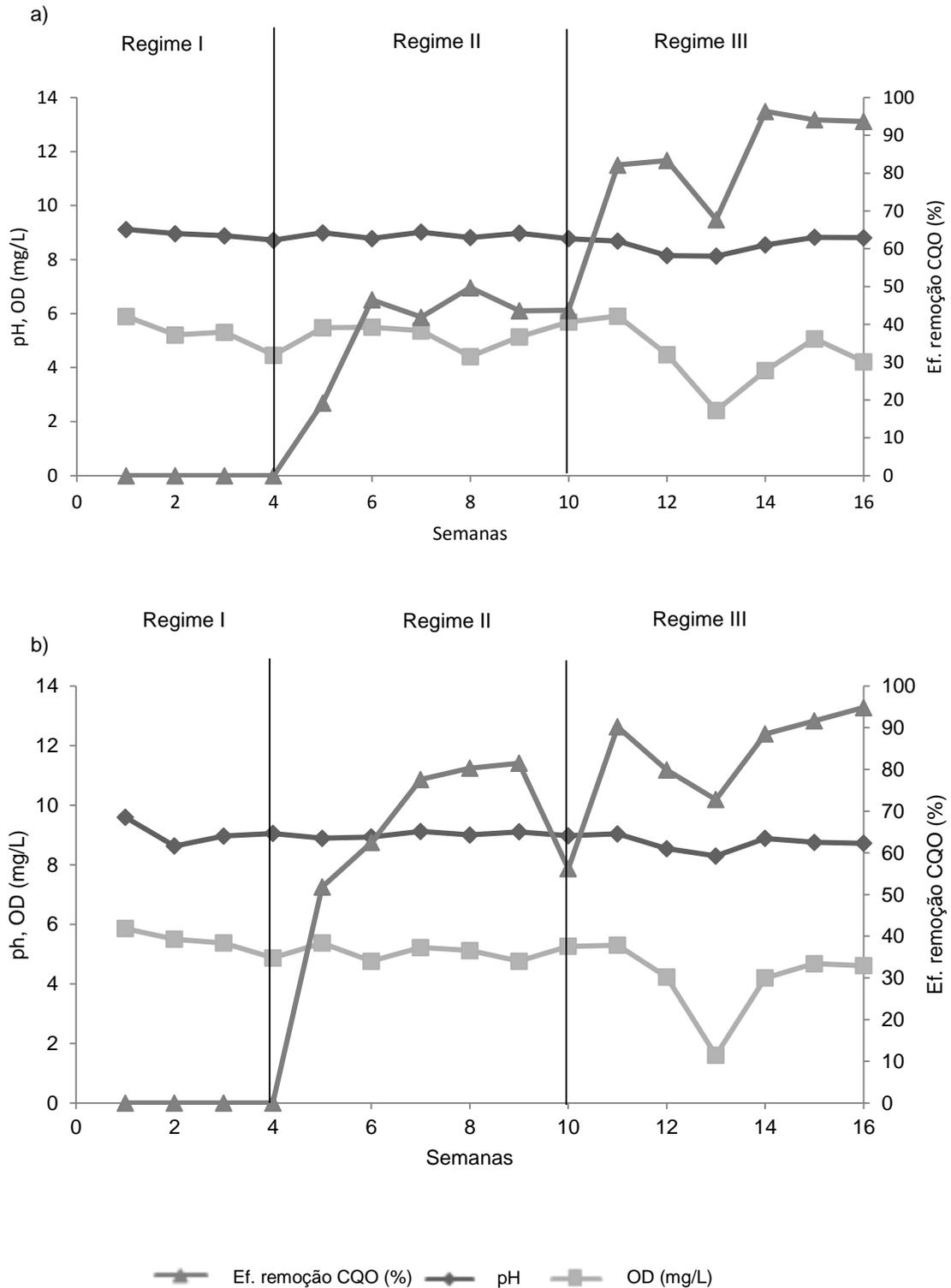


Figura 37 – Valores de OD, pH e de eficiência de remoção da CQO observada durante as 16 semanas de operação dos reatores, a) SBBR A, b) SBBR B.

• **Turbidez**

Um dos problemas muitas vezes associado aos reatores de biofilme é a turvação que o efluente tratado apresenta, mesmo quando se encontra em conformidade legal. A turbidez é derivada da presença de materiais finamente divididos em suspensão ou dispersão coloidal, e é expressa em UNT (unidade nefelométrica de turbidez). Neste trabalho foi também observada alguma turvação, e, de forma a quantificar este parâmetro, a turbidez foi medida e comparada com a eficiência de remoção da CQO nos reatores (figura 38).

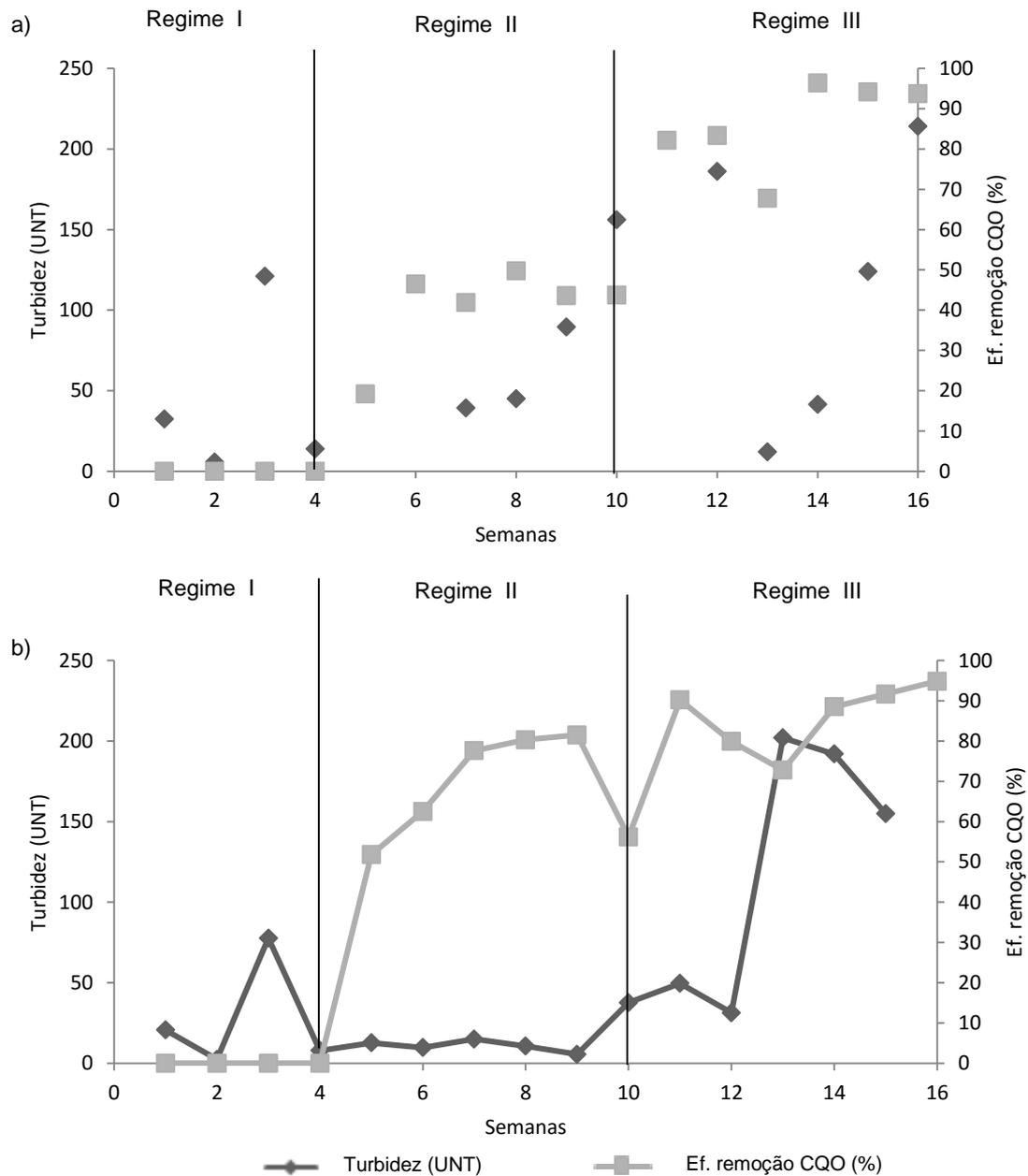


Figura 38 – Relação entre a turbidez e a eficiência de remoção de CQO observada nos reatores ao longo da duração do estudo, a) SBBR A, b) SBBR B.

Da análise da figura 38 pode concluir-se que no SBBR B, a turvação e a eficiência de remoção da CQO apresentam diferenças entre os regimes analisados. Por outro lado, enquanto para o regime II não foi observada muita turbidez, no regime III, quando há uma diminuição na eficiência de remoção da CQO, há um aumento na turvação do efluente de saída. É possível verificar ainda que, com o incremento na carga orgânica do regime II para o III, a turbidez do efluente à saída aumentou, devido possivelmente à maior produção de biomassa e, conseqüentemente, ao seu maior desprendimento. Esta diferença é ainda mais notória no caso do SBBR A aquando a sua passagem do regime II para o regime III. Os valores elevados de turbidez no efluente de saída podem dever-se à não existência de um período de decantação distinto nestes reatores, sendo que os sólidos suspensos são removidos com o efluente aquando a sua descarga (Rodezno, 2004).

4.3.2 Remoção de CQO, CBO₅ e condições de operação

De forma a avaliar a performance de ambos os reatores, a CQO e a CBO₅ foram analisadas periodicamente ao efluente de saída (figura 39) de cada SBBR após completarem os seus ciclos de funcionamento. A carga orgânica volumétrica à entrada do reator SBBR A variou entre 1,11 e 1,16 kg CQO.m⁻³.d⁻¹ para os regimes II e III, respetivamente, e no SBBR B entre 0,94 e 0,98 kg CQO.m⁻³.d⁻¹ para os mesmos regimes. Esta diferença de cargas foi devida à remoção da CQO no pré tratamento pelo processo de Fenton homogéneo, cuja eficiência de remoção foi de cerca de 15,5%.

Em relação ao regime I, correspondente à fase de aclimação, maioritariamente houve fases com acúmulo de CQO ao invés de remoção, pelo que não serão consideradas eficiências de remoção nesse regime.

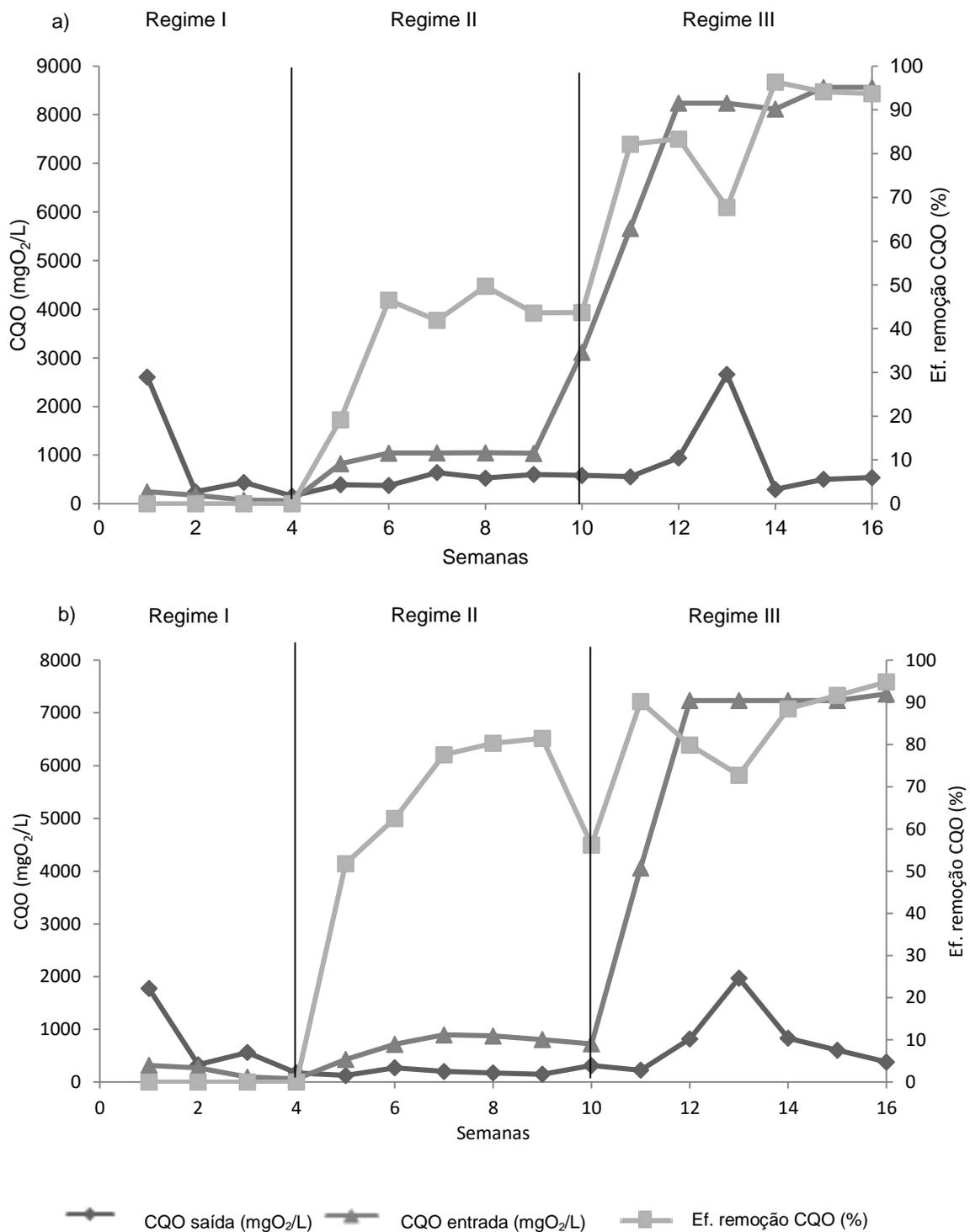


Figura 39 – CQO inicial e final, e respetiva eficiência de remoção, durante o tempo de estudo nos três regimes apresentados, a) reator SBBR A, b) reator SBBR B.

Da análise da figura 39 é possível verificar que o comportamento dos dois reatores é similar; no entanto, o reator SBBR B apresenta eficiências de remoção superiores. No regime I, correspondente à fase de aclimatação (4 semanas), o valor da

CQO à saída é sempre maior que o efluente à entrada, devido ao acumular da CQO no interior dos reatores. Após essas semanas, há um aumento da eficiência de remoção da CQO em ambos os reatores, sendo que entre as semanas 6 e 7 é visível, em ambos os reatores, uma estabilização nesse regime, indicando um período de equilíbrio (*steady-state*). Apesar do ligeiro aumento da CQO à entrada no regime II, a eficiência de remoção no reator SBBR B não foi perturbada, não havendo alterações no efluente à saída, indicando a boa estabilização desse reator. Já no reator SBBR A é visível uma pequena perturbação. Na passagem do regime II para o regime III, mais propriamente na semana 12, há um grande aumento na CQO à entrada (>260%) sendo visível uma redução da eficiência de remoção de CQO no início desse período (que durou cerca de 2 semanas), voltando de seguida os reatores a adaptar-se às condições operacionais, e aumentando de novo a eficiência de remoção, indicando mais uma vez a sua estabilização.

O reator SBBR B apresentou eficiências de remoção superiores e maior estabilidade ao longo das 12 semanas de duração do estudo. De notar que entre a semana 12 e a semana 14 houve uma redução brusca no OD nos reatores (figura 37), podendo ser responsável pela diminuição na eficiência de remoção neste período (regime III). De notar que durante as semanas do regime III foi observado um desprendimento da biomassa dos suportes, apresentando como consequência um efluente à saída com menor qualidade. Esse desprendimento pode ter ocorrido devido ao aumento da espessura do biofilme (uma vez que a quantidade de matéria orgânica a ser biodegradada foi maior), o que nem sempre se traduz numa vantagem. A atividade do biofilme não é proporcional à quantidade de biomassa fixa, porém aumenta com a espessura do biofilme até um determinado nível, denominado de “espessura ativa”. Acima deste nível, caso o biofilme seja muito espesso, o consumo de substrato através do biofilme pode ser tal que, as camadas mais internas sejam deficientes de substratos e de OD, diminuindo a sua atividade. Desta forma, ocorre o enfraquecimento da matriz da biomassa aderida e esta pode desprender-se do meio suporte (Schneider, 2010).

Apesar de não se ter conseguido avaliar a CBO₅ no regime I, no regime II o SBBR A apresentou eficiências de remoção na ordem dos 69%, contra os 90,0% do SBBR B. Já no regime III a diferença não foi tão notória, tendo o SBBR A conseguido alcançar uma eficiência de remoção de 98% e o SBBR B uma eficiência de remoção de 99%. As diferenças observadas entre os dois reatores eram previsíveis, tendo em conta que o efluente de alimentação do reator SBBR B apresentava uma maior biodegradabilidade devido ao pré tratamento químico ao qual é sujeito.

De forma a remover alguma biomassa eventualmente morta e retirar o excesso de sólidos presos aos suportes, foi efetuada uma lavagem destes, na semana 8 de operação. Os suportes foram passados por efluente bruto decantado e os reatores totalmente despejados e lavados como referem Levstek e Plazl (2009). Esta lavagem resultou numa interferência apenas no reator A, não se tendo notado que afetasse o reator B. Pelo contrário, esta lavagem parece ter beneficiado o sistema, através da remoção de sólidos que poderiam estar a afetar a difusão de oxigénio e de alimento nos suportes (Schneider, 2010). Este procedimento não seria necessário se fossem os BF 9 os suportes utilizados, pois as suas características, como o menor tamanho e peso e a grande mobilidade dentro dos reatores, promovem uma auto-limpeza, o que não acontece com os BF 40, mais pesados, e quase imóveis dentro dos reatores. Também a percentagem de enchimento dos suportes nos reatores tem influência na mobilidade dos mesmos, sendo que uma menor percentagem promove uma maior mobilidade (Lopez-Lopez *et al.*, 2012).

De notar também que os suportes do reator SBBR B, nos regimes II e III, apresentaram um biofilme mais espesso que os suportes do reator SBBR A, como mostra a figura 40. Essa espessura de biofilme pode também explicar a diminuição mais acentuada da eficiência de remoção da CQO do SBBR B entre as semanas 12 a 14 (figura 39 b)), comparativamente ao SBBR A, pois a necessidade de oxigénio para manter o sistema estável seria maior.

Desta perturbação e respetiva recuperação nos sistemas pode-se concluir que o reator combinando o tratamento químico com biológico (SBBR B) é mais robusto no que respeita a alterações no meio, ao contrário do reator convencional diretamente alimentado por efluente bruto. Também o facto de o biofilme ser mais espesso nos suportes do reator SBBR B, pode significar uma maior produção de EPS face a uma ameaça, que neste caso seria o efluente pré tratado com processo de Fenton homogéneo (Wang *et al.*, 2006 e Liang *et al.*, 2010).



Figura 40 – Espessura do biofilme nos suportes BF 40 do reator SBBR A à esquerda, e do reator SBBR B à direita, antes da operação de lavagem (passagem por efluente bruto decantado).

4.3.3 Análise do comportamento dos reatores num ciclo de operação

Para perceber o comportamento dos reatores durante cada regime de operação, e de forma a compreender se os tempos de ciclo seriam os adequados, foi feita uma análise à CQO nos dois reatores ao longo de um ciclo completo de 2,5 dias (regime II) e 7 dias de duração (regime III), cujos resultados se encontram na figura 41.

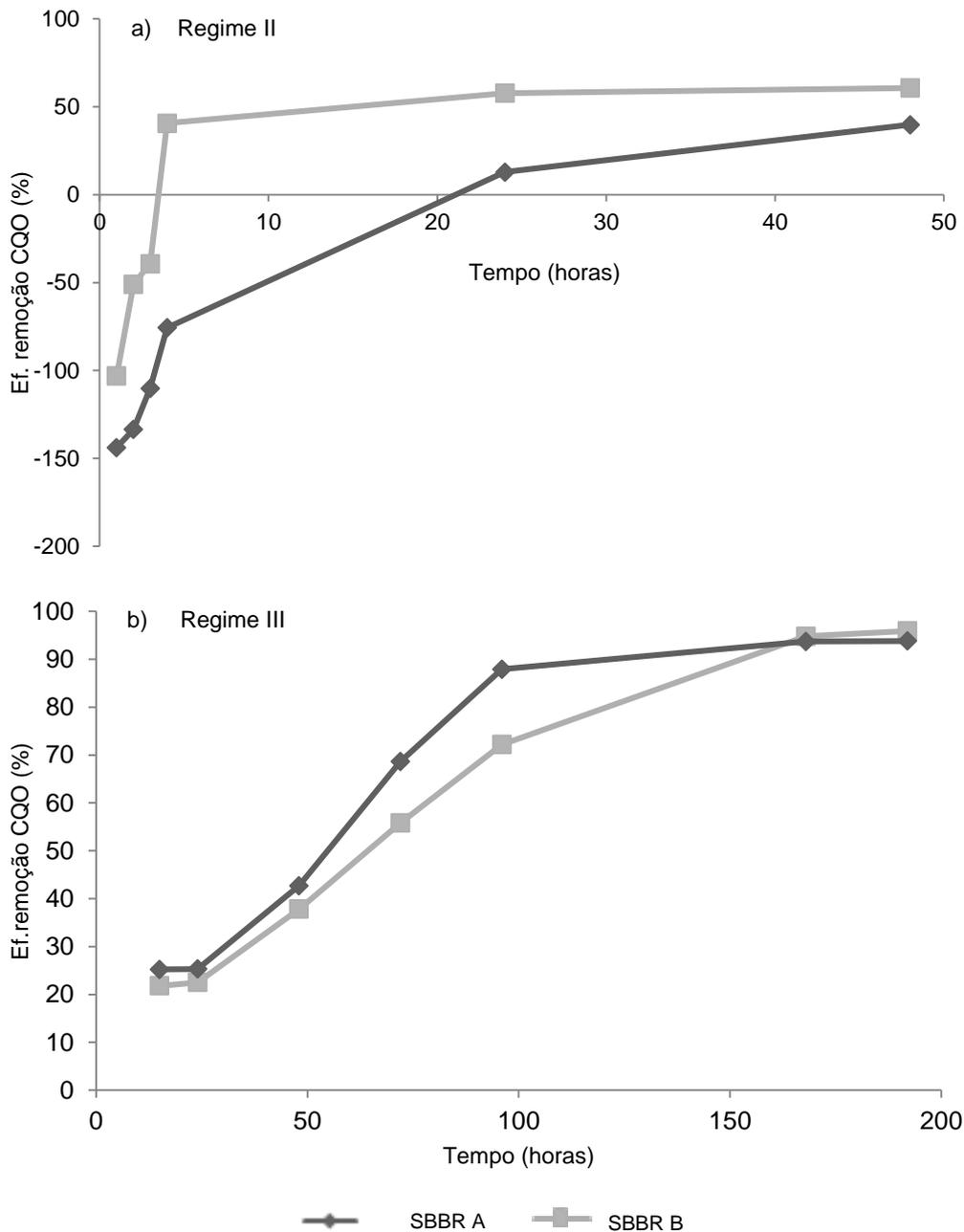


Figura 41 – Acompanhamento de um ciclo completo de operação com as respetivas eficiências de remoção da CQO nos dois reatores, SBBR A e SBBR B; a) em cima - regime II - ciclo de 2,5 dias; b) em baixo - regime III - ciclo de 7 dias ou 168h. Nota: no gráfico b) é ainda apresentada uma amostra ao 8º dia (192h).

Da análise da figura 41 verifica-se que no primeiro caso (figura 41 a)), com um tempo de ciclo de 2,5 dias, e um volume de alimentação de 1L, o reator SBBR A só começa a ter eficiências de remoção quantificáveis a partir da 4^o hora de tratamento, enquanto no reator SBBR B esta começa a observar-se a partir das 3 horas de tratamento. Na amostra retirada às 24h, o reator SBBR A tinha removido apenas 13% da CQO em relação ao reator SBBR B que já tinha removido 58%. Logo, a maior parte da CQO, em ambos os reatores, foi removida nas primeiras 24h de reação. Esta rapidez por parte do reator SBBR B, na remoção de CQO nas primeiras horas, pode ser devido ao aumento da biodegradabilidade e remoção de compostos recalcitrantes que é feita no pré tratamento químico, que faz com que o reator SBBR B consiga degradar mais fácil e rapidamente a matéria orgânica (Martins *et al.*, 2010).

Na figura 41 b), relativa ao regime III (tempo de ciclo de 7 dias), em que o volume alimentado é de 3L, verifica-se que a remoção da CQO se dá sobretudo nos 4 primeiros dias (96h), apresentando uma eficiência de remoção de 87,9% para o reator SBBR A e 72,2% para o SBBR B. No final do ciclo (7d), o reator SBBR B apresenta uma eficiência de remoção ligeiramente superior (94,8%) ao reator SBBR A (93,7%). A figura 42 b) apresenta ainda resultados para um oitavo dia, tendo esta análise sido feita para perceber se o aumento da duração do ciclo influenciaria a eficiência de remoção, o que não se comprovou, visto que os valores se encontram muito próximos aos do dia 7, o que significa que não seria vantajoso aumentar a duração do ciclo.

4.3.4 Análise da microfauna dos reatores biológicos

Foi feita a observação da microfauna existente na parte periférica (mais externa) dos suportes de biofilme dos reatores SBBR ao longo do período de estudo, tendo-se registado a ocorrência de diversos tipos de protozoários, nomeadamente *Colpoda* e *Colpidium* do grupo dos ciliados nadadores, *Aspidisca*, *Euplotes* e *Acineria* do grupo dos ciliados móveis de fundo, por vezes *Epistylis* e *Vorticella* do grupo dos protozoários sésseis e foram vistos ainda rotíferos e nematodes, pertencentes ao grupo dos metazoários. Os protozoários frequentemente observados e mais abundantes em ambos os ciclos foram os ciliados nadadores, bem como alguns metazoários como os nematodes. Com uma ocorrência esporádica e densidades inferiores, os ciliados móveis de fundo e sésseis.

Segundo Madoni (1994) e Barroso (2012) a predominância de pequenos flagelados e ciliados nadadores indica-nos que a carga aplicada é muito forte, o tempo de contacto fraco, e que as lamas podem encontrar-se pouco oxigenadas, apresentando

uma atividade biológica insuficiente no sistema. Esta caracterização corresponde a um IBL (Índice Biótico de Lamas) de valor 5, pertencendo à classe III na tabela de conversão de Madoni. No entanto, é de salientar que este tipo de avaliação foi feita para processos de lamas ativadas, isto é, biomassa em suspensão, e os reatores em questão são do tipo biomassa fixa, sendo que a observação foi feita aos organismos que se encontravam na periferia dos suportes, podendo não ser estes os mais representativos da camada de biofilme.

Martín-Cereceda *et al.* (2000) estudaram a distribuição das comunidades de protozoários e metazoários no biofilme de um RBC. Durante o acompanhamento viram que a aparência do biofilme se apresentou distinta durante as três fases estudadas (início, fase intermédia e fase final do tratamento biológico). Inicialmente o biofilme apresentou um aspeto gelatinoso e fácil de remover, posteriormente, na fase intermédia, foi a fase em que o biofilme apresentou uma espessura maior (5 a 10 mm), finalmente, na última fase, foi quando o biofilme se apresentou mais fino, mas mais compacto. Também na coloração foram observadas diferenças, enquanto nas duas primeiras fases o biofilme apresentou uma coloração mais acinzentada com algumas zonas brancas (bactérias filamentosas), na terceira fase apresentou uma cor que tendia para o castanho. Comparativamente com o biofilme observado nos suportes dos reatores SBBR, ao longo das 16 semanas de estudo, também estes começaram por exibir uma coloração mais acinzentada, que se foi posteriormente modificando para os tons castanhos/amarelados, conforme se pode observar na figura 42. Também a espessura do biofilme se apresentou maior numa fase intermédia de estudo em ambos os reatores.



Figura 42 – Espessura e coloração de biofilme ao longo das 16 semanas de operação do reator SBBR B, da esquerda para a direita, sendo as imagens correspondentes ao fim de cada regime (I, II e III, respetivamente).

Relativamente aos organismos da microfauna encontrados nos biofilmes, Martín-Cereceda *et al.* (2002) referem que formas como *Aspidisca*, *Acineria*, *Vorticella* e *Epistylis* são as mais abundantes durante todas as fases do biofilme, o que se pôde observar neste trabalho. Para além dessas formas foram também observados *Litonotus*, que segundo os mesmos autores são um género que está normalmente associado a um decréscimo na carga orgânica, aumentando de número quando o fator orgânico decresce. Para além disso, os autores afirmam ainda que organismos do género *Colpidium* estão associados a cargas de CBO_5 mais elevadas, correspondendo a uma primeira fase do tratamento biológico, enquanto *Litonotus* está associado a cargas de CBO_5 mais baixas. Comparando este caso com os reatores SBBR, *Colpidium* foi um dos organismos mais observados no regime I, correspondente à aclimação dos reatores, e *Litonotus* foi muito observado no regime II, quando os reatores se encontravam aclimatados. Na passagem do regime II para o III, *Litonotus* foi reduzindo a sua abundância, acabando mesmo por desaparecer. O seu desaparecimento deu-se definitivamente na semana 13, semana correspondente ao abaixamento brusco do OD. Com efeito, é conhecido que os parâmetros físico-químicos assumem grande importância na abundância deste organismo (Martín-Cereceda *et al.*, 2002).

4.3.5 Quantificação do teor de ferro no efluente do SBBR B

A quantidade de sulfato de ferro utilizado no pré tratamento químico de oxidação pelo processo de Fenton homogéneo, poderia ser um entrave à utilização desta integração de processos, pois de acordo com o DL n.º 236/98 (que regula a descarga destes efluentes) a quantidade máxima permitida é de 2 mg/L de ferro total no efluente à saída. Foi assim efetuada uma análise à quantidade de ferro, por espectroscopia de absorção atómica, em duplicado, em 3 tipos de amostras: ao efluente à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo), ao efluente à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo), mas desta vez após passagem por um filtro, simulando um filtro de areia, e finalmente ao efluente à saída do reator biológico SBBR B (efluente tratado), que foi alimentado com o efluente pré tratado pelo processo de Fenton homogéneo. Utilizando o método da curva de calibração, as concentrações das amostras foram encontradas e os resultados apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Concentração de ferro (mg/L) nas amostras analisadas por absorção atômica em 3 condições distintas, à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo), à saída do pré tratamento químico (processo de Fenton homogéneo) e passagem por filtro e à saída do reator biológico SBBR B, no fim do tratamento (n=3).

Amostra	Concentração de ferro (mg/L)
Saída Fenton	0,246 ± 0,014
Saída Fenton + filtração	0,214 ± 0,013
Saída SBBR B	0,028 ± 0,006

Pode concluir-se da análise da tabela que a quantidade de ferro no efluente, tanto à saída do pré tratamento pelo processo de Fenton homogéneo, quanto à saída do reator biológico, não representa qualquer incumprimento de acordo com a legislação em vigor, apresentando quantidades muito baixas deste metal. De notar ainda a diferença nas amostras filtradas, que apresentam valores mais baixos de ferro; no entanto, esse passo não seria necessário, tendo em conta os baixos valores apresentados por ambos os casos.

4.3.6 Análise da conformidade do efluente tratado em SBBR com a legislação

De acordo com o DL n.º 236/98 de 1 de Agosto, onde se encontram apresentados os VLE para os diferentes parâmetros dos efluentes à saída do tratamento, a CQO não pode ultrapassar o valor de 150 mgO₂/L e a CBO₅ o valor de 40 mgO₂/L. Na tabela 21 estão apresentados os valores médios, mínimos e máximos atingidos no tratamento de efluente vinícola com os dois reatores biológicos, para os dois regimes estudados (tempo de ciclo de 2,5 e 7 dias).

Tabela 21 – Valores médios, mínimos e máximos obtidos nos dois reatores (SBBR A e SBBR B) nos diferentes tempos de ciclo. ER = eficiência de remoção, CQO final = CQO final, CBO₅f = CBO₅ final, à saída dos reatores biológicos.

Parâmetros avaliados	Tempo Ciclo = 2,5 dias		Tempo Ciclo = 7 dias	
	Média ± SD	Mín - Máx	Média ± SD	Mín - Máx
CQOf SBBR A (mgO ₂ /L)	520 ± 112	376 - 640	567 ± 235	296 - 2660
CQOf SBBR B (mgO ₂ /L)	205 ± 74	149 - 314	551 ± 248	223 - 1970
ER CQO SBBR A (%)	41 ± 11	19 - 50	86 ± 11	8 – 96
ER CQO SBBR B (%)	68 ± 13	52 - 82	86 ± 8	73 – 95
CBO ₅ f SBBR A (mgO ₂ /L)	51 ± 23	17 - 83	33	-
CBO ₅ f SBBR B (mgO ₂ /L)	23 ± 7	14 - 30	10	-
ER CBO ₅ SBBR A (%)	69 ± 23	26 - 93	98	-
ER CBO ₅ SBBR B (%)	90 ± 3	87 - 93	99	-

Nota: VLE CQO = 150 mgO₂/L, VLE CBO₅ = 40 mgO₂/L.

À exceção da semana 13, onde a CQO à saída dos reatores tomou valores de 2660 mgO₂/L e 1970 mgO₂/L, no reator SBBR A e SBBR B, respetivamente, todos os outros valores estão representados na média da tabela 21. Esta diferença nos valores ter-se-á devido à brusca diminuição do OD observado nesta semana (2,41 e 1,60 mg/L nos reatores SBBR A e SBBR B). Na tabela verifica-se que, relativamente ao regime II, o reator SBBR A apresentou eficiências de remoção de 41% e 69% de CQO e CBO₅, respetivamente. Já o SBBR B apresentou eficiências de remoção de 68% e 90% para os mesmos parâmetros. Quando vistos os valores mínimos e máximos da CQO final nos reatores percebe-se que o reator SBBR B apresenta valores na gama dos 149 – 314, o que nos indica que seria possível tratar este efluente por este método apenas com algumas afinações, para que os valores à saída não ultrapassassem o VLE. Já com o uso do reator SBBR A o efluente tratado não apresenta nenhum valor dentro do que é imposto a legislação e possui valores máximos de CQO na ordem dos 640 mg O₂/L, pelo que já não seria tão fácil conseguir um tratamento concordante com a legislação sem fazer modificações mais complexas no processo. Relativamente ao regime III, ambos os reatores apresentaram valores de eficiências de remoção de CQO na ordem dos 86%. Relativamente à CBO₅, apesar das semelhanças na eficiência de remoção, o reator SBBR B apresentou sempre valores na descarga inferiores ao limite imposto legalmente, enquanto o SBBR A, apesar da eficiência de remoção elevada, ultrapassou muitas vezes o limite legal de descarga para este parâmetro (regime II).

Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

5.1 Conclusões

A combinação de processos de oxidação química e degradação biológica no tratamento de efluentes vinícolas foi estudada neste trabalho e apresenta algumas vantagens face à utilização isolada de cada um dos métodos, uma vez que permite ultrapassar as limitações na aplicabilidade de cada processo e explorar sinergias, permitindo atingir um tratamento mais eficiente, quer do ponto de vista técnico, quer económico.

A oxidação química permite oxidar os compostos orgânicos presentes no efluente, gerando compostos intermediários menos tóxicos e mais facilmente biodegradáveis, através do aumento da razão CBO_5/CQO . Muitos destes compostos são recalcitrantes, não sendo possível a sua eliminação por processos biológicos. Esta tecnologia apresenta elevados custos quando utilizada isoladamente, mas quando integrada com processos biológicos torna-se competitiva a nível de custos e superior a nível de eficiência, em comparação com qualquer uma das técnicas atuando isoladamente.

Este trabalho dividiu-se em 3 fases e na primeira procedeu-se à colonização de dois tipos diferentes de suportes. O suporte BF40 obteve os melhores resultados numa conjugação de diversos parâmetros, como a presença do valor mais elevado de SVT (25,6 mg por suporte), isto é, de biofilme formado, custos menos elevados, necessidade de menor número de suportes e não colmatção, em comparação com o suporte BF9. Apesar da maior área de superfície específica ($800 \text{ m}^2/\text{m}^3$) do BF 9, em comparação com o BF40 ($305 \text{ m}^2/\text{m}^3$), e aquele apresentou piores resultados, chegando-se à conclusão de que a biomassa na parte externa do suporte não ficava aderida, fazendo com que o valor de $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ não correspondesse à realidade. Nos suportes do tipo BF40 foi visível a aderência da biomassa na sua parte exterior.

Na segunda fase dois processos físico químicos foram estudados e otimizados, a coagulação e floculação, e o processo de Fenton homogéneo. Este último mostrou ser o mais adequado, tendo como critério de escolha o aumento da biodegradabilidade do efluente. Após a otimização do processo, a razão mássica $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4$ e a concentração de sulfato de ferro de 1g/L foram escolhidas, obtendo-se o melhor valor de biodegradabilidade (0,41). Estes resultados, juntamente com o facto de o

processo ser ambientalmente mais sustentável devido à utilização de reagentes inertes, e ao seu custo comparado com o método anterior, fizeram com que fosse o método escolhido para o pré tratamento do efluente.

Finalmente na última fase, dois reatores biológicos do tipo SBBR foram montados e operados em 3 diferentes regimes. O reator SBBR A foi alimentado com efluente bruto sem pré tratamento e o SBBR B com o efluente pré tratado com Fenton. Os reatores operaram com um TRH de 7 dias e após 4 semanas de aclimação seguiram-se seis semanas com os reatores a funcionar com um ciclo de duração de 2,5 dias, com um volume de alimentação de 1L, e nas seis semanas seguintes com um ciclo de duração de 7 dias, com um volume de alimentação de 3L. Da operação dos reatores algumas conclusões podem ser retiradas, nomeadamente em relação ao teor de oxigénio dissolvido, pois a partir de valores inferiores a 3 mg/L verificaram-se problemas no tratamento do efluente, contrariamente a processos em que a biomassa se encontra em suspensão que usam teores de OD mais baixos. O facto de não existir um período de decantação nos reatores deste tipo faz com que o efluente possa ser descarregado com alguma turbidez e alguma biomassa em suspensão proveniente do desprendimento dos suportes. Um decantador secundário poderia ser utilizado como solução para este problema. A lavagem dos suportes mostrou também ser uma prática necessária aquando da utilização destes suportes, devido a estes se encontrarem estáticos nos reatores. Essa operação reflete-se num custo que necessita ser ponderado.

O tratamento utilizando o processo de Fenton homogéneo e o SBBR B mostrou ser suficiente para tratar o efluente em termos de CQO e CBO₅, com eficiências de remoção médias para os regimes estudados, de 77% e 95%, para a CQO e CBO₅ respetivamente, cumprindo-se geralmente o VLE. Já no reator SBBR A, alimentado com efluente bruto sem qualquer pré tratamento, obtiveram-se eficiências de remoção de CQO e CBO₅ de 64% e 84%, respetivamente. Neste reator, o efluente descarregado não conseguiu atingir valores de descarga inferiores aos VLE exigidos pelo DL nº 236/98, sendo necessário um tratamento de afinamento posterior.

Esta integração de processos (processo de fenton homogéneo + SBBR) no tipo de efluente tratado, o vinícola, acarreta ainda mais vantagens, visto ser um efluente sazonal, quer em termos de caudais quer em carga orgânica. Esta opção conseguiria não só diminuir o sobredimensionamento existente na maioria das ETAR vinícolas, proporcionando uma diminuição no tamanho das instalações, mas também uma maior eficiência no tratamento dos efluentes.

Finalmente, a participação na conferência IJUP 2015 (Anexo VI), bem como a integração neste estágio no ambiente da empresa *Adventech,Lda*, foram uma mais-valia

para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Desde o trabalho laboratorial desenvolvido, às visitas técnicas efetuadas a diversas ETAR, tudo fez parte de uma experiência enriquecedora.

5.2 Perspetivas de trabalho futuro

Os seguintes pontos desenvolvidos neste trabalho poderiam ser estudados mais detalhadamente em trabalhos futuros:

- Testar outros tipos de suportes com diferentes morfologias;
- Realizar a identificação e caracterização dos microrganismos presentes no biofilme, por meio de técnicas mais avançadas, como por exemplo por microscopia confocal;
- Avaliar a eficiência do SBBR variando a razão de enchimento com o intuito de otimizar a quantidade de suportes necessários, já que no presente trabalho se utilizou uma razão fixa de 25%;
- Investigar a influência de distintos tempos de retenção hidráulicos no comportamento dos reatores, visto que foi sempre utilizado o mesmo tempo de 7 dias;
- Experimentar diferentes tipos de EB com diferentes cargas orgânicas nos ensaios de processo de Fenton homogéneo;
- Ainda relativamente ao processo de oxidação química com Fenton, seria interessante, do ponto de vista ambiental e económico, estudar a possibilidade de reciclar o ferro utilizado;
- Propõem-se ainda a otimização do processo de Fenton homogéneo para operação em contínuo, com vista à aplicação desta tecnologia nas estações de tratamento de águas residuais industriais reais (ou seja, o seu *scale-up*).

Capítulo 6 - Bibliografia

- Almeida, E. R. L. (2008). Avaliação da Biodegradabilidade Aeróbia de Efluentes Vinícolas. Tese de Mestrado em Gestão Ambiental Materiais e Valorização de Resíduos. Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro, Aveiro. 104 pp.
- Alves, M. M. Mota, M. Novais, J.M. (1994). Estudo comparativo de suportes para reactores anaeróbios de leito fluidizado. Atas da 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Portugal. pp 47-56.
- Amorim, A. K. B., Zaiat, B. Foresti, E. (2005). Performance and stability of an anaerobic fixed bed reactor subjected to progressive increasing concentrations of influent organic matter and organic shock loads. *Journal of Environmental Management*. **76**: 319–325.
- Andreottola, G., Foladori, P., Ragazzi, M. e Villa, R. (2002). Treatment of winery wastewater in a sequencing batch biofilm reactor. *Water Science and Technology*. **45**(12): 347-354.
- Andreottola, G., Foladori, P. e Ziglio, G. (2009). Biological treatment of winery wastewater: an overview. *Water Science Technology*. **60**(5): 1117-1125.
- Anjo, S. N. C. (2008). Desempenho de reactores SBR para o tratamento de efluentes vínicos. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro, Aveiro. 91 pp.
- Aygun, A., Nas, B., Berktaş, A. e Ates, H. (2013). Application of sequencing batch biofilm reactor for treatment of sewage wastewater treatment: effect of power failure. *Desalination and Water Treatment*. **52**: 6956-6965.
- Barroso, A. F. S. (2012). Avaliação do desempenho de uma ETAR de lamas ativadas através do estudo das comunidades microbiológicas do licor misto. Tese de Mestrado em Biologia e gestão da Qualidade da Água. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 98 pp.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P. e Cecchi, F. (2010). Application of a membrane bioreactor for winery wastewater treatment. *Water Science & Technology*. **62**(12): 2754-2759.
- Borges, M.-T., Sousa, A., De Marco, P., Matos, A., Honigová, P. e Castro, P. M. L. (2008). Aerobic and anoxic growth and nitrate removal capacity of a marine denitrifying bacterium isolated from a recirculation aquaculture system. *Microbial Ecology*. **55**: 107–118.

- Bories, A., Sire, Y. e Colin, T. (2005). Odorous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation in ponds. *Water Science & Technology*. **51**(1): 129-136.
- Borkar, R. P., Gulhane, M. L. e Kotangale, A.J. (2013). Moving Bed Biofilm Reactor – A New Perspective in Wastewater Treatment. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology*. **6**(6): 15-21.
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S. e Peres, J. A. (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*. **263**(1-3): 226-232.
- Brito, A. G., Peixoto J., Oliveira, J. M., Oliveira, J. A., Costa, C., Nogueira, R. e Rodrigues, A. (2007). Brewery and winery wastewater treatment: some focal points of design and operation – chapter 7 in: Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. Springer. Nova Iorque. pp 109-131.
- Castro, J. P. e Faria, P. (2001). Projecto de Investigação - Oxidação Química com Reagente de Fenton. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 50 pp
- Chai, S., Guo, J., Chai, Y., Cai, J. e Gao, L. (2014). Anaerobic treatment of winery wastewater in moving bed biofilm reactors. *Desalination and Water Treatment*. **52**: 1841–1849.
- Chen, S., Sun, D. e Chung, J. S. (2007). Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*. **144**(1-2): 577-584.
- Chen, Y. P., Zhang, P., Guo, J. S., Fang, F., Gao, X. e Li, C. (2013). Functional groups characteristics of EPS in biofilm growing on different carriers. *Chemosphere*. **92**(6): 633-638.
- Cheng, K.C., Demirci, A. e Catchmark, J. M. (2010). Advances in biofilm reactors for production of value-added products. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **87**(2): 445-456.
- Coetze, G., Malandra, L., Wolfaardt, G.M., Viljoen-Bloom, M. (2004). Dynamics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent. *Water SA*. **30**(3): 407-412.
- Dantas, T. L. P. (2005). Decomposição de hidrogénio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis. 106 pp.

- Dantas, T. L. P., Mendonça, V. P., José, H. J., Rodrigues, A. E. e Moreira R. F. P. M. (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*. **118**(1-2): 77-82.
- De Laat, J., Le, G. T. e Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*. **55**(5): 715-723.
- Dezotti, M. (2008). Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química. Editora E-papers. 359 pp.
- Di Iaconi, C., Lopez, A., Ramadori, R., Di Pinto, A.C. e Passino, R. (2002). Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). *Water Research*. **36**: 2205-2214.
- Di Iaconi, C., Ramadori, R., Lopez, A., Passino, R. (2004). Preliminary biomass characterization in a SBBR. *Annali di chimica*. **94**(12):889-898.
- Ding, D., Feng, C., Jin, Y., Hao, C., Zhao Y. e Suemura, T. (2011). Domestic sewage treatment in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with an intelligent controlling system. *Desalination*. **276**(1-3): 260-265.
- Dong-Seog, K., No-Sung, J., Young-Seek, P. (2008). Characteristics of nitrogen and phosphorus removal in SBR and SBBR with different ammonium loading rates. *Korean Journal of Chemical Engineering*. **25**(4): 793-800.
- Donlan, R. M. (2002). Biofilms: Microbial Life on Surfaces. *Emerging Infectious Diseases*. **8**(9): 881 – 890.
- Durán-Moreno, A., García-González, S. A., Gutiérrez-Lara, M. R., Rigas, F. e Ramírez Zamora, R. M. (2010). Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *Journal of Hazardous Materials*. **186**: 1652–1659.
- Elmolla, E. S. e Chaudhuri, M. (2011). Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. **192**(3): 1418-1426.
- Ferraz, M. M. P. F. (2012). Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Perfil de Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 135 pp.
- Furlan, F. R. (2008). Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis. 151 pp.

- Ganesh, R., Rajinikanth, R., Thanikal, J. V., Ramanujam, R. A. e Torrijos, M. (2010). Anaerobic treatment of winery wastewater in fixed bed reactors. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. **33**: 619-628.
- Gogate, P. R. e Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*. **8**: 553-597.
- Gonzalez, O., Esplugas, M., Sans, C., Torres, A. e Esplugas, S. (2009). Performance of a sequencing batch biofilm reactor for the treatment of pre-oxidized sulfamethoxazole solutions. *Water Research* **43**: 2149-2158.
- Gozaló, V.C. e Fejfar, J. L. (2014). Estudo da degradação de hidrocarbonetos derivados da gasolina por meio de processo foto fenton empregando reator contínuo. Anais do 6.º Seminário Mauá de Iniciação Científica, S. Paulo, Brasil. pp 1-10.
- Guglielmi, G., Andreottola, G., Foladori, P. e Ziglio, G. (2009). Membrane bioreactors for winery wastewater treatment: case-studies at full scale. *Water Science Technology* **60**(5): 1201-1207.
- Guieysse, B. e Norvill, Z. N. (2014). Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment. *Journal of Hazardous Materials*. **267**: 142-152.
- Gullicks, H., Hasan, H., Das, D., Moretti, C. e Hung, Y. (2011). Biofilm Fixed Film Systems. *Water*. **3**: 843-868
- Ioannou, L. A., Puma, G. L. e Fatta-Kassinos, D. (2014). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **286**: 343-368.
- Jourjon, F., Racault, Y. e Rochard, J. (2001). Effluents vinicoles: gestion et traitements. Editions Féret, Bordéus, França
- Jourjon, F., Khaldi, S., Reveillere, M., Thibault, C., Poulard, A., Chretien P. e Bednar, J. (2005). Microbiological characterization of winery effluents: an inventory of the sites for different treatment systems. *Water Science Technology*. **51**(1): 19-26.
- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Maldonado, M. I. e Coronado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*. **144**: 124-130.
- Laat, J. D., Le, G. T. e Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*. **55**: 715-723.

- Lawrence, J. R., Neu, T. R. e Marshall, K. C. (2002). Colonization, adhesion, aggregation, and biofilms – chapter 42 in: Hurst, C. J., Crawford, R. L., Knudsen, G. R., McInerney, M. J. e Stetzenbach, L. D. *Manual of Environmental Microbiology*. Second edition, American Society for Microbiology, Washington DC. pp 466 – 472.
- Lazarova, V. e Manem, J. (1995). Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Research*. **29**(10): 2227-2245.
- Levstek, M. e Plazl, I. (2009). "Influence of carrier type on nitrification in the moving-bed biofilm process. *Water Science and Technology*. **59**(5): 875-882.
- Liang, Z., Li, W., Yang, S. e Du, P. (2010). Extraction and structural characteristics of extracellular polymeric substances (EPS), pellets in autotrophic nitrifying biofilm and activated sludge. *Chemosphere*. **81**: 626-632.
- Lin, H., Gao, W., Meng, F., Liao, B.Q., Leung, K.T., Zhao, L., Chen, J. e Hong, H. (2012). Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **42**(7): 677-740.
- Lo, I.W., Lo, K. V., Mavinic, D. S., Shiskowski, D. e Ramey, W. (2010). Contributions of biofilm and suspended sludge to nitrogen transformation and nitrous oxide emission in hybrid sequencing batch system. *Journal of Environmental Sciences*. **22**(7): 953–960
- Lofrano, G. e Meric, S. (2015). A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state-of-the-art. *Desalination and Water Treatment*. 1-18.
- López-López, C., Martín-Pascual, J., González-Martínez, A. e Calderón, K. (2012). Influence of filling ratio and carrier type on organic matter removal in a moving bed biofilm reactor with pretreatment of electrocoagulation in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health.,Part A*. **47**: 1759–1767.
- Lucas, M. S., Mouta, M., Pirra, A. e Peres, J. A. (2009). Winery wastewater treatment by a combined process: long term aerated storage and Fenton's reagent. *Water Science and Technology*. **60**(4): 1089-1095.
- Mace, S. e Mata-Alvarez, J. (2002). Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **41**(23): 5539-5553.
- Madoni, P. A. (1994). Sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Research*. **28**(1): 67–75.
- Malandra, L., Wolfaardt, G., Zietsman, A. e Viljoen-Bloom, M. (2003). Microbiology of a biological contactor for winery wastewater treatment. *Water Research*. **37**(17): 4125-4134.

- Malone, R. F. e Pfeiffer, T. J. (2006). Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*. **34**: 389–402.
- Martín-Cereceda, M, Serrano, S. e Guinea, A. (2000). Biofilm communities and operational monitoring of a rotating biological contactor system. *Water, Air, and Soil Pollution* **126**: 193–206.
- Martín-Cereceda, M., Zamora, J., Pérez-Uz, B. e Guinea, A. (2002). Ciliate communities of rotating biological contactor biofilms: a multivariate approach. *Systematic and applied microbiology*. **25**: 301-313.
- Martins, R. C., Amaral-Silva, N. e Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. **99**: 135-144.
- Matos, M., Alves, C., Campos, J. L., Brito, A. G. e Nogueira, R. (2011). Sequencing batch biofilm reactor: from support design to reactor operation. *Environmental Technology*. **32**(10): 1121-1129.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. McGraw-Hill, Fourth Edition. Boston. 823 pp
- Mittal, A. (2011). Biological Wastewater Treatment. *Water Today*. Fulltide. 32-44.
- Mohan, S. V., Rao, N. C. e Sarma P. N. (2007a). Composite chemical wastewater treatment by biofilm configured periodic discontinuous batch process operated in anaerobic metabolic function. *Enzyme and Microbial Technology*. **40**(5): 1398-1406.
- Mohan, S. V., Rao, N. C. e Sarma, P. N. (2007b). Low-biodegradable composite chemical wastewater treatment by biofilm configured sequencing batch reactor (SBBR). *Journal of Hazardous Materials*. **144**(1-2): 108-117.
- Monteiro, A. L. S. N. (1996). Caracterização das águas e optimização do funcionamento de ETARs vitivinícolas. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente – ramo de Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 114 pp.
- Morais, L. C. P. (2005). Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica. Ph.D. Thesis. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 257 pp.
- Mosteo, R., Ormad, M. P. e Ovelleiro, J. L. (2007). Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water Science and Technology*. **56**(2): 89-94.
- Mosteo, R., Sarasa, J., Ormad, M. P., e Ovelleiro, J. L. (2008). Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*. **56**: 7333–7338.

- Moura, R. P. (2009). Avaliação da eficácia de tratamento biológico conjunto de efluente de vinificação e água residual doméstica. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Especialização em Gestão. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 92 pp.
- Neyens, E. e Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. **98**: 33–50.
- Odegaard, H., Gisvold, B. e Strickland, J. (2000). The influence of carrier size and shape in a moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*. **41**(4/5): 383–391.
- Oliveira, D. S., Prinholato, A. C., Ratusznei, S. M., Rodrigues J. A. D., Zaiat, M. e Foresti, E. (2009). AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: effect of organic load and fill time. *Journal of Environmental Management*. **90**(10): 3070-3081.
- Oller, I., Malato, S. e Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. *Science of the Total Environment*. **409**(20): 4141-4166.
- Ortigara, A. R. C., Sezerino, P. H., Bento, A. P. e Scaratti, D. (2009). Quali-quantitative characterization and wastewater treatment of a winery located in the mid-west of Santa Catarina state, South of Brazil. *Water Science and Technology*. **60**(4): 1025-1031.
- Pavanelli, G. (2001). Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Tese de mestrado em hidráulica e saneamento. Escola de Engenharia de S. Carlos - Universidade de S. Paulo, S. Carlos. 216 pp.
- Pedersen, L.F., Oosterveld, R. e Pedersen, P. B. (2014). Nitrification performance and robustness of fixed and moving bed biofilters having identical carrier elements. *Aquacultural Engineering*. **65**: 37-45.
- Pfeiffer, T. J. e Wills, P. S. (2011). Evaluation of three types of structured floating plastic media in moving bed biofilters for total ammonia nitrogen removal in a low salinity hatchery recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering* **45**(2): 51-59.
- Pintor, A. M. A., Vilar, V. J. P., Martins, R. J. E. e Boaventura, R. A. R. (2010). Utilização da água de lavagem das rolhas, com elevado teor de H₂O₂, no trabalho do efluente da cozedura da cortiça por oxidação foto-fenton solar. XVII Congresso brasileiro de engenharia química. Brasil. pp 179-188.
- Pirra, A. J. D. (2005). Caracterização e Tratamento de Efluentes Vinícolas da Região Demarcada do Douro. Ph.D. Thesis. Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real. 296 pp

- Prendergast, J., Rodgers, M. e Healy, M. G. (2005). The Efficiency of a Sequencing Batch Biofilm Reactor in Organic Carbon and Phosphorus Removal. *Journal of Environmental Science and Health*. **40**(8): 1619-1626.
- Purswani, J., Juárez, B., Rodelas, B., González-López, J. e Pozo, C. (2011). Biofilm formation and microbial activity in a biofilter system in the presence of MTBE, ETBE and TAME. *Chemosphere*. **85**: 616–624.
- Queirós, D. B. (2013). Aplicação de um Novo Processo Homogêneo de Foto-Fenton Solar usando Complexos de Ferro(III) com Ligandos Orgânicos na Degradação do Antibiótico Oxitetraciclina Administrado em Aquacultura. Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. 81 pp.
- Rodezno, L. A. E. (2004). Biological treatment of industrial wastewater containing high concentrations of linear alkylbenzene sulfonate (las). Tese de mestrado em Engenharia Civil. Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. 127 pp.
- Rodgers, M., Zhan, X. M. e Burke, M.D. (2004). Nutrient removal in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) using a vertically moving biofilm system. *Environmental Technology*. **25**: 211 – 218.
- Rodrigues, C. S. D. (2007). Tratamento de efluentes têxteis por processos combinados de oxidação química e biológica. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Área de especialização de Tratamento de Águas e Águas Residuais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 198 pp.
- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y. e Lygren, E. (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*. **34**: 322–331.
- Schneider, E. E. (2010). Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme. Tese de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 191 pp.
- Silva, M. M. M. (2010). Ensaio de coagulação floculação da água residual afluenta à ETAR de Avis. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa - Lisboa. 120 pp.
- Silva, R. C. (2009). Tratamento de esgoto sanitário em um reator de leito expandido em escala plena, operado com regiões anaeróbia e aeróbias sobrepostas. Tese de Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de S. Carlos da Universidade de S. Paulo. 192 pp

- Sipma, J., Osuna, M. B., Emanuelsson, M. A. E. e Castro, P. M. L. (2010). Biotreatment of Industrial Wastewaters under Transient-State Conditions: Process Stability with Fluctuations of Organic Load, Substrates, Toxicants, and Environmental Parameters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **40**(2): 147-197.
- Sirianuntapiboon, S., Jeeyachok, N. e Larplai, R. (2005). Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. *Journal of Environmental Management*. **76**(2): 177-183.
- Souza, B. S., Moreira, F. C., Dezotti, M. W. C., Vilar V. J. P. e Boaventura, R. A. R. (2013). Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. *Catalysis Today*. **209**: 201-208.
- Strong, P. J. e Burgess, J. E. (2008). Treatment methods for wine-related and distiller wastewaters: a review. *Bioremediation Journal*. **12**(2): 70-87.
- Suhr, K. I. e Pedersen, P. B. (2010). Nitrification in moving bed and fixed bed biofilters treating effluent water from a large commercial outdoor rainbow trout RAS. *Aquacultural Engineering* **42**(1): 31-37.
- Tengrui, L., Al-Harbawi, A. F., Bo, L. M., Jun, Z. e Long, X. Y. (2007). Characteristics of Nitrogen Removal from Old Landfill Leachate by Sequencing Batch Biofilm Reactor. *American Journal of Applied Sciences*. **4**(4): 11-14.
- Thanikal, J. V., Torrijos, M., Habouzit, F. e Moletta, R. (2007). Treatment of distillery vinasse in a high rate anaerobic reactor using low density polyethylene supports. *Water Science and Technology*. **56**(2): 17-24.
- Trindade, T., Manuel, R. (2006). Protocolo experimental - Ensaio de tratabilidade em águas residuais (Tratamentos físico-químicos: coagulação/floculação). Secção de Ambiente e Qualidade, Instituto superior de engenharia de Lisboa, departamento de engenharia química. pp 6-8.
- Tyagi, V. K., Lo, S.L., Appels, L. e Dewil, R. (2014). Ultrasonic Treatment of Waste Sludge: A Review on Mechanisms and Applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **44**(11): 1220-1288.
- Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J.L., Gamsans, X. e Tuhkanen, T. (2009). Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. **166**: 594-602.
- Valdivia, A., González-Martínez, S. e Wilderer, P. A. (2007). Biological nitrogen removal with three different SBBR. *Water Science and Technology*. **55**(7): 245-254.
- Velegraki, T. e Mantzavinos, D. (2015). Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catalysis Today*. **240**: 153-159.

- Vieira, M., Brito, A. G., Alves, C., Silva, D., Andrade, Z. e Nogueira, R. (2006). Remoção de azoto num reactor descontínuo sequencial de biofilme com arejamento intermitente de elevada frequência. *Water*. **3**: 843-868.
- Vieira, R. M. G. (2009). Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes da indústria vinícola. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 97 pp.
- Wang, Z., Liu, L., Yao, J. e Cai, W. (2006). Effects of extracellular polymeric substances on aerobic granulation in sequencing batch reactors. *Chemosphere*. **63**: 1728 – 1735.
- Wilderer, P. A., Irvine, R. L. e Goronszy, M. C. (2001). Sequencing Batch Reactor Technology. Volume 10 de Internacional Association on Water Quality: Scientific and technical report. IWA Publishing. 76 pp.
- Xavier, J. B., Picioreanu, C., Almeida, J. S. e Van Loosdrecht, M. C. M. (2003). Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. Boletim de Biotecnologia, Sociedade Portuguesa de Biotecnologia. **76**: 1-13.
- Xiao, Y., Zeng, G. M., Yang, Z. H., Liu, Y., Ma, Y. H., Yang, L., Wang, R. J. e Xu, Z. Y. (2009). Coexistence of nitrifiers, denitrifiers and anammox bacteria in a sequencing batch biofilm reactor as revealed by PCR-DGGE. *Journal of Applied Microbiology*. **106**(2): 496-505.
- Zhang, D. B., Wu, X. G. Wang, Y. S. e Zhang, H. (2013). Landfill leachate treatment using the sequencing batch biofilm reactor method integrated with the electro-Fenton process. *Chemical Papers*. **68**(6): 782-787.
- Zielińska, M. e Wojnowska-Baryła, I. (2004). Removal of Organic Compounds from Municipal Wastewater by Immobilized Biomass. *Polish Journal of Environmental Studies*. **13**: 573-577.
- Zinatizadeh, A. A. L., Mansouri, Y. Akhbari, A. e Pashaei, S. (2011). Biological treatment of a synthetic dairy wastewater in a sequencing batch biofilm reactor: Statistical modeling using optimization using response surface methodology. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. **17**(4): 485-495.

Webgrafia

- UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*): <http://www.unescoportugal.mne.pt/pt/temas/proteger-o-nosso-patrimonio-e-promover-a-criatividade/patrimonio-mundial-em-portugal/alto-douro-vinhateiro>, acedido em Junho de 2015
- <http://www.revistadevinhos.pt/artigos/show.aspx?seccao=reportagens&artigo=15459&title=portugal-e-o-mundo-os-numeros-do-vinho-e-da-vinha&idioma=pt>, acedido em Junho de 2015
- IVV (Instituto da Vinha e do Vinho): <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/125>, acedido em Junho de 2015
- <http://www.aquasure.fr/spip.php?article74>, acedido em Junho de 2015
- <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana07/epa02.html>, acedido em Junho de 2015 (imagem do SBR)
- <http://www.jaegerenvironmental.com/bio-pac.htm>
- <http://www.veoliawaterst.com/kaldnes/en/carriers.htm>
- <http://www.seagatefilters.com/Xtreme-Bio-Media/Xtreme-Bio-Media-X250-MediumSinking-p-49.html>
- <http://www.wassercare.com/plasticmedia.html>

Legislação consultada

- Decreto - Lei n.º 236/1998, de 1 de Agosto, acedido em: http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/fil_legisla/Dec-Lei_236_1998.pdf, em Maio de 2015.
- Decreto – Lei n.º 446/91, de 22 de Novembro, acedido em http://www.estg.ipg.pt/legislacao_ambiente/ficheiros/DL%20446-91.pdf, em Setembro de 2015.
- Diretiva n.º 86/278/CEE, de 12 de Junho, acedida em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31986L0278:PT:HTML>, em Setembro de 2015.
- Diretiva n.º 91/271/CEE, de 21 de Maio, acedida em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:31991L0271>, em Setembro de 2015.
- Portaria n.º 176/96, de 3 Outubro (II Série), acedida em: http://aguasdivertidas.ccems.pt/AguasResiduais/ETAR-FS/Portaria_176-96.htm, em Setembro de 2015.
- Diretiva Quadro de Água, 2000/60/CE, de 23 de Outubro, acedida em: http://www.apambiente.pt/dqa/assets/01-2000_60_ce---directiva-quadro-da-%C3%A1gua.pdf, em Setembro de 2015.
- Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro, acedida em: http://www.apambiente.pt/dqa/assets/lei-58_2005-lei-da-%C3%A1gua.pdf, em Setembro de 2015.
- Decreto – Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, acedida em: http://www.estg.ipg.pt/legislacao_ambiente/ficheiros/DL%20273-98.pdf, em Setembro de 2015.
- Portaria 209/2004, de 3 de Março, acedida em: <http://www.ccdr-lvt.pt/pt/portaria-209-2004--de-3-de-marco/7172.htm>, em Setembro de 2015.
- Decreto – Lei n.º 74/90, de 7 de Março, acedido em: <https://dre.pt/application/dir/pdf1sdip/1990/03/05500/09811025.PDF>, em Setembro de 2015.
- Decreto Regulamentar 23/95, de 23 de Agosto, acedido em: http://www.adnorte.pt/downloads/file9_pt.pdf, em Setembro de 2015.

ANEXOS

Anexo I – Diferentes tipos de tratamentos biológicos e respetivas vantagens e desvantagens

Tratamento Biológico	Vantagens	Desvantagens
Aeróbio/Anóxico - Biomassa suspensa		
Lamas ativadas (LA)	Fácil manutenção; Redução significativa em CQO; curto tempo de retenção hidráulico (TRH)	Períodos de ocorrência de <i>bulking</i> ; necessita de grandes áreas de implementação
SBR (<i>Sequencing Batch Reactor</i>)	Solução generalizada para pequenas adegas; dispensa a existência de um decantador secundário e do sistema de recirculação de lamas; simultânea nitrificação e desnitrificação através da variação da intensidade do arejamento; fácil configuração e ajuste para variações sazonais; automação simplificada	Necessidade de tanque de equalização com o objetivo de reduzir choques de carga; necessidade de seguimento da eficácia do processo
MBR (<i>Membrane Bio Reactor</i>)	Efluentes livres de SST e bactérias; possibilidade de reutilização direta no local; baixa produção de lamas; rápido arranque; área utilizada pequena; as operações não são afetadas pelas propriedades de sedimentação da lama	Custos adicionais para os módulos da membrana; maior consumo de energia em comparação com o processo de lamas ativadas; entupimento da membrana
Sistemas aeróbios com biofilmes		
Leitos percoladores	Capacidade de acomodar grandes variações de caudal, mantendo adequada velocidade de rotação; resistência à corrosão	Entupimento do sistema de distribuição; falta de O ₂ ; desaparecimento repentino do biofilme por introdução de um tóxico; geração de odores
MBBR (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)	Elevada quantidade de "espaços vazios" nos suportes da biomassa; não necessita de lavagens; gestão de operação simples	Custo adicional dos suportes de biofilme em comparação com os processos de lamas ativadas; necessidade de colonização dos suportes

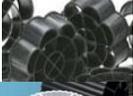
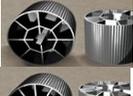
SBBR (<i>Sequencing Batch Biofilm Reactor</i>)	Elevada quantidade de "espaços vazios" nos suportes da biomassa, permitindo funcionar com cargas volumétricas mais elevadas; gestão de operação simples; não apresenta problemas de <i>bulking</i>	Custo adicional dos suportes de biofilme em comparação com o processo de lamas ativadas; necessidade de colonização dos suportes
---	--	--

Anaeróbio

Digestão anaeróbia com biomassa suspensa	Aumento na produção de metano no caso da digestão dos resíduos das lamas ativadas; baixo custo	Necessário aquecer o efluente; compostos fenólicos, íões de sais e sulfuretos podem inibir o processo de tratamento; efluente final precisa de pós-tratamento antes da descarga
ASBR (<i>Advanced Sequencing Batch Reactor</i>)	Baixo custo; produção de biogás e recuperação energética; otimização da duração do ciclo de automação; baixa produção de lamas	Monitorização e modelagem necessária para a otimização <i>on-line</i>
UASB (<i>Up-flow Anaerobic Sludge Blanket</i>)	Boa sedimentabilidade; baixa produção de lamas	Ocasionalmente há acumulação de espuma flutuante; exige um pós-tratamento aeróbio

Anexo II – Exemplos de suportes e suas características

Nome	Marca	Material	Dimensões (mm)	Área de superfície específica (m ² /m ³)	Densidade g/cm ³	Principais aplicações	Preço médio (€/L)	Foto
K1	Anox Kaldnes	Polietileno	9,1x7,2 (dxcomp)	500 (protegida)	0,15	Remoção de CQO e CBO, nitrificação e desnitrificação, tratamento de AR industriais, incluindo vinícolas	4,7	
K2	Anox Kaldnes	Polietileno	15x15 (dxcomp)	350 (protegida)	0,95		4,4	
K3	Anox Kaldnes	Polietileno	25x12 (dxcomp)	500 (protegida)	0,1		4,4	
K5	Anox Kaldnes	-	25x4 (dxh)	800 (protegida)	0,118		-	
F3	Anox Kaldnes	-	-	220	-		-	
Z-MBBR	Anox Kaldnes	-	-	-	-	-	-	
Biofilm Chip M	Anox Kaldnes	Polietileno	48x2,2 (dxcomp)	1200 (protegida)	0,225	-	-	
Biofilm Chip P	Anox Kaldnes	Polietileno	45x3,0 (dxcomp)	900 (protegida)	0,95	-	-	

Nome	Marca	Material	Dimensões (mm)	Área de superfície específica (m ² /m ³)	Densidade g/cm ³	Principais aplicações	Preço médio (€/L)	Foto
Bioflow 9	RVT - Member of Kober Group	Polietileno virgem	9x7 (dxh)	800	0,145	Tratamento de AR, com baixas cargas orgânicas, aquacultura	3,1	
Bioflow 30	RVT - Member of Kober Group	Polietileno preto	30/35x29 (dxh)	320	0,100	Médias cargas orgânicas, indústria da celulose e papel	2,1	
Bioflow 40	RVT - Member of Kober Group	Polietileno preto	40/45x35 (dxh)	305	0,91	Grandes cargas orgânicas	-	
Bio-Pac SF# 30	Raschig USA inc	Polipropileno	-	9,1	-	Reatores aeróbios/anaeróbios e leitos submersos fluxo ascendente	-	
Kontakt 500	Raschig USA inc	Polietileno alta densidade	20,3x12,7 (dxl)	46,3/34,4 - protegida	0,93 - 1,05	MBBR e IFAS	-	
Nor-Pac	Raschig USA inc	Polipropileno ou polietileno ou kynar (marca registada)	-	30	-	Remoção/absorção de COV's e outros gases	-	
Bio-Rings	Raschig USA inc	-	-	9,8	-	Leitos percoladores, filtros submersos	-	
AC 450	Headworks Bio	Polietileno virgem	-	402 (protegida)	-	Tratamento de diversas AR domésticas e industriais, incluindo vinícolas. Redução de CQO e CBO, nitrificação, remoção de azoto total e fósforo. MBBR e IFAS	-	
AC 515	Headworks Bio	Polietileno virgem	-	485 (protegida)	-		-	
AC 920	Headworks Bio	Polietileno virgem	-	680 (protegida)	-		-	

Nome	Marca	Material	Dimensões (mm)	Área de superfície específica (m ² /m ³)	Densidade g/cm ³	Principais aplicações	Preço médio (€/L)	Foto
Xtreme Biomedia X125	Seagate Filters	Poliestireno alto impacto	6,35 x 6,35 (dxcomp)	3,02	-	<i>Upgrade</i> opcional para o X250, filtra até 10-30 µm	3,3	
Xtreme Biomedia X075	Seagate Filters	Polietileno alto impacto	6,35 x 6,35 (dxcomp)	3,02	0,98	Leitos móveis, aquacultura e tratamento de AR	-	
Xtreme Biomedia X250	Seagate Filters	Poliestireno alto impacto	6,35 x 9,5 (dxcomp)	2,85	-	Filtragem de partículas entre 30-50 µm	3,5	
BCN 009	Wassercare	HPDE	-	834	0,95	Piscicultura comercial e sistemas filtragem	-	
BCN 030	Wassercare	HPDE	-	320	0,95	Processos de nitrificação e desnitrificação	-	

Anexo III – Exemplos de tratamento de efluentes com reatores do tipo SBBR

Referência bibliográfica	Efluente	Reator e volume	Suportes de enchimento	Cargas	Ciclos	TRH	Duração do estudo
(Di Iaconi <i>et al.</i> , 2002)	Real - curtumes	SBBR - 16 L c/recirculação	KMT - Norway – 15 L	1600-3000 mg CQO/L	6 e 8h (enchimento 4 min; anóxico 60 min; aeróbio 409 min e descarga 7 min)	-	6 meses
(Di Iaconi <i>et al.</i> , 2004)	Sintético	SBBR - 30 L	K1 Kaldnes – 16 L	3 Kg CQO/m ³ .d	8h (6 min enchimento; 464 min aeróbio; 10 min descarga)	0,6 dias	1 ano
(Sirianuntapiboon <i>et al.</i> , 2005)	Real - Laticínios	SBBR - 25 L	2,7 m ² (plastic media)	500-1340 gCQO/m ³ .d	24h (2h enchimento; 19h arejamento; 1,5h decantação; 1,5h descarga e paragem)	3,4,6,8 dias	30 dias para cada condição
(Prendergast <i>et al.</i> , 2005)	Sintético - doméstico	SBBR - 27,6 L	Biodek media	1,2 Kg CQO/m ³ .d	8h (59 min alimentação; 1 min agitação; 3h anaeróbio/anóxico; 3h aeróbio; 1h decantação)	-	158 dias
(Valdivia <i>et al.</i> , 2007)	Real - doméstico	SBBR - 31 L c/recirculação	Kaldnes; Liapor; Limpor	0,5 - 8,0 gCQO/m ² .d	8h (30 min enchimento; 120 min anaeróbio; 300 min aeróbio; 30 min descarga)	-	452 dias
(Mohan <i>et al.</i> , 2007b)	Real - mistura combinada de 110 indústrias químicas	SBBR - 2,75 L com recirculação	Lascas de pedras	0,923- 4,76 KgCQO/d	24h (15 min enchimento; 23h reação; 30 min decantar; 15 min descarga)	24h e 48h	-
(Tengrui <i>et al.</i> , 2007)	Real - lixiviado aterro	SBBR - 12 L	Suportes fibrosos pendurados a partir do topo - 30%	1650 mgCQO/L e 0,51 Kg N/m ³ .d	24h (30 min enchimento)	9h	3 meses
(Dong-Seog <i>et al.</i> , 2008)	Sintético	SBBR - 4 L	Cubos de polipropileno - 25%	3000 mgMLSS/L	(0,5h enchimento; 3h s/arejamento; 3,5h arejamento; 1,5h decantação e descarga)	24h	-

Referência bibliográfica	Efluente	Reator e volume	Suportes de enchimento	Cargas	Ciclos	TRH	Duração do estudo
(Gonzalez <i>et al.</i> , 2009)	Sintético - antibióticos	SBBR - 2,5 L c/ recirculação	Pedras vulcânicas - 0,87 L	290 mgCQO/L	24h	8 h	-
(Oliveira <i>et al.</i> , 2009)	Real + sintético - produtos higiene	ANSBBR - 6 L	Cubos de espuma de poliuretano	9,4 gCQO/L.d	8 h	0,6 dias	98 dias
(Ortigara <i>et al.</i> , 2009)	Real - vinícola	SBBR - 5 L	Conchas de ostreicultura ≈ 80%	1,5 - 2,7 kgCQO/m ³ .d	-	24 h	14 semanas
(Xiao <i>et al.</i> , 2009)	Real - doméstico + lixiviado aterro	SBBR - 3 L	-	-	6h (4h arejamento e 2h anaeróbio)	-	3 meses (aclimação)
(Zinatizadeh <i>et al.</i> , 2011)	Sintético - laticínios	SBBR - 2 L	50% (plastic media)	1000 - 5000 mgCQO/L	(30 min alimentação; arejamento; 20 min decantação; 5 min descarga)	-	-
(Ding <i>et al.</i> , 2011)	Real - doméstico + sintético	SBBR - 20 L	Esponja cortada em cubos	502,44mgCQO/L	7h e 10 min (enchimento instantâneo; 7h reação; 10 min descarga)	7 h	45 dias
(Matos <i>et al.</i> , 2011)	Sintético	SBBR - 28 L	BioloX 10; Bioflow 30 e DupUM - 47%	-	5h (115 min enchimento; 165 arejamento; 20 min descarga)	14 h	180 dias
(Aygun <i>et al.</i> , 2013)	Real - doméstica	SBBR - 2 L	K1 Kaldnes - 40, 50 e 60%	383 mgCQO/L	6h (30 min enchimento, 4h reação; 1h decantação; 30 min descarga)	7,5 h	-

Anexo IV – Suportes recolhidos durante a colonização

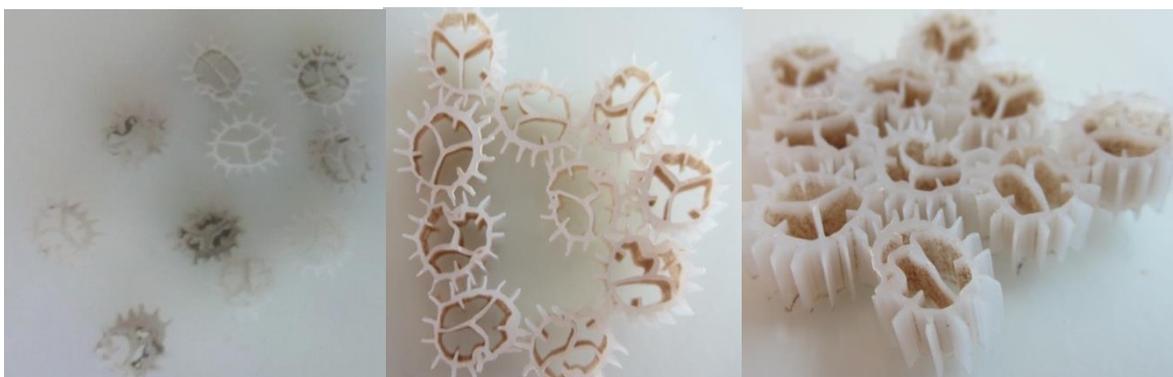
- Localização da colonização - ETAR
- Tipo de suporte - BF9 – imagens após estufa a 3 Dezembro, 22 Janeiro e 10 Fevereiro respetivamente.



- Localização da colonização - ETAR
- Tipo de suporte - BF40 – imagens após estufa a 3 Dezembro, 22 Janeiro e 10 Fevereiro respetivamente.



- Localização da colonização - Laboratório
- Tipo de suporte - BF9 – imagens após estufa a 24 de Novembro, 16 Dezembro e 16 Janeiro respetivamente.



- Localização da colonização - Laboratório
- Tipo de suporte – BF40 – imagens após estufa a 24 de Novembro, 16 Dezembro e 16 Janeiro respetivamente.



Anexo V – Suportes nas diferentes fases para avaliação do biofilme

Em cima - suporte BF40 antes, durante e após inserção em ultrassons; em baixo – suporte BF9 nas mesmas condições.



Anexo VI - Resumo do trabalho apresentado na conferência IJUP 2015

Publicado em *Book of abstracts – 8TH Meeting of Young Researchers, of University of Porto*, pp 183.

Integration of chemical and biological processes in winery wastewater treatment: effect of Fenton pre-oxidation and SBBR (Sequencing Batch Biofilm Reactor) operation

D. Pinheiro¹, Silva, S.², M. T. Borges^{3,4}, N. Silva²

¹ Department of Geosciences, Environment and Spatial Planning, Faculty of Sciences, University of Porto, Portugal.

² Adventech, Lda, Centro Empresarial e Tecnológico, S. João da Madeira

³ Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Porto, Portugal.

⁴ CIIMAR - University of Porto, Portugal

Currently there is an increased interest in the development of technologies for treatment and reuse of wastewater. The integration of chemical and biological processes allows the removal or processing of products initially resistant to biodegradation [1]. Biological wastewater treatment is useful for degradation of wastewaters with high organic content, such as those coming from wineries, and the use of attached biomass systems like SBBR (Sequencing Batch Biofilm Reactors) seems an interesting possibility. However, the presence of compounds recalcitrant for the microorganisms frequently makes the complete treatment of winery wastewater impossible. Combination of a chemical treatment (Fenton pre-oxidation) followed by biological processes may prove useful in this situation [2], but the effects on reactor performance have not yet been evaluated.

This work aims to study the possibility of combining chemical and attached biological processes for winery wastewater treatment using a phased approach. In the first phase the colonization of two types of biofilm media (carriers), Bioflow 9 – BF9 and Bioflow 40 – BF40, was studied in two different situations: in the laboratory and in a reactor of a winery full scale plant. Results based on biofilm accumulation (as ST and SVT) showed that BF 40 carriers colonized in the real winery were more suitable for further SBBR studies. The second phase consisted in the optimization of the $[\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$ ratio and the iron concentration of the Fenton reaction for effluent pre-treatment. The best ratio found was [1:4] for 1g/L of Fe^{2+} , based on increased biodegradability, for input values above the initial wastewater concentration, an essential condition for proceeding to the biological treatment. The third stage is ongoing and comprises monitoring two SBBR reactors, one normally operated and the other feed with Fenton pre-treated effluent, in order to understand the advantages of integrating the two processes.

Acknowledgments: Financial support from Adventech, Lda, Centro Empresarial e Tecnológico, S. João da Madeira.

References:

[1] Guieysse, B. and Z. N. Norvill (2014). "Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: review of recent progresses and critical assessment." *J Hazard Materials* **267**: 142-152.

[2] Oller, I., S. Malato and J. A. Sanchez-Perez (2011). "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review." *Science Total Environmental* **409**(20): 4141-4166.

