

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

# Tratamento de Efluentes Vinícolas por Processos Biológicos

Dissertação de Mestrado em Eng<sup>a</sup> do Ambiente

*Vitor Emanuel Miranda da Silva*

Orientador: Professor Doutor António José Duque Pirra



Vila Real, 2015

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

# Tratamento de Efluentes Vinícolas por Processos Biológicos

Dissertação de Mestrado em Eng<sup>a</sup> do Ambiente

*Vitor Emanuel Miranda da Silva*

Orientador: Professor Doutor António José Duque Pirra

Composição do Júri:

Professora Doutora Edna Carla Janeiro Cabecinha da Câmara Sampaio

Professor Doutor António José Duque Pirra

Professora Doutora Isabel Maria Cravo Aguiar Pinto Mina



‘A teoria apresentada neste trabalho  
é unicamente da responsabilidade do autor’



*"A Bíblia diz-nos que Jesus transformou água em vinho (João 2:1-11) - um milagre! Dada a quantidade de água utilizada na produção de vinho hoje em dia, acho que o milagre não é a conversão em si (sem intenção de sacrilégio) mas a eficiência com que foi realizada. Jesus não desperdiçou uma gota. Melhorar o uso da água na produção de vinho é um assunto sério, atualmente".*

*Mike Veseth (2008)*



# AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado a todos que de alguma forma deram o seu contributo para a elaboração deste trabalho.

Ao Professor António Pirra pelos ensinamentos, apoio, críticas, sugestões, acompanhamento e disponibilidade demonstrada desde o primeiro momento.

À EMAR na pessoa da Eng<sup>a</sup> Ana Sousa pela cedência de lamas necessárias ao ensaio.

À Adegua Cooperativa de Vila Real na pessoa do seu presidente, Sr. Jaime, pela cedência dos efluentes necessários para os ensaios laboratoriais.

Aos meus amigos pelo companheirismo, pelas horas passadas e pelos momentos que recordarei sempre.

Aos meus familiares, especialmente á minha irmã e avó de onde recebi constantemente sinais de encorajamento e carinho. A todos quero deixar uma palavra de gratidão e de reconhecimento pessoal.

Á Magda pelo carinho, apoio e ajuda constante mesmo nos momentos em que o tempo era curto.

Finalmente, um agradecimento especial aos meus pais, pela forma como muito sabiamente me educaram, pelo esforço e por toda a confiança que sempre em mim depositaram. Serei eternamente grato.

A todos, um bem-haja e **MUITO OBRIGADO!**



# RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo geral analisar a problemática ambiental associada aos Efluentes Vinícolas (EVs). Em particular, investigou-se a sua tratabilidade por aplicação de alguns processos de tratamento biológicos aeróbios (intensivos e extensivos) e biológicos anaeróbios.

No caso dos processos biológicos aeróbios intensivos, utilizaram-se reatores com enchimentos de Leca®, Polietileno de Alta densidade (PEAD) e Poliestireno (PS) com funcionamento contínuo e descontínuo, aos quais se adicionaram diferentes dosagens de efluente a uma pré-determinada concentração de lamas biológicas avaliando-se o efeito dos diferentes enchimentos. Neste processo procurou verificar-se não só a atuação das lamas ativadas na redução da carga poluente do efluente mas também a influência de cada inerte no processo.

No caso do processo biológico anaeróbio, o efluente, foi sujeito a diversos ensaios de biodegradabilidade em anaerobiose. Estes ensaios basearam-se na utilização de reatores descontínuos anaeróbios aos quais foram adicionadas diferentes concentrações pré-determinadas de lamas anaeróbias e efluente. Foi também estudado o efeito da adição de nutrientes nos diversos ensaios realizados. Nesta etapa avaliou-se o efeito das lamas anaeróbias com e sem nutrientes na redução da carga poluente do efluente em estudo.

No caso processo biológico aeróbio extensivo realizado, utilizaram-se Zonas Húmidas Artificiais ou FitoETARs com diferentes plantas, substratos e meio de suporte às plantas (existência de Leca® ou não). Também se variou a quantidade de efluente de forma a perceber qual a concentração em que o processo é mais eficaz.

Para cada ensaio biológico realizado foi efetuada a determinação de vários parâmetros nomeadamente carência química de oxigénio (CQO), sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, pH e condutividade.

Os tratamentos biológicos aeróbios foram bastante eficazes na remoção da carga poluente aplicada, verificando-se percentagens de remoção de CQO acima dos 90%. No tratamento biológico aeróbio com lamas ativadas o inerte que influenciou mais positivamente a degradação da carga orgânica foi o PEAD. No tratamento com Zonas Húmidas Artificiais, verificou-se que os reatores com enchimento de Leca® apresentam melhores resultados. O processo de tratamento biológico anaeróbio não foi eficaz no tratamento de efluentes vinícolas.

Palavras-chave: biodegradabilidade aeróbia/anaeróbia, efluentes vinícolas, tratamento anaeróbio, tratamento aeróbio, macrófitas, Zonas Húmidas Artificiais.



# ABSTRACT

This study aimed to analyze the environmental problems associated with winery effluents (WEs). In particular, we have investigated their treatability by applying different aerobic biological (intensive and extensive) and anaerobic biological treatment processes.

In the case of intensive aerobic biological processes, reactors were used with different support means Leca®, high density polyethylene (HDPE) and polystyrene (PS) with continuous and discontinuous operation, to which various dosages of effluent were added to a predetermined concentration of biological sludge to evaluate the effect of different support means. In this process sought to establish not only the performance of activated sludge to reduce the pollution load of the effluent but also the influence of each inert in the process.

In the case of anaerobic biological process, the effluent was subject to various tests for anaerobic biodegradation. These tests were based on the use of anaerobic batch reactors to which were added different predetermined anaerobic sludge and effluent concentrations. It was also studied the effect of addition of nutrients in various tests. In this step we evaluated the effect of the anaerobic sludge with and without nutrients in reducing the pollutant load of the effluent under study.

For extended aerobic biological process performed, constructed wetlands were used with different plants, substrates and support means to plants (existence or nonexistence of Leca®). Also the amount of effluent varied in order to understand what that concentration in which the process is more effective.

For each biological assay performed several parameters were measure including chemical oxygen demand (COD), total suspended solids, volatile suspended solids, pH and conductivity.

The aerobic biological treatment was very effective removing applied pollutant load, checking for COD removal percentages above 90%. In aerobic biological treatment with activated sludge the support mean that most positively influenced the organic load degradation was HDPE. In the experiments with artificial wetlands, it has been found that reactors with Leca® support mean presented better results. In our experiment, anaerobic biological treatment process was not effective in the treatment of WEs.

**Keywords:** aerobic/anaerobic biodegradation, winery effluents, anaerobic treatment; aerobic treatment, macrophyte, constructed wetlands.



# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO .....	IX
ABSTRACT.....	XI
ÍNDICE GERAL.....	XIII
ÍNDICE DE FÍGURAS.....	XV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XIX
PARTE I – Componente teórica.....	1
1. Introdução .....	1
1.1. Memória justificativa e estrutura da dissertação .....	2
1.2. Água e agricultura .....	3
1.3. Vitivinicultura sustentável.....	5
2. Setor vitivinícola.....	7
2.1. Situação mundial .....	7
2.2. Em Portugal.....	9
2.3. Região demarcada do Douro .....	11
3. Caracterização da atividade vinícola.....	13
3.1. Processos de vinificação e produção de EVs .....	14
3.2. Poluição associada aos EVs .....	17
3.3. Caracterização dos EVs.....	19
3.3.1. Parâmetros de caracterização .....	19
4. Legislação relativa aos EVs .....	21
4.1. Comunitária (UE).....	22
4.2. Portuguesa .....	23
5. Gestão dos EVs .....	25
5.1. Redução do Volume e carga poluente .....	25
6. Tratamento de efluentes por processos biológicos .....	27

6.1.	Tratamento biológico aeróbio .....	27
6.1.1.	Sistemas intensivos (ou convencionais) .....	27
6.1.2.	Sistemas extensivos (ou naturais) .....	31
6.2.	Tratamento biológico anaeróbio.....	38
6.2.1.	Reator anaeróbio descontínuo de operação sequencial (ASBR).....	39
6.3.	Destino dos SubProdutos de tratamento.....	39
PARTE II – Componente Prática .....		41
7.	Material e métodos.....	41
7.1.	Caracterização do efluente estudado .....	41
7.2.	Determinação de parâmetros físico-químicos .....	42
7.2.1.	pH.....	42
7.2.2.	Condutividade .....	42
7.2.3.	Carência Química de Oxigênio (CQO).....	43
7.2.4.	Sólidos Suspensos.....	44
7.3.	Ensaio de biodegradabilidade aeróbia .....	45
7.3.1.	Processo contínuo (LA com enchimento).....	47
7.3.2.	Processo semi-contínuo .....	47
7.4.	Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.....	48
7.5.	Ensaio de biodegradabilidade utilizando ZHA.....	50
8.	Resultados e discussão .....	51
8.1.	Tratamento biológico aeróbio por lamas ativadas.....	51
8.1.1.	Processo contínuo .....	51
8.1.2.	Processo semi-contínuo .....	54
8.1.3.	Processo contínuo VS Processo semi-contínuo .....	60
8.2.	Tratamento biológico anaeróbio.....	65
8.3.	Tratamento por ZHA .....	68
9.	Conclusões .....	75
10.	Propostas de trabalho futuro .....	77
11.	Bibliografia/Webgrafia .....	79
12.	Anexos .....	87

# ÍNDICE DE FÍGURAS

Figura 1 - Distribuição Regional da área de vinha (%) .....	10
Figura 2 - Produção vinícola Regional por região (%) .....	10
Figura 3 - Região Demarcada do Douro .....	11
Figura 4 - Diagrama tecnológico de obtenção de vinho tinto e geração dos efluentes e resíduos .....	15
Figura 5 - Variação mensal de produção de EVs numa adega .....	18
Figura 6 - Classificação dos diferentes tipos de leitos de macrófitas .....	33
Figura 7 - Aspeto visual do efluente .....	41
Figura 8 - Termo Reator (A) e Espectrofotómetro (B) usados para determinação da CQO .....	43
Figura 9 – Balança (A) e Estufa/Mufla (B) .....	44
Figura 10 - Materiais utilizados no enchimento dos reatores (A-PEAD; B-Leca®; C-Poliestireno) .....	46
Figura 11 - Funcionamento do processo contínuo .....	47
Figura 12 - Reatores aeróbios semi-contínuos .....	48
Figura 13 - Reatores anaeróbios .....	48
Figura 14 – Aspeto geral dos reatores com macrófitas (ZHA) .....	50
Figura 15 - Evolução do CQO removido em função das CVs aplicadas ao longo do tempo, no ensaio contínuo .....	51
Figura 16 - Evolução do CQO removido (%) em função da CV aplicada ao longo do tempo, no ensaio contínuo .....	52
Figura 17 - Valores médios de Carga Volúmica (CV) removida em função da CV aplicada, no ensaio contínuo .....	52
Figura 18 - CV removida em função da CV aplicada, no ensaio contínuo .....	53
Figura 19 - Evolução dos valores médios de CQO (%) removido para cada CV aplicada, no ensaio contínuo .....	53
Figura 20 - Evolução do CQO, SST e SSV ao longo do tempo do efluente tratado no reator contínuo (LAc) .....	54
Figura 21 - Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle .....	55
Figura 22- Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle .....	55
Figura 23 - Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle .....	56

Figura 24 - Evolução do CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle.....	57
Figura 25 - Evolução CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle.....	57
Figura 26 - Evolução CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle.....	58
Figura 27 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle	58
Figura 28 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle.....	59
Figura 29 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle....	59
Figura 30 - Evolução do pH no tempo em função da CV aplicada, para todos os reatores .....	60
Figura 31 - Evolução da condutividade no tempo em função da CV aplicada, para todos os reatores....	61
Figura 32 - CV removida média rem função da CV aplicada para os diferentes enchimentos.....	62
Figura 33 - Valores médios de Carga Volúmica removida em função da Carga Volúmica aplicada no reator e nos semi-contínuos .....	63
Figura 34 - CQO removido médio em função do CQO de entrada para os diferentes enchimentos .....	63
Figura 35 - CQO (%) removido médio em função da CV aplicada para os diferentes enchimentos.....	64
Figura 36 - Remoção de CQO (%) nos reatores com e sem adição de nutrientes ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio .....	66
Figura 37 - Evolução dos valores de CQOs ao longo do tempo nos reatores sem adição de nutrientes no ensaio biológico anaeróbio .....	67
Figura 38 - Evolução dos valores de CQOs ao longo do tempo nos reatores com adição de nutrientes, no ensaio biológico anaeróbio .....	67
Figura 39 - Evolução dos SST no tempo utilizando <i>Sparganium erectum</i> , no tratamento por ZHA.....	68
Figura 40 - Evolução dos SST utilizando <i>Egeria densa</i> no tempo, no tratamento por ZHA.....	69
Figura 41 - Evolução da condutividade no tempo utilizando <i>Sparganium erectum</i> , no tratamento por ZHA.....	70
Figura 42 - Evolução da condutividade utilizando <i>Egeria densa</i> ao longo do tempo no tratamento por ZHA.....	70
Figura 43 - Evolução do pH utilizando <i>Sparganium erectum</i> no tempo, no tratamento por ZHA .....	71
Figura 44 - Evolução do pH utilizando <i>Egeria densa</i> no tempo, no tratamento por ZHA .....	71
Figura 45 - Evolução do CQO no tempo, no tratamento por ZHA .....	72
Figura 46 - Evolução da % remoção de CQO ao longo do tempo no tratamento por ZHA.....	73

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - A produção mundial de vinho, com exclusão dos sumos e mostos.....	8
Tabela 2 – Principais países da UE em termos de área vinícola.....	9
Tabela 3 - Produção de vinho na Região do Douro de 2002 a 2012.....	12
Tabela 4 - Fluxo de materiais numa adega .....	14
Tabela 5 - Resíduos produzidos durante a vinificação .....	16
Tabela 6 - Características físico-químicas dos EVs.....	20
Tabela 7 - Legislação comunitária associada à proteção/uso da água .....	22
Tabela 8 - Legislação nacional associada à proteção/uso da água.....	23
Tabela 9 - Principais parâmetros relativos às normas de descarga de águas residuais .....	24
Tabela 10 - Principais parâmetros relativos às normas/recomendações de utilização de águas tratadas para rega.....	24
Tabela 11 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade aeróbia com enchimento.....	45
Tabela 12 - Matriz de planeamento dos ensaios: tipo e % de enchimento dos reatores (abreviaturas de identificação dos reatores) .....	46
Tabela 13 - Matriz de planeamento dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia .....	49
Tabela 14 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia com adição de nutrientes (abreviatura dos nomes dos reatores) .....	49
Tabela 15 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade utilizando ZHA (abreviatura dos nomes dos reatores) .....	50



# LISTA DE ABREVIATURAS

Abs – Absorvância  
ACVR – Adega Cooperativa de Vila Real  
CQO – Carência Química de Oxigénio  
CQOs – Carência Química de Oxigénio Solúvel  
CV – Carga volúmica  
DL – Decreto-lei  
DOP – Denominação de Origem Protegida  
DQA – Diretiva Quadro da Água  
DR – Diário da República  
Ed – *Egeria densa*  
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais  
EVs – Efluentes Vinícolas  
FBBR – Fixed Bed Biofilm Reactor  
g – grama  
GEE – Gases de Efeito de Estufa  
ha - Hectare  
INE – Instituto Nacional de Estatística  
IVV – Instituto da Vinha e do Vinho  
L – Litro  
LA – Lamas ativadas  
LM – Leito de Macrófitas  
MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor  
mg – miligrama  
PEAD – Polietileno de Alta Densidade  
PS – Poliestireno  
RBC – Rotating Biological Contactor  
RDD – Região Demarcada do Douro  
S – Substrato  
SBR – Sequencing Batch Reactors  
Se – *Sparganium erectum*

SS – Sólidos Suspensos  
SST – Sólidos Suspensos Totais  
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis  
TRH – Tempo de retenção hidráulica  
UE – União Europeia  
VLE – Valores Limite de Emissão  
VMA – Valores Máximos Admissíveis  
VMR – Valores Máximos Recomendados  
X – Biomassa  
ZHA – Zonas Húmidas Artificiais

# PARTE I – COMPONENTE TEÓRICA

## 1. INTRODUÇÃO

Desde sempre o vinho tem vindo a desempenhar um papel importante em quase todas as civilizações, sendo um dos produtos com maior expressão na agricultura. Pensa-se que a vinha terá sido cultivada pela primeira vez na Península Ibérica, nos Vales do Tejo e do Sado, em 2000 a.C., pelos Tartessos, uma das primeiras civilizações a habitar a Península Ibérica. Estes utilizavam o vinho, como moeda de troca no comércio de metais (IVV, 2012a).

O mercado mundial de vinho evoluiu com o tempo de forma a colmatar as necessidades do mercado, espelho disso foi a produção de  $2,52 \times 10^7$  m<sup>3</sup> em 2012 (OIV, 2013). Desta produção, estima-se que cerca de 65% é feita por viticultores europeus (SUSTAVINO, 2009). Na Europa, a produção de vinho é tradicionalmente realizada por pequenas e médias empresas, de propriedade familiar e por cooperativas. Quer os resíduos sólidos quer os efluentes líquidos normalmente não são tratados de forma adequada, em grande parte devido á falta de consciência ambiental e deficiente fiscalização o que conduz à impunidade, tendo os resíduos um sério impacto sobre o meio ambiente. A produção de vinho é conhecida por gerar a nível mundial, grandes quantidades de águas residuais. Se considerarmos os  $2,52 \times 10^7$  m<sup>3</sup> produzidos em 2012 e multiplicarmos pelo valor médio 2,02 L, que segundo Pirra (2005), é a quantidade em litros de efluente produzido por cada litro de vinho produzido (valor para a região do Douro) obtemos uma produção de  $5,09 \times 10^7$  m<sup>3</sup> de efluente. Aliada á elevada quantidade de efluentes gerados está a sua elevada carga poluente, que é cerca de 10 a 100 vezes maior que os efluentes urbanos (Pirra, 2005). Isso leva a cargas de choque para as estações de tratamento de águas residuais municipais ou a sérios impactos em rios e lagos, no caso de a adega não estar ligada a um sistema de saneamento e não possuir uma estação de tratamento própria e funcional.

## 1.1.Memória justificativa e estrutura da dissertação

A exploração agrícola e florestal é atualmente a principal forma de ocupação do solo, sendo os ecossistemas fortemente moldados por estas atividades, que por consequência, correspondem às atividades humanas com maior impacto sobre a biodiversidade. Uma agricultura sustentável pode ser o alicerce de sistemas ecológicos saudáveis e diversos. No entanto, este setor pode também constituir a principal ameaça à preservação da vida selvagem, da qualidade do solo e das águas (Quercus, 2014).

Temos necessidade de alimentos e, para os produzir, é preciso dispor de água doce e não poluída. Devido ao aumento do consumo exigido pelas atividades humanas, por um lado, e às alterações climáticas, por outro, muitas regiões têm grandes dificuldades em encontrar água doce de qualidade e em quantidade suficiente para atender às suas necessidades. Para continuar a produzir alimentos não esgotando as reservas de água não poluída, é necessária uma utilização mais eficiente no setor agrícola.

Segundo Hoekstra e Chapagain (2007), para se produzir um litro de vinho são necessários 960 litros de água (considerando todo o processo vitivinícola, desde a água utilizada na rega da vinha até à utilizada na adega). Deste modo, pode calcular-se que na campanha de 2012, a nível mundial considerando os  $2,5 \times 10^7$  m<sup>3</sup> de vinho produzidos, o sector vitivinícola **consumiu uns incríveis  $2,4 \times 10^{10}$  m<sup>3</sup> de água.**

Tendo em conta o valor incontestável da água e os problemas de poluição causados pelos EVs, são urgentes estudos que ofereçam alternativas mais económicas, mas igualmente eficientes, para o tratamento de águas residuais, independentemente da sua origem de modo a diminuir o impacto desta indústria em termos ambientais.

Assim o principal objetivo deste trabalho foi procurar encontrar métodos alternativos de tratamento de EVs eficazes, viáveis e não acarretassem grandes despesas por parte dos produtores vinícolas. Foram analisados e testados três métodos de tratamento biológico de EVs que se mostraram diferentes eficácias.

O presente trabalho está estruturado em duas partes abarcando cada uma delas diversos capítulos e subcapítulos. A primeira metade compreende a Componente teórica (pesquisa bibliográfica) e a segunda a Componente prática (trabalhos práticos realizados).

A parte teórica abrange os principais aspetos relativos à Introdução (Cap. 1), Setor vitivinícola (Cap. 2), Caracterização da atividade vinícola (Cap. 3), da Legislação associada aos EVs (Cap. 4) e Gestão dos mesmos (Cap. 5) sendo o Tratamento de efluentes o ultimo Cap. (6) desta parte da dissertação.

A segunda parte (Componente prática) é constituída pelo Cap. 7 onde se descrevem o material e métodos utilizados para a concretização deste trabalho, nomeadamente a recolha e caracterização do efluente bruto e as condições em que decorreram de os diversos ensaios biológicos. Nos capítulos subsequentes (Cap. 8, 9 e 10), apresentam-se os Resultados obtidos e respetiva discussão, as Conclusões resultantes da experimentação bem como possíveis Propostas de trabalho futuro.

## **1.2. Água e agricultura**

“A água não é um produto comercial como outro qualquer, mas um património que deve ser protegido, defendido e tratado como tal” (Directiva 2000/60/CE).

A água, um bem até agora de fácil acesso, à distância de uma torneira, poderá vir a tornar-se um recurso de “luxo” como consequência das recentes alterações ambientais. As previsões efetuadas sobre os impactes associados às alterações climáticas nos países do Mediterrâneo, alertam para a eventualidade do aumento de secas e de uma diminuição das disponibilidades hídricas (IPCC, 2007).

Nos países do Mediterrâneo o consumo exorbitante de água associado às previsões, que alertam para a eventualidade do aumento de secas e de uma diminuição da disponibilidade hídrica, a médio prazo, fazem com que a questão da falta de água assuma um carácter de urgência (IPCC, 2007).

Entre os fatores que mais têm afetado a disponibilidade hídrica estão o crescimento exponencial da população mundial e a grande expansão dos setores produtivos, como o agrícola e o industrial. Esta situação, conduz ao consumo e também à poluição da água em grande escala, o que leva à necessidade de uma reformulação na conceção da sua administração, apresentando desafios às entidades de ensino e aos órgãos governamentais e não-governamentais.

Por mais que seja de conhecimento geral que apenas 1% da água do planeta está disponível para consumo humano (97% é água do mar e 2% está contida nos glaciares e icebergs) e de que esta é um recurso fundamental para a existência e sobrevivência Humana, estamos longe de possuir uma gestão adequada das nossas fontes de água (Naturlink, 2014).

Atualmente o uso da água é muito mais intenso do que há algumas décadas atrás. Hoje em dia ao nível mundial, cerca de 70% dela destina-se à agricultura, 20% à indústria e 10% são para uso municipal (WWC, 2000). O intenso uso da água, principalmente pela agricultura e indústria, ocorre a um ritmo demasiado acelerado, pondo em causa a sua reposição natural feita

pelo ciclo hidrológico natural. Outra problemática deve-se ao facto de quando a água inicia o seu ciclo natural, ir contaminada por diversos agentes poluentes, resultado das práticas agrícola e industrial entre outras. A falta de saneamento, sobretudo em países pobres, contribui consideravelmente para a contaminação dos aquíferos. Como consequência, 783 milhões de pessoas não têm acesso à água potável e 2,5 bilhões não tem acesso a saneamento (ONU, 2014). O impacto destes factos na saúde humana e no meio ambiente é enorme, ou seja, a "crise da água" é de quantidade e qualidade, não por razões naturais mas por uso inadequado tornando-a assim também social.

Urge assim encontrar estratégias de preservação e manutenção das disponibilidades hídricas, identificando e quantificando os sectores responsáveis pelo maior consumo de água, para posteriormente se conseguir elaborar um plano de gestão que permita reduzir e tornar eficiente a utilização da água.

Na Europa, o sector que mais contribui para o consumo de água é o agrícola, que absorve um terço do consumo total, mantendo-se a tendência mundial. A agricultura influencia quer a quantidade, quer a qualidade da água disponível para outros fins (EEA, 2012).

É importante que surjam mudanças dentro do sector, em função das alterações do clima, que afetarão enormemente, não só a disponibilidade de água, mas claramente a sobrevivência de diversas espécies, tanto animais como vegetais. A escassez de água obrigará, necessariamente, à adoção de práticas agrícolas mais responsáveis, em que seja exigida a máxima eficiência dos recursos hídricos.

Um dos domínios em que as novas práticas e políticas podem dar um contributo significativo em matéria de ganhos de eficiência na utilização dos recursos hídricos é o da irrigação das culturas. Em países do sul da Europa, como a Grécia, Itália, Portugal, Chipre e Espanha, e no sul de França, as condições áridas ou semiáridas impõem o recurso à irrigação. Nestas regiões, cerca de 80% da água atualmente consumida pela agricultura é utilizada na irrigação (EEA, 2012).

Outra prática que poderia ser adotada é a utilização de águas residuais tratadas na agricultura possibilitando a disponibilização de recursos de água doce de melhor qualidade para outras necessidades. Se a qualidade da água tratada for gerida de forma adequada, poderá fornecer uma alternativa eficaz para dar resposta às necessidades de água da agricultura (EEA, 2012).

Também é necessário aperfeiçoar as políticas de uso de água. A Diretiva-Quadro da Água da UE (DQA) tem contribuído para esse fim, através de um incentivo à mudança para

práticas agrícolas suscetíveis de melhorar tanto a quantidade como a qualidade da água na Europa, mas continua a ser necessário desenvolver ainda mais as estruturas de preços da água ao nível da Política Agrícola Comum da União Europeia (PAC) e ao nível nacional, de modo a que também elas promovam os objetivos da DQA.

A eficiência do uso de água na agricultura, apesar de importante, não resolve de todo a problemática da gestão dos recursos hídricos, mas pode ser o começo da diminuição do impacto que a atividade humana tem causado no ambiente.

### **1.3. Vitivinicultura sustentável**

É comum dizer-se que vivemos numa sociedade de consumo. Comprar a todo o custo tornou-se praticamente na finalidade de uma existência plenamente vivida. Consumir pode, é certo, fazer-nos sentir bem, mas acarreta contrapartidas negativas para o ambiente. Os bens e serviços que consumimos requerem o uso de toda a espécie de recursos planetários e o aumento exponencial do consumo está a provocar a indisponibilidade destes recursos para o futuro, ou seja, é um consumo não sustentável. Com efeito, a sobre-exploração dos recursos naturais, em particular os não renováveis, é de tal modo que a capacidade de renovação está a ser seriamente afetada.

Tem-se assistido nos últimos tempos a um renascer da consciência ambiental dos consumidores. O foco desta consciência é agora na influência que determinados estilos de vida ou consumo de produtos e serviços têm nas alterações climáticas. Como resposta a estas preocupações as empresas têm vindo a desenvolver indicadores ambientais para os seus produtos de modo a torná-los mais eficientes em termos de emissão de gases de efeito de estufa (GEE) ou a compensar as suas emissões.

Empresas líder de mercado em vários sectores têm estado atentas a estas novas tendências e não podem descurar a sua responsabilidade socio-ambiental. Neste sentido têm surgido vários métodos de avaliação/medição de GEE, como os certificados CarbonoNeutro®, CarbonoZero®, bem como a Norma PAS 2050.

Os certificados CarbonoNeutro® e CarbonoZero® são concedidos a organizações que meçam, administrem e reduzam a emissão de GEE. No sector vinícola, a Nova Zelândia assumiu a liderança mundial e obteve o primeiro certificado de CarbonoNeutro® em 2006, atribuído à adega Grove Mill, de Marlborough, na ilha neozelandesa (GM, 2014; MNN, 2014; NZWine, 2014). Para seguir os passos desta empresa, as adegas devem adotar as seguintes

diretrizes: elaborar vinhos de qualidade com o mínimo impacto ambiental possível, comprometendo-se com a contínua melhoria do processo de vinificação, concentrando a atenção na eficiência energética, reciclando água e utilizando, tanto quanto possível, os engaços e os bagaços de uva (Gaffney, 2007).

Em Portugal a adega Henrique Uva/Herdade da Mingorra (Baixo Alentejo) foi a pioneira desenvolvendo um vinho com uma pegada de carbono reduzido, que obteve a certificação PAS 2050, no âmbito da pegada de carbono e serviços. A PAS 2050 é uma norma internacional que regula metodologias para avaliação de emissões de gases de efeito de estufa, ao longo do ciclo de vida de um bem ou serviço, permitindo evidenciar a pegada de carbono resultante da sua produção (IVV, 2014b).

Cada vez mais é valorizado o fator ecológico/biológico em qualquer tipo de indústria, tendo principal relevo a agrícola. Por isso e para isso a 8 de março de 2012, foi publicado o Regulamento de Execução (EU) N.º 203/2012, da comissão que estabelece as normas de execução no que respeita à produção e rotulagem do vinho biológico.

Com o novo regulamento, os produtores de vinho biológico poderão inscrever a menção Vinho Biológico nos rótulos. Para além dela, têm ainda de aí figurar o logótipo biológico da UE e o código numérico da entidade de acreditação, bem como o estabelecido por outras normas de rotulagem dos vinhos. Embora existam já normas aplicáveis aos Vinhos de Uvas Biológicas, as práticas enológicas não eram abrangidas, ou seja, todo o processo, desde a uva até ao vinho (IVV, 2012c).

## 2. SETOR VITIVINÍCOLA

### 2.1. Situação mundial

Até o início dos anos 90, a produção mundial, consumo e exportação de vinhos eram dominados pelos países do sul da Europa, o chamado "Velho Mundo", sobretudo a França, Itália, Espanha e Portugal. No entanto, nas últimas três décadas, coincidindo com o aumento da globalização dos mercados, a supremacia desses países no mercado mundial do vinho tem sido ameaçado pelo chamado "Novo Mundo", que inclui países como Austrália, EUA, Chile, Argentina, África do Sul e Nova Zelândia (Rebelo e Caldas, 2013). De fato, enquanto para os quatro países europeus, o crescimento do volume das exportações, na percentagem da produção mundial de vinho, subiu de 15% para 32%, entre 1988-1990 e 2001-2009, respetivamente (uma taxa de crescimento impressionante por padrões históricos), para os produtores do "Novo Mundo" essa proporção subiu de 3% no final de 1980 para 37% em 2009 (Anderson e Nelgen, 2011).

Este fenômeno tem sido visto pelos empresários como uma ameaça aos seus produtos, devido ao aumento concorrencial à escala mundial (Coelho e Rastoin, 2006; Pesqueux, 2009). Além disso, a entrada de novos produtores do "Novo Mundo" no mercado de vinhos gerou um excesso de oferta com impacto negativo sobre o volume de vendas (Felipe *et al.*, 2009).

A produção de vinho a nível mundial é cada vez mais elevada (Tabela 1), existindo ainda assim ao nível do ranking de produção um domínio Europeu. Contudo os países de "Novo Mundo" têm feito uma aposta estruturada e continuada neste mercado sendo competidores ferozes do mercado europeu.

Tabela 1 - A produção mundial de vinho, com exclusão dos sumos e mostos (Volume em x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>)

	2009	2010	2011	2012	2013	2013/12 Variação volume	2013/12 Variação %	Ranking
<b>Itália</b>	4,7	4,9	4,3	4,4	4,5	0,11	2	1
<b>Espanha</b>	3,6	3,5	3,3	3,1	4,5	1,4	44	2
<b>França</b>	4,6	4,4	5,1	4,1	4,2	0,095	2	3
<b>Estados Unidos</b>	2,2	2,1	1,9	2,1	2,2	0,15	7	4
<b>Argentina</b>	1,2	1,6	1,5	1,2	1,5	0,32	27	5
<b>Chile</b>	1	0,88	1	1,3	1,3	0,024	2	6
<b>Austrália</b>	1,2	1,1	1,1	1,2	1,2	0,014	1	7
<b>China</b>	1,3	1,3	1,3	1,4	1,2	-0,21	-15	8
<b>Africa do Sul</b>	1	0,93	0,97	1,1	1,1	0,042	4	9
<b>Alemanha</b>	0,92	0,69	0,91	0,9	0,83	-0,71	-8	10
<b>Portugal</b>	0,59	0,71	0,56	0,63	0,67	0,043	7	11
<b>Roménia</b>	0,67	3,3	0,41	0,33	0,43	0,097	29	12
<b>Grécia</b>	0,34	0,3	0,28	0,31	0,37	0,059	19	13
<b>Hungria</b>	0,32	0,18	0,28	0,18	0,26	0,084	47	14
<b>Nova Zelândia</b>	0,21	0,19	0,24	0,19	0,25	0,054	28	15
<b>Áustria</b>	0,24	0,17	0,28	0,21	0,24	0,023	11	16
<b>Bulgária</b>	0,14	0,12	0,12	0,13	0,13	-0,003	-2	17
<b>Total Mundial</b>	27	26	27	25	28	2,4	9.4	

Fonte: OIV (2014); Unidade: x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>

Ainda assim a supremacia e importância da União Europeia (UE) no sector dos vinhos não deixa de ser clarividente sendo que 56% da área de vinha e 41% da produção de Uvas a nível mundial é da EU (IVV, 2012b). Não menos importante são os 66% que dizem respeito à produção de vinho em volume na Europa (IVV, 2012b).

Desde o fim do programa da UE para regular o volume de produção de vinho, segundo o qual a UE introduziu prémios ao abandono definitivo da vinha, a taxa de declínio das vinhas na UE diminuiu significativamente. Entre 2011 e 2012, a área vitivinícola da UE diminuiu 54 Milhares de Hectares (x 10<sup>3</sup> ha), já de 2012 a 2013 a área reservada à viticultura apenas diminuiu 19 x 10<sup>3</sup> ha no geral (OIV, 2014). O total de área de vinha (videiras de uvas de vinho, uvas de mesa e uvas para passa), apresentado na Tabela 2, cresceu 5 x 10<sup>3</sup> ha em Espanha, enquanto em Itália, Portugal e França a área diminuiu cerca de 6 a 7 x 10<sup>3</sup> ha.

As vinhas Europeias teriam pelo menos uma área de 3481 x 10<sup>3</sup> ha em 2013, um decréscimo de 0,5% comparando com o ano de 2012 (3500 x 10<sup>3</sup> ha) (OIV, 2014).

Tabela 2 – Principais países da UE em termos de área vinícola

	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
<b>Espanha</b>	1 082	1 032	1 018	1 023
<b>França</b>	818	806	800	794
<b>Itália</b>	795	776	759	752
<b>Portugal</b>	244	240	236	229
<b>Roménia</b>	204	204	205	205
<b>Grécia</b>	112	110	110	110
<b>Alemanha</b>	102	102	102	102
<b>Bulgária</b>	81	83	78	78
<b>Hungria</b>	68	65	64	63
<b>Áustria</b>	47	46	44	44
<b>UE-28 Total</b>	<b>3 654</b>	<b>3 554</b>	<b>3 500</b>	<b>3 481</b>

Fonte: OIV (2014), Unidade: x10<sup>3</sup> ha

## 2.2. Em Portugal

Portugal é um país com invejáveis potencialidades para a produção de vinhos de qualidade, onde avultam as boas condições climáticas, geológicas e detenção de castas únicas e grande tradição no sector. A importância deste sector em Portugal não se restringe ao valor monetário gerado: a cultura da vinha tem função social, cultural, paisagística e é catalisadora de outras indústrias, como a turística por exemplo.

Entre 2002 e 2004 o sector da produção de vinho em Portugal representou um volume de negócios anual de 516 M€ em média. Desta forma, para o mesmo período o sector representou 14% da produção vegetal e 9% da produção total da agricultura. Em 2001, a indústria do vinho representava 41% do volume total das vendas do grupo das indústrias de bebidas (MAOTDR, 2007).

Em termos globais a cultura da vinha ocupa 6,4% da Superfície Agrícola Utilizada (SAU) em Portugal (IVV, 2013b). A área total de vinha em Portugal é de cerca de 233 943 ha, com grandes diferenças entre as regiões quanto ao tipo de casta e à área vinícola (IVV, 2013b). A combinação das regiões das Beiras, Douro e Minho representam praticamente metade da área de vinha do país (Figura 1).

O sector da produção do vinho tem inúmeras unidades espalhadas por todas as regiões do país. Do total de adegas em laboração, a grande maioria são pequenas ou muito pequenas, sem expressão em termos nacionais (MAOTDR, 2007).

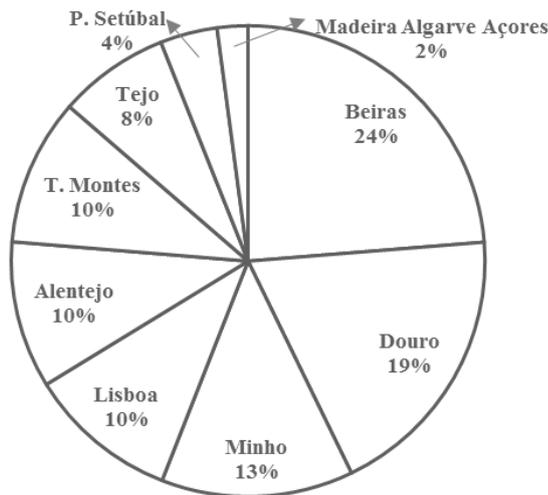


Figura 1 - Distribuição Regional da área de vinha (%)

Fonte: IVV (2013b)

A produção na campanha de 2012/2013 em Portugal foi de  $6,3 \times 10^5 \text{ m}^3$ , sendo que o peso das 3 principais regiões (Douro, Lisboa e Alentejo) foi de 54 % (Figura 2) (IVV, 2013b). Nas regiões de Lisboa, Alentejo, P. Setúbal, Tejo e Beiras tem-se verificado nos últimos 5 anos uma tendência de crescimento da produção.



Figura 2 - Produção vinícola Regional por região (%)

Fonte: IVV (2013b)

Do total da produção de vinho em 2012/13, 23,3% tem Indicação Geográfica Protegida (IGP) e 44,3% possui Denominação de Origem Protegida (DOP) (IVV, 2013b).

### 2.3.Região demarcada do Douro

A Região Demarcada do Douro (RDD), apresentada na Figura 3, situa-se na parte nordeste de Portugal, nas íngremes colinas do Vale do Douro e seus afluentes. Possui uma área total de 250 000 ha, dos quais 45 000 ha com vinha, distribuídos por 39 506 viticultores, sendo a restante área ocupada por olival, amendoal e matos mediterrânicos, alguns dos quais em mortórios e incultos (Andresen *et al.*, 2004; DRAPN, 2010; Rebelo e Caldas, 2013; Rebelo e Muhr, 2012; Rebelo *et al.*, 2010). Trata-se de um território impar, dotado de uma forte identidade paisagística, cultural, social e económica.

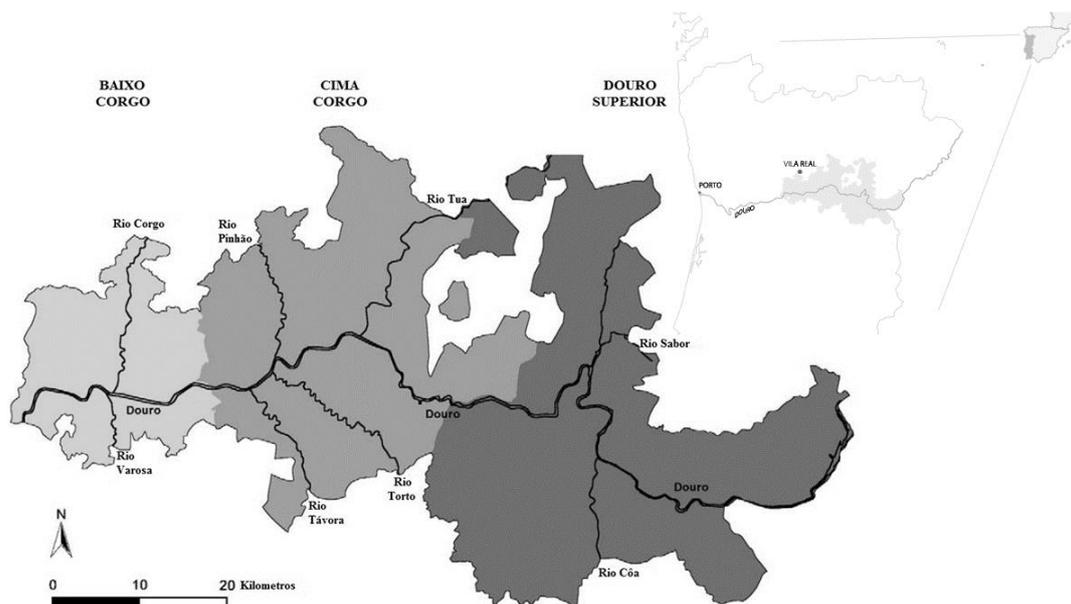


Figura 3 - Região Demarcada do Douro

Adaptado: Andresen *et al.*, (2004)

Registros arqueológicos indicam a presença de vinhas na RDD desde os tempos romanos (Rebelo *et al.*, 2010). No entanto, o surgimento da presente RDD data de 1756, quando era reconhecida como uma das primeiras regiões demarcadas do mundo, com a aplicação de um quadro legislativo semelhante ao usado atualmente nas mais famosas regiões vinícolas tradicionais (Rebelo e Muhr, 2012).

A região foi demarcada para proteger a qualidade dos vinhos do Douro contra a concorrência de outros vinhos portugueses. Esta foi uma decisão pioneira a nível mundial, tanto em termos de conceito como foi o princípio da regulamentação de denominações de origem controlada (Rebelo *et al.*, 2010). Apesar das mudanças, institucionais, administrativas e geográficas, a RDD é uma região viva, com memória e forte tradição de cultivo de vinha. Em dezembro de 2011 foi reconhecida como património Mundial da UNESCO como paisagem cultural evolutiva viva (Andresen *et al.*, 2004; DRAPN, 2010).

A região, rica em microclimas como consequência da sua acidentada orografia, divide-se em três sub-regiões - Baixo Corgo, Cima Corgo e Douro Superior (veja-se Figura 3), produzindo-se em cada uma delas vinhos de qualidade brancos, tintos e rosados, vinhos espumantes, licorosos e ainda aguardentes de vinho com especificidades próprias (Andresen *et al.*, 2004; IVV, 2014a).

Em termos de área total de vinha no país a região vitivinícola do Douro é das mais influentes do país, já que representa 19% da área total de vinha no país, com 24% surge a região das Beiras sendo assim a mais influente (veja-se Figura 1). Contudo no que concerne à produção de vinho (Figura 2) o Douro isola-se como a região mais importante sendo que 21% da produção nacional é da sua responsabilidade.

A produção de vinho nesta região tem sofrido variações ao longo dos anos, sendo que nos últimos 14 anos, ela é responsável pela produção média de 1 551 210 hl por ano (Tabela 3).

Tabela 3 - Produção de vinho na Região do Douro de 2002 a 2012

Ano	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09	09/10	10/11	11/12	12/13	Média
Vol. x10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup>	1,5	2	1,4	1,7	1,6	1,7	1,7	1,4	1,4	1,4	1,7	1,3	1,3	1,6

Fonte: IVV (2013); Unidade: x10<sup>5</sup> m<sup>3</sup>

Na RDD, a produção de vinho é muito influenciada por cooperativas. Estima-se que do total geral, cerca de 20 cooperativas originem 45% da produção na RDD e a maioria segue o chamado "modelo Mediterrâneo" de administração, que é caracterizada pela adoção de princípios cooperativos tradicionais a maioria deles com a gestão não-profissional (Rebello *et al.*, 2010).

Da globalidade do volume de vinho produzido na Região Demarcada do Douro, cerca de 50% é destinada à produção de "Vinho do Porto", enquanto o restante volume é destinado à produção de vinhos de grande qualidade que utilizam a Denominação de Origem Controlada (DOC) "Douro" ou "Vinho do Douro" (IVV, 2014a).

O "Vinho do Porto" distingue-se dos vinhos comuns pelas suas características particulares: uma enorme diversidade de tipos em que surpreende uma riqueza e intensidade de aromas incomparáveis e uma persistência muito elevada, quer de aromas quer de sabor, para além de um teor alcoólico elevado (geralmente entre os 19 e os 22% vol.), numa vasta gama de "doçuras" e grande diversidade de cores (IVV, 2014a).

### **3. CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE VINÍCOLA**

A partir do século XX a elaboração dos vinhos tomou novos rumos com o desenvolvimento tecnológico na viticultura, que se repercutiu em conquistas como o cruzamento genético de diferentes castas e o desenvolvimento de leveduras geneticamente selecionadas. A esta inovação tecnológica acresce ainda a evolução de outros processos como a colheita mecanizada e a fermentação a frio na elaboração dos vinhos (IVV, 2012a).

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

Associado a este fenómeno, surge uma maior preocupação ambiental, que está muito ligada ao princípio do poluidor-pagador, fazendo com que gradualmente o tratamento dos efluentes integrasse não só a conceção como também o projeto das adegas (Jourjon *et al.*, 2001). Assim cada vez mais o termo responsabilidade ambiental, que pode ser definido como um conjunto de atitudes, individuais ou empresariais voltadas para o desenvolvimento sustentável do planeta, é empregue nesta indústria. Estas atitudes devem levar em conta o crescimento económico ajustado à proteção do meio ambiente na atualidade e para as gerações futuras, garantindo a sustentabilidade (APA, 2012).

### 3.1. Processos de vinificação e produção de EVs

A transformação de uvas em vinho pode ser comparada a um fluxo de materiais, onde o processo de vinificação origina vinho e como consequência também um grande número de subprodutos sólidos e efluentes líquidos (Tabela 4) (Pirra, 2007) .

Tabela 4 - Fluxo de materiais numa adega

Entradas	Saídas
Uvas	Vinho
Água	Efluentes
Produtos enológicos (ácido tartárico, celulose, gelatina, caseína, albumina, leveduras,...)	Águas “limpas” (de arrefecimento)
Produtos de limpeza e desinfecção	Subprodutos (bagaço, engaço, borras,...)
Terras filtração (bentonite, gel de sílica,...)	Efluentes e resíduos de destarização
Gases (sulfuroso, Azoto, CO <sub>2</sub> )	Resíduos de filtração
Garrafas, rolhas, rótulos, embalagens cartão e plástico, etc.	Resíduos de embalagem

Fonte: Pirra (2005)

Os processos de vinificação compreendem assim uma série de operações unitárias tais como a receção das uvas, o desengace, o esmagamento, a fermentação, as trasfegas e o engarrafamento (Figura 4). Todos estes processos são bastantes complexos e cada um deles, excetuando a fermentação, produz resíduos quer seja, líquidos ou sólidos. Os resíduos líquidos (efluentes) deste sector industrial caracterizam-se por apresentar grandes flutuações sazonais de volume e de composição. Em geral são ácidos no período de vinificação mas, durante o resto do ano, as operações de lavagem com detergentes alcalinos conduzem a uma neutralização do pH (Rodrigues *et al.*, 2004).

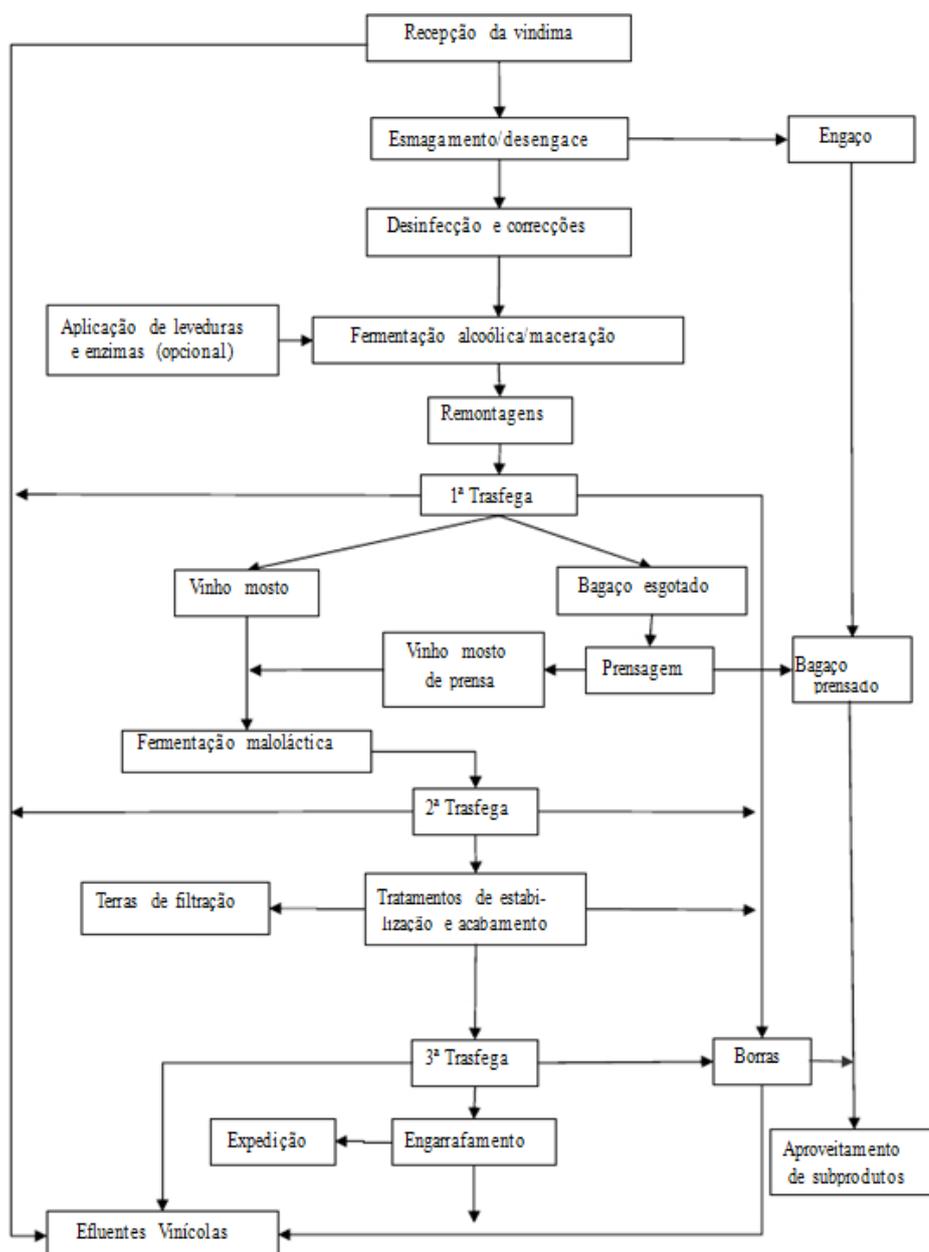


Figura 4 - Diagrama tecnológico de obtenção de vinho tinto e geração dos efluentes e resíduos

Fonte: Pirra (2005)

Entendam-se por subprodutos vinícolas os bagaços e engaços, as borras, fundos de cuba e os resíduos de filtração e destararização que, sempre que possível devem ter um tratamento diferenciado dos EVs.

Durante a receção das uvas, esmagamento e desengaçó, as águas residuais geradas são resultado da lavagem dos contentores de transporte e receção das uvas, da maquinaria que realiza o desengaçó e o esmagamento, e do pavimento da adega (Vlyssides *et al.*, 2005).

As restantes operações geram águas residuais na lavagem dos equipamentos como cubas de fermentação, de decantação, de maturação, bombas. Durante a transferência de vinho de uns equipamentos para outros, ocorrem perdas de vinho, sendo necessária a lavagem do pavimento (Vlyssides *et al.*, 2005). Durante as trasfega também há perdas de vinho, e surgem as borras (fundos de cuba) extremamente poluentes. A 2ª trasfega é responsável pelo maior volume de borras com maior carga poluente. O volume de borras pode atingir 20 % da capacidade das cubas (Pirra, 2005). Durante o processo de produção de vinho, os efluentes mais poluentes são produzidos durante as trasfegas e lavagem das cubas de fermentação (CE, 2006).

Durante o processo de engarrafamento, as águas residuais geradas têm origem na lavagem das cubas, das garrafas, das máquinas de engarrafamento e dos armazéns (Vlyssides *et al.*, 2005).

Na Tabela 5 é possível verificar as proveniências dos efluentes vinícolas, bem como dos seus resíduos sólidos e os subprodutos de vinificação.

Tabela 5 - Resíduos produzidos durante a vinificação

EVs	Resíduos Sólidos	Subprodutos da vinificação
<u>Águas de lavagem de:</u>	Embalagens	Engaço (pedúnculos de cacho)
Equipamento enológico	Paletes	Bagaço (cascas e grainhas de uva)
Cubas e contentores	Cartão	Borras
Pavimento e paredes	Filmes de plástico	Resíduos de filtração e
Águas de arrefecimento	Vidro Partido	centrifugação (terras e borras)

Fonte: Pirra (2007)

O impacto negativo dos EVs sente-se ao nível da poluição dos cursos de água na proximidade das adegas pela falta generalizada de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) individuais adequadas, provocando também mau funcionamento das ETARs municipais vocacionadas sobretudo para o tratamento de efluentes domésticos, muito menos poluentes e de composição muito diferente dos efluentes vinícolas (Pirra, 2005).

### **3.2. Poluição associada aos EVs**

A produção de vinhos está associada ao consumo de grandes volumes de água, que se dão durante várias fases do processo de vinificação e acontecem sobretudo por razões de higiene e para o produto final ser de maior qualidade. Estes consumos devem-se essencialmente à lavagem dos equipamentos e cubas durante o período de vinificação (Daffonchio *et al.*, 1998; Rodrigues *et al.*, 2006).

Os efluentes líquidos (EVs) têm pouca carga de produtos químicos (em termos de concentração tóxica), mas muita matéria orgânica, sendo por isso considerados como produtos altamente poluentes, principalmente nos períodos pré e pós vindima e durante as trasfegas (Anastasiou *et al.*, 2009; Jourjon *et al.*, 2001; Rochard *et al.*, 1998).

Conicionados pela sazonalidade inerente à produção vinícola, como se verifica na Figura 5, a atividade da adega dita a sazonalidade da produção de EVs. Para se ter uma ideia da importância da sazonalidade, cerca de 60 a 70% do volume anual de EVs é produzido nos 3 meses após o início das vindimas (Jourjon *et al.*, 2001).

Estes estão na origem de problemas ambientais graves em todos os países produtores de vinho (Petruccioli *et al.*, 2000). Estima-se até que em Portugal a produção de EVs possa ter uma carga poluente equivalente à gerada por 2 milhões de habitantes (Morais e Oliveira, 1994).

Esta problemática ganha especial importância pois as vindimas decorrem normalmente durante o mês de Setembro, onde se verifica o período de estiagem (final do verão), em que os caudais dos rios e riachos são menores, dificultando a depuração destes, o que agrava o impacto sobre o meio ambiente (Desenne *et al.*, 2003).

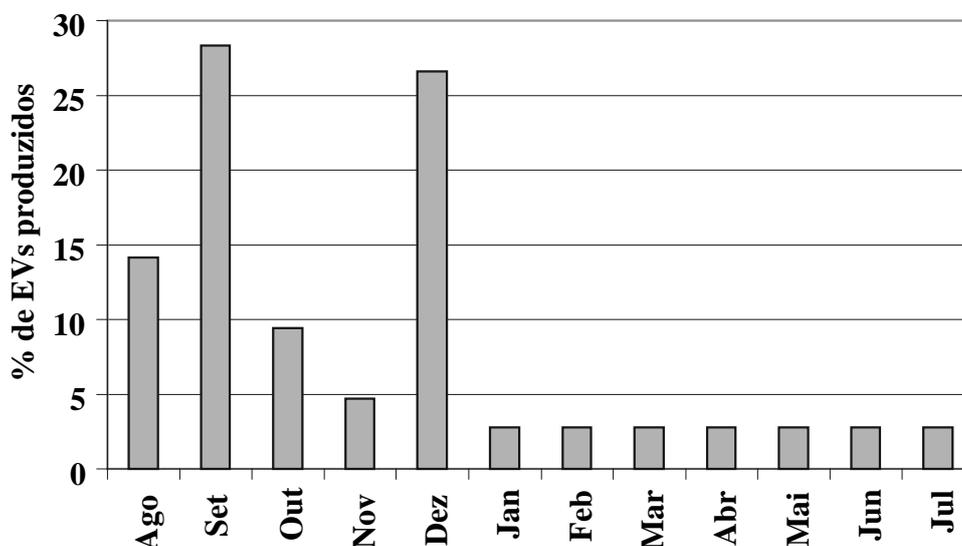


Figura 5 - Variação mensal de produção de EVs numa adega

Fonte: Vlyssides *et al.* (2005)

Os constituintes do mosto e do vinho estão também presentes nas águas residuais em proporções variáveis: açúcares, etanol, esterés, glicerol, ácidos orgânicos (conferem o pH ácido), compostos fenólicos, bactérias, leveduras e elementos facilmente biodegradáveis exceto os polifenóis (Melamane *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2006).

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

Em conjunto com a atividade de degradação da matéria orgânica, os elementos nutritivos são utilizados pelas algas para se multiplicarem, o que se repercute na turvação do meio, devido ao elevado número de sólidos em suspensão. O crescimento das algas impossibilita que a luz solar alcance as plantas aquáticas fotossintéticas, impossibilitando a renovação do oxigénio dissolvido na água e conduzindo à eutrofização do meio aquático em causa. Nos casos mais graves o empobrecimento do meio em oxigénio conduz à morte das plantas e dos peixes por asfixia e à anaerobiose, com a consequente libertação de substâncias tóxicas e odores desagradáveis (Ayphassorho, 1990).

A poluição pelos EVs deve-se a uma conjunto de fatores que provocam alterações no meio, e que podem atuar isoladamente ou em acumulação, como sejam alterações de temperatura, alteração da limpidez, introdução de produtos nocivos ou tóxicos ou introdução de carga orgânica (Muller *et al.*, 1999; Picot e Cabanis, 1998).

Para além dos efeitos já apresentados, a alteração do pH do meio causa também impacto negativo no meio recetor. A alteração do pH do meio natural dificulta ou inviabiliza a sobrevivência de algumas espécies aquáticas e contribui ainda para a eutrofização do meio (Muller *et al.*, 1999).

### **3.3.Caracterização dos EVs**

Os EVs são divididos geralmente em 2 grupos, que correspondem segundo vários autores a duas fases distintas:

- Fase solúvel, é caracterizada por ser facilmente biodegradável (com exceção dos polifenóis), é constituída por substâncias orgânicas e minerais com origem na uva, vinho, nos produtos enológicos utilizados durante a vinificação, conservação/estágio e acondicionamento, e nos produtos de higienização que se encontram dissolvidos na água (Jourjon *et al.*, 2001; Pirra, 2007);

- Fase insolúvel, é caracterizada por apresentar uma baixa biodegradabilidade, é constituída essencialmente por partículas orgânicas e minerais mais ou menos grosseiras, que decantam com menor ou maior facilidade em função do seu tamanho e peso, e que têm origem na uva, vinho e produtos enológicos. Fazem parte desta fase os resíduos dos óleos e substâncias lubrificantes utilizadas nas máquinas e equipamentos (Jourjon *et al.*, 2001; Pirra, 2007).

#### **3.3.1. Parâmetros de caracterização**

A carga poluente dos EVs pode caracterizar-se por parâmetros físicos, químicos e biológicos. A avaliação da concentração da carga poluente é feita através de indicadores gerais para a matéria orgânica, como Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), e através de indicadores específicos como pH e teores de azoto total (Nt) e fósforo total (P) (Almeida, 2008). O pH é geralmente ácido, pontualmente pode ser básico em função dos produtos utilizados nas operações de lavagem e desinfeção da adega (produtos alcalinos) ou na estabilização tartárica por via química água (Jourjon *et al.*, 2001; Pirra, 2007).

Para além destes parâmetros existem ainda outros que permitem complementar a caracterização de um efluente, tais como a turbidez, a matéria oxidável, a condutividade e testes biológicos de toxicidade (Almeida, 2008).

Na Tabela 6 é possível verificar as características, segundo diferentes autores, dos EVs para alguns dos parâmetros apresentados.

Tabela 6 - Características físico-químicas dos EVs

Referência		CQO	CBO	SST	pH
	Unidade	g L <sup>-1</sup>	g L <sup>-1</sup>	g L <sup>-1</sup>	Escala de Sorensen
Fumi <i>et al.</i> (1995)		2 - 9	1,2 - 6,0	0 - 2	1 - 12
Daffonchio <i>et al.</i> (1998)		7,5	-	-	5,46
Rajeshwari <i>et al.</i> (2000)		70 - 98	4,5 - 60	2 - 14	3,8 - 4,4
Genovesi <i>et al.</i> (2000)		9 - 17,4	-	2,4 - 5,0	5 - 5,4
Petruccioli <i>et al.</i> (2000)		0,8 - 12,8	-	0,2 - 1,3	-
Di Berardino <i>et al.</i> (2001)		1,9 - 2,1	0,7	0,2 - 0,4	7,9
Vlyssides <i>et al.</i> (2005)		3,1 - 4,0	1,7 - 2,0	3,9 - 4,1	6 - 6,2
Pirra (2005)	EVs Sem Borrás	1-15	0,8-10	2-10	3-5
	EVs Com Borrás	10-50	5-20	5-30	3-5
Rodrigues <i>et al.</i> (2006)		9,2 - 17,9	5,5 - 11,3	2,0 - 5,8	4,0 - 4,3

## **4. LEGISLAÇÃO RELATIVA AOS EVS**

Seja qual for a indústria em que se opere, existem sempre condicionamentos impostos pela legislação vigente. É por esta razão importante ter atenção e referir os documentos legais que relacionem a vitivinicultura e o ambiente, quer sejam nacionais ou de regulamentação europeia.

Em Portugal continental, todas as pessoas singulares ou coletivas, ou agrupamentos destas que exerçam atividade no sector vinícola, são obrigadas, pelo Decreto-lei (DL) nº178/99 de 21 de Maio, a estarem inscritas no Instituto da Vinha e do Vinho (IVV). Porém, excluem-se desta obrigatoriedade as pessoas singulares e coletivas que se dediquem exclusivamente à produção ou comércio de Vinho do Porto, os viticultores e produtores cujo volume de produção não seja superior a 4000 L/ano e os retalhistas (MADRP e IVV, 2011).

O DL nº236/98 de 1 de agosto é bastante explícito quanto à classificação dos EVs, no seu artigo 3º ponto 5 classificando-os como “águas residuais industriais” uma vez que são “águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade, que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas ou águas pluviais”.

A nível comunitário existem diplomas legais que condicionam a descarga de efluentes, para os diferentes meios recetores, estando esses diplomas já previstos (na grande parte) na própria legislação portuguesa.

## 4.1.Comunitária (UE)

A primeira reunião internacional realizada para definir as regras para o uso dos recursos hídricos, incluindo a descarga de efluentes e a qualidade da água, foi realizada em Helsínquia em 1966 (INAG, 2002).

Ao nível exclusivamente europeu o primeiro diploma legal surge a 6 de Maio de 1968 através do Conselho da Europa que adotou a Carta Europeia da Água. Esta menciona no seu artigo 4º "A qualidade da água deve ser preservada a níveis adaptados à utilização que se prevê venha a ter, devendo nomeadamente satisfazer as exigências da saúde pública". No artigo 10º lê-se ainda "A água é um património comum, devendo o seu valor ser reconhecido por todos. Todos temos o dever de a economizar e de a usar com responsabilidade" (Infopédia, 2014).

Após a proclamação desta carta seguiu-se nos anos 70 e seguintes, a adoção de numerosos diplomas, visando a defesa da qualidade das águas, dos quais destacamos os que se encontram identificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Legislação comunitária associada à proteção/uso da água

Diploma	Assunto/Resumo
Diretiva 76/474/CEE	Fixa, entre outras prerrogativas, os limites para descarga de águas residuais em meio hídrico.
Diretiva 78/659/CEE	Incumbe os Estados-membros de adotarem programas com vista à redução da poluição das águas destinadas ao suporte da vida aquícola e a assegurar que essas águas satisfaçam as características de qualidade constantes do próprio diploma.
Diretiva 91/271/CEE	Tratamento de águas residuais de sectores da indústria transformadora alimentar não ligados às redes urbanas de drenagem de águas residuais
Diretiva 2000/60/CE	Determina a adoção da abordagem combinada para a generalidade das descargas abrangidas por legislação comunitária específica ou outra relevante e o estabelecimento de programas de medidas com vista a manter a qualidade das águas superficiais e subterrâneas em todos os países da UE

Adaptado: MAOTDR (2007); Oliveira (2013)

## 4.2. Portuguesa

Em 1990 começou a surgir uma nova consciencialização ambiental que se traduziu em nova legislação, no que concerne á proteção dos recursos hídricos e poluição causada pelas indústrias pecuária e agro-industrial. Destacam-se 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 como os diplomas mais importantes.

Em geral a legislação portuguesa regula não só a aplicação de parâmetros de qualidade da água de acordo com os seus diferentes usos, mas também a recolha, o tratamento e a descarga de efluentes no meio aquático. De toda ela, destaca-se a que se encontra resumida na Tabela 8.

Tabela 8 - Legislação nacional associada à proteção/uso da água

Diploma	Assunto/Resumo
DL 46/94	Estabelece os princípios gerais e as condições de licenciamento, autocontrolo, inspeção e fiscalização da rejeição de águas residuais na água e no solo. A Lei n.º 58/2005, de 29/12, (art.º 98.º) revoga-o.
DR 23/95	Refere que as águas residuais das indústrias alimentares de fermentação e de destilarias só serão admitidas nos coletores públicos, desde que seja analisada a necessidade, caso a caso, de pré-tratamento.
DL 152/97	Transpõe a Diretiva 91/271/CEE, e impõe exigências e prazos de tratamento às águas residuais urbanas em função da população e das características do meio recetor. Define, as noções de águas residuais domésticas, urbanas e industriais e as condições de descarga destas últimas nos sistemas de drenagem e nas estações de tratamento de águas residuais urbanas.
DL 236/98	Define os parâmetros de qualidade que um efluente industrial deve ter, à saída da respetiva ETAR. Introduce o conceito de Valor Limite de Emissão (VLE). Define as normas, critérios e objetivos de qualidade, com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas, em função dos seus usos.
Lei 58/05	Transpõe a Diretiva 2000/60/CE. Estabelece as bases para a gestão sustentável das águas e o quadro institucional para o respetivo setor, assente no princípio da região hidrográfica como unidade principal de planeamento e gestão. Estabelece o enquadramento para a gestão das águas superficiais de forma a evitar a degradação contínua, proteger e melhorar o estado dos ecossistemas aquáticos, promover uma utilização sustentável da água e obter uma proteção reforçada do ambiente aquático. Define o princípio de poluidor-pagador.

Adaptado: MAOTDR (2007); Oliveira (2013)

Na Tabela 9 estão apresentados os Valores Limite de Emissão (VLE) para parâmetros relativos aos efluentes, aquando da sua descarga para o meio natural ou até mesmo para uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR).

Tabela 9 - Principais parâmetros relativos às normas de descarga de águas residuais

Parâmetro	Unidade	VMA*
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0**
Temperatura	°C	Aumento de 3 °C***
CBO	mg L <sup>-1</sup>	40
CQO	mg L <sup>-1</sup>	150
SST	mg L <sup>-1</sup>	60

Fonte: Decreto-Lei 236/98

\* Média mensal das médias diárias. O valor médio diário deve ser resultado de uma amostra representativa da laboração da unidade em 24 horas, não podendo exceder quatro vezes o valor médio mensal

\*\* O valor médio diário poderá estar compreendido, no máximo, entre 5,0 e 10,0

\*\*\* Temperatura do meio receptor 30 metros a jusante da descarga, podendo a media diária ser 5°C

Por outro lado o efluente pós-tratamento, pode ser aproveitado para utilizações agrícolas tal como a rega. Prevendo tais hipóteses o Decreto-Lei 236/98 regulamenta também os Valores Máximos Admissíveis (VMA) e os Valores Máximos Recomendados (VMR) dos parâmetros característicos dos efluentes, tendo a rega como destino (Tabela 10). Internacionalmente a Food and Agriculture Organization (FAO) das Nações Unidas faz também uma recomendação (Tabela 10).

Tabela 10 - Principais parâmetros relativos às normas/recomendações de utilização de águas tratadas para rega

Unidades	Decreto-Lei n° 236/98*	Recomendações da FAO**				
		VMR	VMA	Graus de restrição		
				Sem restrições	Restrições ligeiras a moderadas	Com restrições severas
<b>pH</b>	Escala de Sorensen	6,5 – 8,4	4,5 - 9	Valores normais: 6,5 – 8,4		
<b>Condutividade Elétrica</b>	mS	1	---	< 0,7	0,7 – 0,3	> 0,3
<b>SST</b>	mg L <sup>-1</sup>	60	---	---		

Fonte: \*Decreto-Lei 236/98; \*\*Ayers e Westcot (1985)

## 5. GESTÃO DOS EVS

### 5.1.Redução do Volume e carga poluente

Quantificar o volume de efluente e a sua carga poluente é o primeiro passo a dar para definir a melhor solução de tratamento (Pirra, 2005). Reduzir a carga orgânica e o volume dos EVs é uma medida importante na minimização do risco de impactos sociais e ambientais associados à sua gestão. Um bom plano de gestão faz com que se reduzam potenciais impactos ambientais, diminuição dos custos de tratamento, redução de odores, redução do desperdício de matérias-primas que podem ser utilizadas noutros produtos, visando um uso eficiente da água (CUT, 2009).

Os volumes consumidos de água afetam diretamente os volumes de EVs a serem tratados e por conseguinte o tamanho das instalações de tratamento ou volumes a ser transportados para tratamento. Consequentemente, o custo da purificação depende estritamente do volume a ser tratado (armazenagem, energia...). Os aspetos cruciais a serem tomados em consideração para reduzir o volume de descarga são (ITAB, 2004; Jourjon *et al.*, 2001; Pirra, 2007; Pirra, 2005; Rochard *et al.*, 1998):

- Planificar a adega relativamente aos sistemas de escoamento de águas, à natureza das superfícies laváveis e à deteção de fugas, entre outras, de forma a otimizar as operações de lavagem e/ou desinfecção;
- Separação de água "limpa", após separação a água "limpa" (águas do sistema de arrefecimento, águas de enxaguamento de garrafas, águas pluviais, etc.) pode ser evacuada de acordo com o caso, podendo seguir para o sistema de drenagem de águas pluviais ou diretamente para o ambiente.
- Mitigação de perda, reduzir o consumo de água não deve pôr em causa a qualidade da limpeza e higiene geral da adega. No entanto, a sensibilização dos operadores é um fator importante: não deixar torneiras abertas desnecessariamente, executar limpezas de pré-lavagem a seco (raspadores, vassouras) são gestos elementares que limitam o uso da água. Dispositivos de fecho automático de água permitem também reduzir as perdas de água. Além disso, podem gerar um jato de água com poderoso efeito mecânico.
- Aumento do desempenho de limpeza, eficácia da limpeza depende de vários fatores como o tipo e concentração dos produtos de limpeza, o tempo de contato do detergente com a superfície a limpar, a temperatura da solução de detergente e a importância do efeito mecânico.

- Utilizar recipientes em inox com baixa rugosidade interna de forma a diminuir a acumulação de detritos

A redução da carga poluente deve ser alcançada através de esforços concentrados na recolha e separação de subprodutos da vinificação tais como engaços, massas de prensagem, borras (de decantação, fermentação ou estágio) ou terras de filtração. As borras e lamas, por exemplo, representam 40% a 50% da poluição orgânica de uma adega. Estes subprodutos, quando recuperados podem ser reaproveitados em destilarias ou como fertilizantes. É possível separar a fração líquida da matéria em suspensão, utilizando filtros prensa ou rotativos de vazão, no sentido de separar as águas de lavagem muito concentradas das menos concentradas (Rochard *et al.*, 1998).

A minimização de matéria orgânica e nutrientes, pode ser conseguida através da (CUT, 2009):

- Instalação de peneiras de malha sobre os canais de drenagem e poços para evitar que o material orgânico (uvas, peles, talos, etc) entre na corrente de efluente.
  - Deposição das borras durante o processo de decantação.
  - Transferência das borras e dos efluentes provenientes das primeiras limpezas para tanques separados e incorpora-los em sistemas de tratamento específicos.
  - Triagem de sólidos mais finos de forma a reduzir a carga poluente total.
  - Prevenção para áreas onde há alto risco de ocorrência de derrame, ter equipamentos ao alcance para desviar e recolher os derrames.
  - Preferência de agentes clarificantes, que produzam borras mais compactas.
  - Redução ao mínimo das operações de trasfega.

## **6. TRATAMENTO DE EFLUENTES POR PROCESSOS BIOLÓGICOS**

### **6.1. Tratamento biológico aeróbio**

#### **6.1.1. Sistemas intensivos (ou convencionais)**

As técnicas mais avançadas para as estações de tratamento das águas urbanas são os processos biológicos intensivos. Tais tratamentos baseiam-se na localização em áreas reduzidas e na intensificação dos processos de transformação e de destruição das matérias orgânicas que se podem observar no meio natural consumindo consideráveis níveis energéticos (CE, 2001; Santos e Brito, 2001).

##### 6.1.1.1. Lamas ativadas com sedimentador e recirculação

O processo de Lamas ativadas é um tratamento amplamente utilizado e eficaz para a remoção de matéria orgânica biodegradável. É uma técnica de tratamento adequada quando a contaminação dos efluentes é de origem orgânica, como no caso dos EVs. Neste processo, a matéria orgânica dissolvida e coloidal é convertida numa lama biológica que pode ser removida por sedimentação (Cheremisinoff, 1996).

O sistema de Lamas ativadas consiste num tanque com um sistema de arejamento e um sedimentador no final onde se procede à separação das lamas do efluente tratado (Günder, 2001).

Este tratamento ocorre em dois passos: o primeiro consiste na transformação dos constituintes particulados do efluente em lamas ativadas e o segundo na separação das lamas ativadas do efluente tratado por sedimentação. O primeiro passo ocorre no tanque de arejamento onde a matéria orgânica solúvel é eliminada pelos microrganismos aeróbios em suspensão, esta pode ser transformada em novas células ou ser oxidada para produzir energia (Günder, 2001).

As lamas ativadas, de um modo geral, são compostas por 70-90% de matéria orgânica e 10 a 30% de matéria inorgânica. Os microrganismos mais frequentemente encontrados são bactérias, fungos, protozoários e rotíferos (Cheremisinoff, 1996). O crescimento biológico nos sistemas de biomassa suspensa é limitado pelas capacidades físicas do sistema, como o volume do tanque de arejamento, a capacidade de arejamento e a área da superfície de clarificação (WEF *et al.*, 2005). A predominância do tipo de microrganismos depende do tipo de matéria orgânica e da taxa metabólica (Cheremisinoff, 1996). A capacidade de controlar o crescimento

biológico permite a manipulação do sistema de modo a potenciar o crescimento das bactérias heterotróficas (desnitrificantes) e autotróficas (nitrificantes) (WEF *et al.*, 2005).

O efluente flui continuamente no tanque de arejamento onde o ar é injetado (por arejadores, ou por misturadores mecânicos). A injeção de ar promove a mistura completa das lamas ativadas com o efluente e fornece o O<sub>2</sub> necessário para que os microrganismos hidrolisem a matéria orgânica. A mistura de lama e efluente no tanque de arejamento é chamada de licor misto. O licor misto permanece no tanque de arejamento o tempo suficiente para manter os níveis da população microbiana (Cheremisinoff, 1996; Metcalf e Eddy, 2003). A concentração da lama ativada é indicada pela concentração de sólidos suspensos no licor misto ou dos SSV no licor misto (Günder, 2001).

Os microrganismos usam a matéria orgânica como alimento e à medida que crescem agregam-se, formando o floco biológico que se denomina por lamas ativadas (Metcalf e Eddy, 2003).

Após um período de tempo específico, a mistura de células (novas e velhas) passa por um tanque de sedimentação (ou decantador), onde é separada do efluente tratado. Este processo só é possível devido à formação de flocos facilmente sedimentáveis que, nas zonas sem turbulência, sedimentam no fundo (Metcalf e Eddy, 2003). Apenas a parte das lamas ativadas que forma flocos ou a que é adsorvida aos flocos pode ser sedimentada. A formação dos flocos deve-se à segregação de uma cadeia polimérica pelas bactérias, que forma uma camada em volta da célula (Günder, 2001). Uma parte das células é recirculada para manter a concentração desejada de microrganismos no reator. O crescimento de lamas adicional é removido como lamas em excesso (Günder, 2001; Metcalf e Eddy, 2003).

#### 6.1.1.1.1. Lamas ativadas com arejamento cíclico

Neste tipo de sistema, o arejamento é programado para desligar periodicamente, possibilitando que a nitrificação e a desnitrificação ocorram no mesmo tanque. Este processo pode ser adaptado noutros sistemas já existentes, se for possível conseguir um tempo de retenção hidráulica (TRH) de sólidos suficiente para que a nitrificação ocorra. O Azoto no efluente pode ser quase totalmente removido neste tipo de sistema (WEF *et al.*, 2005).

### 6.1.1.2. Lamas ativadas sem sedimentador

#### 6.1.1.2.1. Reatores em ciclos descontínuos sequenciais “Sequencing Batch Reactors” (SBR)

Este tratamento é aplicado quando o volume de efluente é variável e relativamente pequeno. Os reatores são preenchidos ao longo do tempo e, em seguida, o conteúdo é tratado sob condições aeróbias seguidas de condições anóxicas (EPA, 2010).

A SBR opera em modo descontínuo, com cinco etapas de sequenciais em cada ciclo de tratamento: 1 - alimentação - fase de enchimento; 2 - degradação da matéria orgânica e do crescimento da biomassa, fornecendo oxigênio por meio de agitação e arejamento - etapa de reação; 3 - decantação - a lama é separada do líquido por gravidade; 4 - lançamento de efluentes e expulsão do excesso de lamas – retirada do sobrenadante; 5 - inatividade, passo opcional, o que corresponde a um período relativamente curto de tempo entre a descarga e a alimentação de efluente para o novo ciclo (EPA, 1986).

Tal como em todos os processos biológicos, a eficiência da degradação de compostos no SBR é afetada pelo pH, temperatura, quantidade de matéria orgânica biodegradável, a presença de compostos tóxicos ou inibitórios, quantidade de nutrientes e concentração de oxigênio dissolvido.

A SBR tem algumas vantagens em relação ao tratamento convencional biológico, como por exemplo a simplicidade e flexibilidade (em termos de sequência e tempo de ciclo), baixo custo, resistência mais elevada para as flutuações na alimentação de efluente, e o facto da equalização, da reação e da clarificação ocorrerem no mesmo reator sem lamas de recirculação (EPA, 1999; Mahvi, 2008; Suresh *et al.*, 2011). As principais desvantagens deste método devem-se a uma ligeiramente maior exigência de manutenção, associada aos controles um pouco sofisticados, eventual descarga de lamas flutuantes e o potencial de entupimento (EPA, 1999; Mahvi, 2008).

A tecnologia baseada em SBR tem sido eficaz na remoção de nutrientes presentes em vários tipos de efluentes, desde águas residuais domésticas (Bernardes e Klapwijk, 1996), efluentes de pocilga (Kishida *et al.*, 2003) até aos efluentes agroindustriais como é o caso dos EVs.

#### 6.1.1.3. Reatores de Biofilme

Os reatores de biofilme são caracterizados por terem os microrganismos em culturas fixas em suportes geralmente inertes, com enchimento móvel (Moving Bed Biofilm Reactor-MBBR) ou não (Fixed Bed Biofilm Reactor-FBBR, Rotating Biological Contactor-RBC e leito percolador). No processo com enchimento móvel, a agitação do conteúdo do reator e consequente mistura são garantidas por intermédio da entrada de ar comprimido no reator.

Os reatores de biofilme são muito úteis no aumento da capacidade de tratamento de unidades já existentes ou para minimizar o volume de reatores num pré-tratamento. Exemplo da integração destes em sistemas já existentes são a adição destes processos aos sistemas de lamas ativadas, aumentando significativamente a sua aptidão para o tratamento (Andreottola *et al.*, 2002).

##### 6.1.1.3.1. Moving Bed Biofilm Reactor

Os reatores MBBR são projetados para oferecer as vantagens dos processos de biofilme, pois são compactos, eficientes na remoção de poluentes e simples de operar, sem contemplar as suas desvantagens, como caminhos preferenciais para a circulação do ar/efluente ou a obstrução do meio (Broch-Due *et al.*, 1997).

Estes sistemas asseguram a aceleração das reações bioquímicas devido ao aumento da área de contacto biofilme/líquido e à utilização de pequenos elementos como meio de enchimento que permitem aumentar a área de superfície específica disponível para o crescimento das bactérias (Lazarova e Manem, 1994). Estes efeitos explicam o desempenho dos MBBRs, uma vez que quando comparados com outros reatores de filme fixo (FBBR e RBC), são caracterizados por perdas de carga reduzidas, utilização total do volume útil do reator e não necessidade de lavagem periódica (Pastorelli *et al.*, 1997). Além disso, este tipo de reatores atinge elevadas eficiências na remoção de carga orgânica com TRH pequenos, têm uma boa transferência de oxigénio e uma produção de lamas reduzida (Lazarova e Manem, 1994).

Quando comparado com outros sistemas convencionais de biofilme, a área de superfície específica é em média 4 a 5 vezes superior. O processo proporciona a existência de uma maior quantidade de biomassa ativa, podendo operar a uma taxa S/X (substrato/biomassa) muito superior do que os sistemas convencionais. Para além disso, a elevada taxa de transferência de oxigénio, a não recirculação de lamas e uma operacionalidade mais fácil são vantagens deste tipo de sistemas (Broch-Due *et al.*, 1997).

A natureza dos elementos do enchimento requer o desenvolvimento de uma camada igualmente distribuída e de superfície regular para possibilitar o transporte de substrato e oxigênio à superfície do biofilme. Por este motivo é importante uma turbulência adequada, que retire o excesso de biomassa e mantenha o biofilme com uma espessura adequada. Uma espessura inferior a 100 µm é normalmente preferida. Uma turbulência muito elevada separa a biomassa dos elementos do enchimento, não sendo por isso recomendada. Para além da elevada turbulência, os choques entre os elementos do enchimento também promovem a perda de biofilme (Ødegaard *et al.*, 1994).

### **6.1.2. Sistemas extensivos (ou naturais)**

As técnicas de tratamento chamadas extensivas, são processos que realizam o tratamento com o auxílio de culturas fixas sobre suporte fino ou ainda, mediante culturas livres, mas com utilização da energia solar para a produção de oxigênio por fotossíntese. O funcionamento deste tipo de instalação sem energia elétrica é possível, excetuando a lagunagem arejada, para a qual é necessária uma fonte de energia para alimentação dos arejadores ou dos equipamentos de insuflação de ar (CE, 2001; Santos e Brito, 2001).

#### **6.1.2.1. Leitos de macrófitas (LM) ou Zonas Húmidas Artificiais (ZHA)**

Estes sistemas naturais apresentam inúmeras vantagens quer na sua fase de conceção quer durante a sua exploração. Têm baixo custo de tratamento, manutenção mínima, total aproveitamento do efluente para fins agrícolas ou outros, não emitem cheiros, boa adaptação à variação de caudais, não necessitam aditivos químicos e conferem total enquadramento paisagístico (Cetambio, 2012).

AS ZHA são sistemas aquáticos, terrestres ou mistos compostos por plantas (macrófitas), meios de suporte destas e microrganismos. São sistemas de grande complexidade que removem os contaminantes das águas residuais por processos de filtração e de transformação por mecanismos químicos, físicos e biológicos, que podem ocorrer simultânea ou sequencialmente à medida que as águas residuais percorrem o sistema. Os mecanismos predominantes e o modo como se processam dependem de parâmetros externos ao sistema, como a quantidade e qualidade de efluente a tratar, as variações do ciclo hidrológico as interações existentes e as características da ZHA (Pirra, 2008).

Os sistemas de tratamento utilizando leitos de macrófitas têm diversas fases com o intuito de aprimorar o efluente final e desprovê-lo do máximo de poluição possível, para que

isso possa suceder, são compostos por órgãos para tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário.

A unidade de tratamento preliminar é geralmente uma grelha para remover os sólidos em suspensão de maior dimensão, antes do efluente entrar no órgão de tratamento primário.

O tratamento primário é geralmente assegurado por uma fossa séptica ou por um tanque Imhof, onde são sedimentados grande parte dos sólidos em suspensão, flotuladas as gorduras e outros materiais menos densos, e onde se dá a remoção duma pequena percentagem da matéria orgânica. Este órgão evita a colmatação sub-superficial do leito e reduz as concentrações de alguns poluentes (Tchobanoglous, 2003).

O tratamento secundário é assegurado por um ou mais leitos de macrófitas, muito semelhantes a um tanque, em que o seu enchimento (leito) pode ser natural ou artificial e onde são plantadas macrófitas. O material de enchimento, normalmente inorgânico, serve de suporte à vegetação aí colocada e aos microrganismos funcionando ainda como um filtro. As ZHA podem efetuar níveis mais avançados de tratamento, em função do tipo de afluentes que recebem e da duração de tratamento.

Existem diferentes tipos de LM (Figura 6), que são classificados segundo o tipo de plantas utilizadas na sua construção. Estes podem ser flutuantes, submersos ou emergentes. No caso das plantas emergentes o leito pode ser classificado em função do tipo de escoamento: fluxo com superfície líquida livre e fluxo sub-superficial. Os leitos de fluxo sub-superficial podem ainda ser classificados de acordo com a orientação do escoamento em: fluxo horizontal e vertical (descendente e ascendente), ou ainda a combinação dos dois sistemas, os chamados sistemas híbridos (Pirra, 2008; Vymazal, 2003).

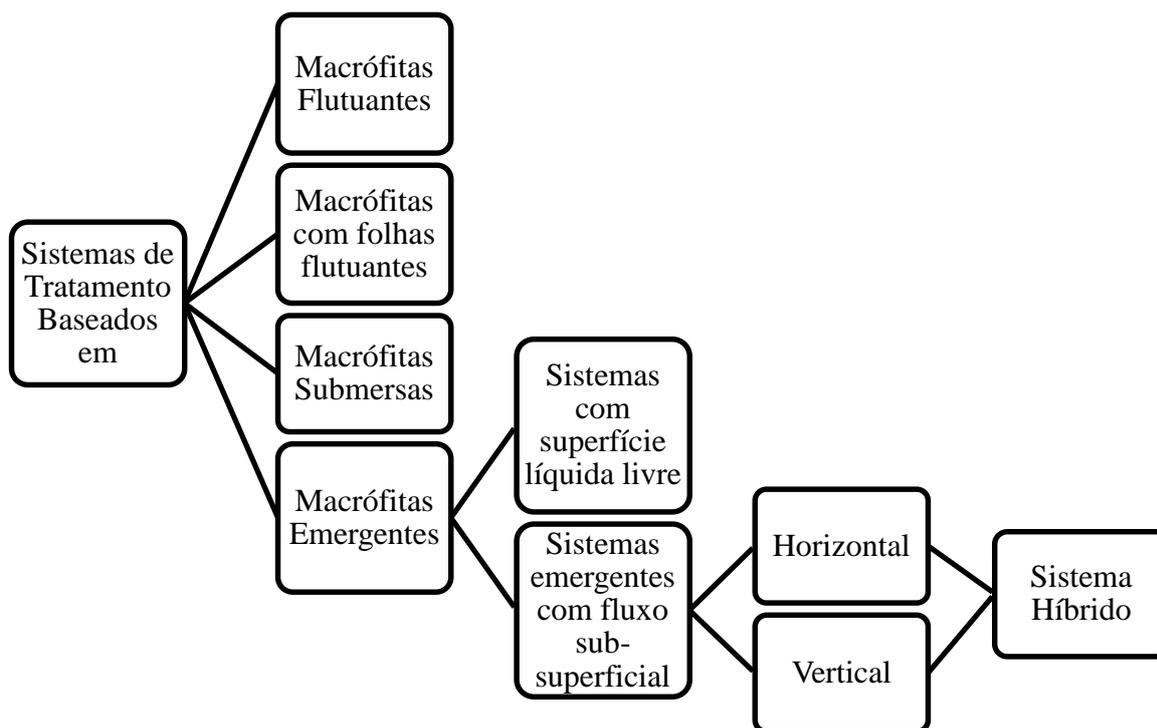


Figura 6 - Classificação dos diferentes tipos de leitos de macrófitas

Adaptado: Pirra (2008)

### **Sistema de macrófitas aquáticas flutuantes**

Os sistemas de macrófitas aquáticas flutuantes utilizam plantas enraizadas ou plantas aquáticas livremente flutuantes.

Têm a vantagem das raízes se encontrarem totalmente em contacto com a água residual criando uma grande superfície de contacto entre as raízes e a água residual que proporciona um tratamento mais eficaz para os SST e poluentes orgânicos, absorvendo também grandes quantidades de azoto e fósforo. Estas espécies não alcançam um grande tamanho, sendo limitada a sua produção de biomassa, o que reduz o seu valor depurativo absoluto (Vymazal, 2003).

### **Sistema de macrófitas submersas**

Neste sistema as plantas têm os seus tecidos fotossintéticos totalmente imersos, favorecendo o tratamento das águas residuais, porque desta forma conseguem elevadas taxas de absorção das formas inorgânicas de carbono dissolvidas na água, principalmente de CO<sub>2</sub> e, elevada capacidade de libertação de O<sub>2</sub> fotossintético (Dias *et al.*, 2000). A conjugação destes dois fatores favorece o aumento dos valores de pH, bem como a criação de condições para a volatilização da amónia e de precipitação química do fósforo. Pelo facto da concentração de

oxigénio ser elevada, ocorre com maior facilidade a mineralização da matéria orgânica presente na água (Vymazal, 2003).

### **Sistema de macrófitas aquáticas emergentes**

O tratamento de águas residuais através de leitos de macrófitas aquáticas emergentes pode agrupar-se em dois grandes grupos de acordo com o tipo de escoamento:

1. Sistemas com superfície líquida livre
2. Sistemas de fluxo sub-superficial, que podem ainda subdividir-se em:
  - Horizontal
  - Vertical

#### Sistemas com superfície líquida livre

Estes sistemas têm zonas arejadas, particularmente perto da superfície da água, devidas à difusão atmosférica e zonas anóxicas a anaeróbias junto aos sedimentos. A remoção de azoto é mais efetiva nestes sistemas pela nitrificação/desnitrificação. A amónia é oxidada por bactérias nitrificantes em zonas aeróbias e o nitrato é convertido em nitrogénio em zonas anóxicas por bactérias desnitrificantes. A remoção de fósforo ocorre pela adsorção, absorção, complexação e precipitação (Pirra, 2008).

#### Sistemas emergentes de fluxo sub-superficial:

##### *Horizontal*

Estas zonas húmidas incluem geralmente um reservatório e compartimentos com nível da água baixo em que são plantadas espécies heliófilas. O processo de purificação comporta deposição de sólidos suspensos, difusão de nutrientes dissolvidos nos sedimentos, mineralização do material orgânico, absorção de nutrientes por microrganismos e vegetação, transformações microbiológicas, adsorção físico-química e precipitação nos sedimentos (Pirra, 2008).

##### *Vertical*

O movimento vertical da água proporciona o contato direto dos efluentes com os sedimentos, onde o processo de remoção é otimizado. Os sedimentos grosseiros favorecem o arejamento durante o período seco, do ciclo húmido-seco. Esta alternância entre ciclos, favorece a capacidade de remoção da zona húmida (Pirra, 2008).

Os sistemas de fluxo sub-superficial vertical podem tratar grandes quantidades de água residual, sendo mais eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável e dos sólidos

suspensos, devido à oxigenação. Estes sistemas têm elevada eficiência de purificação e exigem menores áreas disponíveis, contudo requerem uma maior monitorização (Pirra, 2008).

### *Híbridos*

Os sistemas híbridos, ou mistos, consistem na combinação dos vários tipos referidos, com o intuito de se conseguir uma melhor eficiência de tratamento, especialmente para a remoção de azoto. No entanto, estes sistemas são frequentemente compostos por fluxo horizontal e fluxo vertical, que em termos de tratamento secundário são bastante eficientes na remoção de CBO<sub>5</sub>, SST e azoto (Vymazal, 2003).

#### 6.1.2.1.1. Princípios de funcionamento dos leitos de macrófitas

O princípio básico do tratamento das águas residuais através de leitos de macrófitas, consiste em encaminhar as águas residuais decantadas para um leito, poroso e húmido com plantas hidrófitas (macrófitas). Os leitos de macrófitas não são mais do que leitos de oxidação, aos quais se incorporam plantas capazes de desenvolver rizomas abundantes, que desta forma auxiliam o processo de oxidação da matéria orgânica presente nas águas residuais (Rodrigues *et al.*, 2004). Este tipo de sistemas deve ser utilizado após um tratamento primário, para evitar problemas de colmatção e deficiente funcionamento dos leitos. São considerados sistemas verdes, e desenvolvem-se segundo diretrizes preferenciais, nomeadamente, o recurso à capacidade bio-oxigenadora e depuradora das plantas aquáticas e à reconstituição e otimização de zonas húmidas. São sistemas biológicos de tratamento de efluentes em que as plantas servem de suporte a microrganismos que os degradam. Este tratamento centra-se, entre outros aspetos, na remoção da matéria orgânica, de nutrientes como o azoto e o fósforo, e na redução de diversos microrganismos patogénicos (Relvão, 1999).

A capacidade de tratamento das macrófitas aquáticas exerce-se, essencialmente, através de três mecanismos: assimilação direta dos contaminantes e subsequente acumulação de metabolitos não fitotóxicos dentro dos seus tecidos, libertação de exsudados que estimulam a atividade microbiana; transformações bioquímicas e aumento da degradação aeróbia na rizosfera devido ao transporte de oxigénio através do sistema vascular das plantas para junto da zona radicular (Dias *et al.*, 2000).

A presença das macrófitas é também importante sob o ponto de vista físico, pois a sua presença permite a estabilização da superfície dos leitos, impedindo, através do seu denso sistema radicular a formação de canais de erosão, aumentando a condutividade hidráulica e

efetuando a decomposição da matéria orgânica através da sua assimilação como fonte de nutrientes (Pirra, 2008).

#### 6.1.2.1.2. Plantas utilizadas em ZHA

São várias as espécies de plantas que podem ser utilizadas em ZHA, contudo para o tratamento de efluentes o número de espécies é limitado. O uso de plantas vai depender sobretudo das suas potencialidades purificadoras, da resistência à carga poluente e do tipo de sistema a ser implementado. Em sistemas de macrófitas aquáticas flutuantes, podem ser usadas as Serralhas-de-folha-larga (*Potamogeton lucens*), o Trevão (*Hydrocotyle vulgaris*) os conhecidos jacintos-de-água (*Eichhornia crassipes*), alface da água (*Pistia stratiotes*) e os nenúfares (*Victoria regia*). Em sistemas de macrófitas submersas as espécies mais utilizadas são a Elodea (*Egeria densa*), o Rabo-de-raposa (*Ceratophyllum demersum*), a Falsa Elodea (*Hydrilla verticillata*), a Cabomba (*Cabomba caroliniana*) e o género *Potamogeton*. Em sistemas de macrófitas aquáticas emergentes os géneros mais usados são *Phragmites*, *Scirpus* e as *Typhas* (Vymazal, 2003).

Para esta dissertação importam realçar as espécies utilizadas, nomeadamente a *Sparganium erectum* (Se) de nome comum Espadana (JB-UTAD, 2014), e a espécie submersa *Egeria densa* (Ed). Quer a espadana (Ennabili *et al.*, 1998; Reeb e Werckmann, 2005; Stefani *et al.*, 2011) quer a Ed (Feijoó *et al.*, 2002; Palma *et al.*, 2008; Reddy *et al.*, 1982) possuem excelentes características fitodepuradoras tornando-as assim excelentes candidatos ao ensaio de biodegradabilidade de efluentes vinícolas.

#### 6.1.2.2. Distribuição de efluentes no solo

Este processo de tratamento baseia-se nas propriedades depurativas do sistema solo/microrganismos/plantas. O solo possui propriedades filtrantes e retém os sólidos, os microrganismos existentes no solo asseguram a conversão da matéria orgânica dos efluentes em fertilizantes minerais assimiláveis pelo solo e, finalmente, as plantas absorvem os nutrientes excedentários. Deve estar subordinado a um estudo preliminar das características do solo e do próprio efluente, como p. ex., garantir que este tenha um pH próximo de 7 (Jourjon *et al.*, 2001).

Para além do pH existem outros fatores que devem ser respeitados, para que este método seja eficiente. O efluente deve apenas conter substâncias que possam ser degradadas ou assimiladas biologicamente e não ter substâncias tóxicas (produtos químicos) para o solo, plantas ou animais que o utilizam. O solo deve ser explorado agronomicamente de forma

regular, de forma a garantir que a sua microflora e microfauna estejam no máximo de atividade. Se a distribuição no solo for feita por aspersão por canhão, deve-se previamente, proceder a uma crivagem fina do efluente para evitar a colmatção dos bicos dos aspersores, em caso de ser feita recorrendo a um camião cisterna não necessita (Jourjon *et al.*, 2001).

### 6.1.2.3. Lagunagem

#### 6.1.2.3.1. Lagunagem natural

A depuração é assegurada graças a um longo tempo de retenção, em várias lagoas estanques dispostas em série. O mecanismo básico em que se baseiam as lagoas sem arejamento é a fotossíntese. A camada superior de água das lagoas está exposta à luz, o que permite o desenvolvimento de algas que produzem o oxigénio necessário ao desenvolvimento e à manutenção das bactérias aeróbias. Estas bactérias são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica. O dióxido de carbono produzido pelas bactérias, bem como os sais minerais contidos nas águas residuais, facilitam a multiplicação das algas. Obtém-se assim uma proliferação de duas populações interdependentes: as bactérias e as algas. Este ciclo funciona em auto-manutenção enquanto o sistema receber energia solar e matéria orgânica (CE, 2001).

#### 6.1.2.3.2. Lagunagem arejada

No caso das lagoas arejadas, a oxigenação é complementada mecanicamente por um arejador de superfície ou por injeção de ar. Na lagoa de arejamento, as águas a tratar estão em presença de microrganismos que vão consumir e digerir os nutrientes provenientes da poluição a eliminar. Estes microrganismos são principalmente bactérias e fungos (equiparáveis aos presentes nas estações com lamas ativadas) (CE, 2001).

Na lagoa de decantação, as matérias em suspensão constituídas pelas acumulações de microrganismos e de partículas retidas, são decantadas produzindo as lamas. Estas lamas são bombeadas regularmente ou removidas da lagoa quando representarem um volume demasiado importante. Este processo de decantação realiza-se numa simples lagoa de decantação, ou ainda melhor, em duas lagoas que possam ser utilizadas separadamente, permitindo assim realizar as limpezas, quando necessárias (CE, 2001).

## 6.2. Tratamento biológico anaeróbio

O processo de degradação anaeróbia é muito mais complexo do que o processo aeróbio, em termos bioquímicos, devido à maior variedade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia (Henze e Harremoes, 1983). O processo anaeróbio decorre na ausência de oxigênio, ocorrendo interações entre as diferentes etapas, sendo por isso fundamental a existência de uma relação equilibrada e coordenada entre os diferentes grupos tróficos de bactérias presentes (Alves *et al.*, 1995).

Considerado inicialmente um processo em duas fases, acidogênese e metanogênese (McCarty, 1964), tem-se revelado crescente em complexidade sendo que atualmente, de um modo simplificado, é possível distinguir pelo menos 7 etapas distintas (O'Flaherty *et al.*, 2006), sendo elas:

- Hidrólise de biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos nos seus monómeros, respetivamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa;
  - Fermentação de aminoácidos e açúcares;
  - Oxidação anaeróbia dos ácidos gordos de cadeia longa;
  - Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com exceção do acetato) a acetato e Hidrogénio;
  - Homoacetogênese;
  - Conversão de acetato a metano pelas bactérias acetoclásticas;
  - Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias hidrogenotróficas.

Estas 7 etapas podem ser agrupadas em 4 sequências principais de degradação interdependentes a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (O'Flaherty *et al.*, 2006).

A hidrólise consiste na conversão de biopolímeros (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) nos seus constituintes mais simples (aminoácidos, açúcares e ácidos gordos em cadeia longa, respetivamente), pela ação de enzimas extracelulares excretadas pelos microrganismos anaeróbios facultativos (Fuentes *et al.*, 2008). Nem toda a matéria orgânica é biodegradável, podendo existir uma fração particulada e/ou solúvel que é anaerobicamente inerte (Fonseca, M., Teixeira, J. 2007).

Na acidogênese os produtos solúveis resultantes da fase de hidrólise, são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, em compostos mais simples que posteriormente são excretados pelas células (Alexiou, 1998).

A acetogênese caracteriza-se pela produção de substratos necessários à metanogênese, a partir dos produtos obtidos na etapa anterior, como o acetato, o dióxido de carbono e o hidrogênio, por ação das bactérias homoacetogênicas, e das bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogênio (Fuentes *et al.*, 2008).

Os microrganismos metanogênicos são responsáveis pela última fase, pois são responsáveis pela degradação anaeróbia da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono, sendo que apenas substratos com baixo número de átomos de carbono são decompostos por eles. Esta etapa é em muitos casos considerada o passo limitante do processo (Lawrence, 1971).

### **6.2.1. Reator anaeróbio descontínuo de operação sequencial (ASBR)**

Este sistema opera em modo descontínuo e sequencial, é idêntico ao sistema SBR aeróbio já referido, em que todas as etapas de tratamento ocorrem num único reator mas neste caso anaeróbio (Moletta, 2005).

Geralmente, o reator consiste numa coluna cilíndrica onde a alimentação se faz horizontalmente, na base, sob um leito de lamas, através de um sistema de distribuição. O biogás sai através de uma saída localizada no topo do reator.

O princípio de operação do ASBR é bastante simples. O reator é cheio com o efluente a tratar, durante um determinado período de tempo, e depois é operado num modo descontínuo. Após o período de reação, em modo descontínuo, a mistura de líquido e lamas é sedimentada, por um determinado período de tempo e, então, o sobrenadante clarificado é retirado do tanque. Desta forma, o reator é operado numa sequência de quatro passos: alimentação, reação, sedimentação e decantação (Pirra, 2007).

### **6.3. Destino dos SubProdutos de tratamento**

Consideram-se subprodutos de tratamento de efluentes, as lamas e as macrófitas utilizadas no tratamento dos mesmos.

As lamas, assim como os efluentes, podem ser distribuídas no solo (Pirra, 2009). A valorização de lamas na agricultura para além de revelar-se uma prática benéfica para a fertilidade física, química e biótica do solo ainda constitui uma via de reciclagem de resíduos orgânicos, de baixo custo para o agricultor (Natal-da-Luz *et al.*, 2006).

As lamas são uma importante fonte de nutrientes devido à sua riqueza em azoto, fósforo e cálcio e podem ser bons corretivos do pH do solo uma vez que, normalmente, têm um pH alcalino (MADRP, 2002).

Antes da sua aplicação final devem ser preferencialmente estabilizadas com o objetivo de se reduzir o seu poder de fermentação, responsável pela produção de gases e odores; reduzidas em volume para facilitar o seu manuseamento, transporte e armazenamento e, purificadas para eliminar o máximo de microrganismos patogénicos e elementos tóxicos. Além da preparação adequada das lamas, tendo em conta a sua utilização, deverá assegurar-se o acompanhamento da respetiva aplicação, disponibilizando os meios necessários à distribuição, deposição no solo, controlo analítico e eventual apoio técnico para definição da qualidade, quantidade e frequência de utilização das lamas de modo adequado às necessidades (D'Azevedo, 2009).

Uma das opções de destino das macrófitas seria a sua incorporação no solo como adubo orgânica. Um estudo realizado por Sampaio *et al.* (2007) em condições de campo, mostra que a adubação orgânica com a espécie de macrófitas *Egeria densa* (uma das utilizadas nesta tese) resultou numa produção de milho maior que a adubação feita com adubo bovino. A massa de *E. densa* libera maiores quantidades de nutrientes que o adubo logo nos primeiros dias de incorporação no solo (Sampaio *et al.*, 2007).

Outro destino possível para as macrófitas é a compostagem. A compostagem é um processo controlado, aeróbio e biológico, em que é promovida a decomposição da fração orgânica dos resíduos sólidos e da qual resulta a formação do composto, material estável, semelhante ao húmus (Xará e Lopes, 2007). Os produtos da decomposição são, dióxido de carbono, água e material sólido que passou pelo processo de humificação, assumindo a designação de composto (Gomes, 2001).

A compostagem de resíduos orgânicos é um dos métodos mais antigos que se conhece de reciclagem de nutrientes. Consiste em um processo biológico de transformar a matéria orgânica existente nos resíduos em material humificado, que pode ser utilizado como adubo orgânico na agricultura, hortas e jardins, e até mesmo na recuperação de áreas degradadas, sendo por isso um destino viável para as macrófitas utilizadas nos ensaios (Brito, 2008; Silva e Andreoli, 2010).

## PARTE II – COMPONENTE PRÁTICA

### 7. MATERIAL E MÉTODOS

#### 7.1. Caracterização do efluente estudado

As amostras do efluente agro-industrial foram obtidas na Adega Cooperativa de Vila Real (ACVR), no mês de Maio de 2014.

A adega tem instalações na freguesia de Folhadela, concelho de Vila Real região do Douro, com o intuito de estabelecer facilmente ligações entre os produtores durienses e a própria adega. Esta proximidade é importante pois, a cooperativa é formada por mais de 1000 viticultores. Apanágio da empresa são os vinhos produzidos exclusivamente a partir de uvas provenientes das vinhas e quintas dos seus associados. Sendo que promovem também a agricultura sustentável, técnicas de cultivo tradicionais com baixos índices de produção e de mecanização.

A adega é caracterizada por produzir vinhos do Douro tinto, brancos e rosé e vinhos do Porto. As principais castas são para o vinho tinto a Touriga Nacional, Tinta Barroca, Touriga Franca, Tinta Roriz e Tinto Cão, no branco a Fernão Pires, Viosinho, Gouveio e Malvasia Fina.

A ACVR tem uma produção anual, de cerca de 8 milhões de litros<sup>1</sup>, na sua maior parte vinho tinto (70%), sendo cerca de 62% vinho de mesa (Pirra, 2005).

O efluente recolhido apresentava-se como um líquido escuro, turvo, com tons acastanhados (Figura 7) de cheiro doce, não sendo desagradável era forte, tinha um odor característico das uvas e açúcares do processo de fermentação.

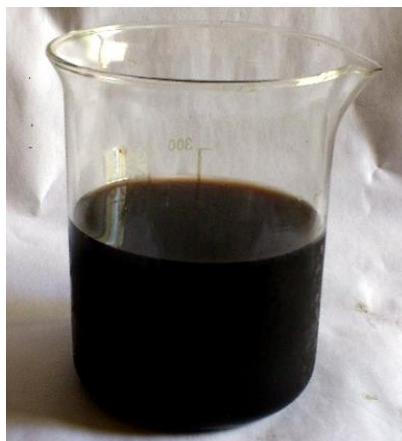


Figura 7 - Aspeto visual do efluente

---

<sup>1</sup> Informação fornecida oralmente pelo Prof. António Pirra (Junho 2015)

O EV recolhido na ACVR foi transportado para as instalações da UTAD num depósito de 1 m<sup>3</sup>, posteriormente foi agitado para que fosse o mais homogêneo possível e crivado, em malha de 1 mm, removendo-se assim os sólidos grosseiros. Depois de feito o tratamento primário procedeu-se à correção do pH do EV, de valores iniciais a rondar 13/14 (consequência do uso de soda caustica para a lavagem das cubas) para valores próximos da neutralidade (6,5-7), usando ácido sulfúrico.

Após o pré-tratamento o EV foi armazenado em bidões de 25 L numa câmara frigorífica a com temperaturas entre 1-5 °C de forma a conservar as suas características e composição, evitando qualquer degradação biológica. Simultaneamente procedeu-se a quantificação da carga poluente através duma análise de CQO ao efluente bruto obtendo-se o valor de 65,5 g L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. As cargas poluentes aplicadas nos ensaios têm como referência este valor inicial e obtêm-se através da diluição do EV até à concentração pretendida.

## **7.2. Determinação de parâmetros físico-químicos**

O estudo do tratamento dos EVs realizado foi acompanhado pela determinação de vários parâmetros que foram apresentados anteriormente e agora se descrevem.

### **7.2.1. pH**

O pH define a acidez (pH <7), neutralidade (pH=7) ou alcalinidade (pH > 7) dum meio aquoso. É obtido por medição da concentração do ião hidrogénio [H<sup>+</sup>] pela expressão:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+].$$

Os valores são medidos, normalmente, por potenciometria com um elétrodo pH previamente calibrado com padrões de pH 4 e pH 7. A fim de se obterem medidas válidas com temperaturas superiores a 20°C, o aparelho deve estar equipado com um compensador (Hawkes, 1994).

### **7.2.2. Condutividade**

A condutividade de uma solução é função da temperatura e da concentração iónica. Esta última, depende da concentração de sais, ácidos e bases (Pirra, 2007).

O valor da condutividade foi determinado através de um condutivímetro multiparamétrico Consort 535, cuja sonda foi introduzida diretamente nas soluções aquosas.

### 7.2.3. Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio (CQO) define-se como a quantidade de matéria oxidável presente numa água ou efluente independentemente da sua origem (orgânica ou inorgânica), e equivale à quantidade total de oxigênio que se consumiria a longo prazo para provocar tais oxidações.

A sua determinação assenta na oxidação a quente por um excesso de dicromato de potássio, em meio ácido, e em presença de sulfato de prata (catalisador) e sulfato de mercúrio (para prevenir a interferência de iões cloreto presentes na amostra). A quantificação é feita através do método colorimétrico com ajuda de um espectrofotómetro.

Este método permite determinar valores de CQO até 1 000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, sendo, por vezes, necessário fazer diluições prévias da amostra (Pirra, 2008).

A determinação da CQO realizou-se de acordo com a seguinte metodologia:

- Recolha de 3 mL de efluente em tratamento;
- Filtração em vácuo com filtros de fibra vidro tipo GF-C para diminuir o erro por interferência originado por qualquer sólido em suspensão que reaja com a solução de medição de CQO (por ser filtrado dá-se ao CQO do efluente o nome de CQO solúvel- CQOs);
- Reação com a solução de medição de CQO (tubos pré-preparados, segundo o processo referido pelos Standard Methods), num termo-reator a uma temperatura de 150°C durante 2 horas (Figura 8). Após arrefecimento são lidos no espectrofotómetro (Figura 8), com um comprimento de onda 600 nm determinando-se o valor de CQO com auxílio de uma reta de calibração previamente executada (APHA, 1995).

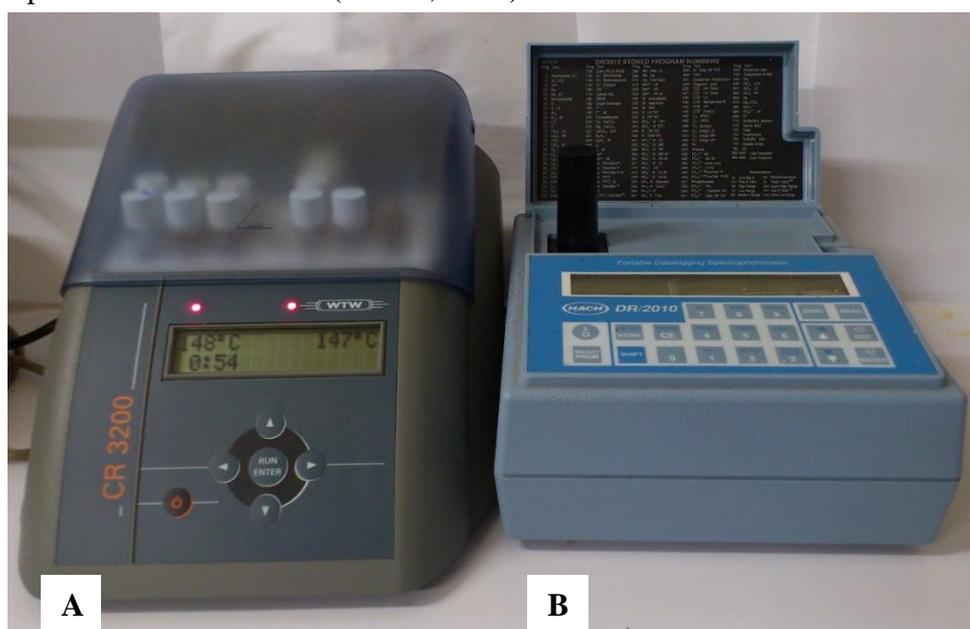


Figura 8 - Termo Reator (A) e Espectrofotómetro (B) usados para determinação da CQO

#### 7.2.4. Sólidos Suspensos

Os Sólidos Suspensos (SS) representam os componentes não solúveis presentes na água residual retidos por filtração em filtros de fibra de vidro tipo GF-C. Os sólidos suspensos são normalmente classificados em Sólidos Suspensos Totais (SST), que correspondem à totalidade das frações orgânica e inorgânica em suspensão, e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), sendo esta a componente orgânica. Os SSV são sempre uma parte dos SST, sendo também uma variável a razão SSV/SST, função do tipo de efluente. Este parâmetro é medido em  $\text{mg L}^{-1}$  (Pirra, 2007).

Para determinação dos teores de sólidos realizaram-se filtrações em vácuo de uma amostra de cerca de 20 ml do efluente em estudo. De seguida procedeu-se à secagem em estufa (Figura 9), dos filtros a  $100^{\circ}\text{C}$  durante até peso constante (cerca de 10 minutos). Na balança determinaram-se os sólidos que ficaram retidos na membrana em fibra de vidro, correspondentes ao valor dos SST. Por último, colocaram-se os filtros na mufla (Figura 9), a uma temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  até peso constante (cerca de 10 minutos), sendo queimada toda a carga orgânica presente no filtro e pesando-se no final. Por diferença de peso com os SST antes determinados, obtêm-se os SSV.



Figura 9 – Balança (A) e Estufa/Mufla (B)

### 7.3. Ensaio de biodegradabilidade aeróbia

Os ensaios de biodegradabilidade aeróbia foram realizados com reatores de LA com enchimento diverso e consistiram no funcionamento de um reator contínuo e vários semi-contínuos. Todos os reatores foram acompanhados durante 51 dias, realizando-se as determinações analíticas em periodicidade variável. As análises efetuadas visaram a determinação do pH, condutividade, CQO, SST e SSV.

As utilizadas no ensaio lamas foram colhidas no circuito de recirculação do arejador primário da ETAR municipal de Vila Real e mantidas em arejamento e com alimentação de EVs até à data da sua utilização, para que os microrganismos se mantivessem ativos e se adaptassem a este tipo de efluente. Inicialmente determinou-se o seu teor de SSV ( $10,5 \text{ g L}^{-1}$ ) através da metodologia atrás indicada, procedendo-se posteriormente à sua diluição até se obter o valor utilizado em cada um dos diversos ensaios.

Nos reatores adicionaram-se concentrações de lamas ativadas pré-determinadas e um determinado volume de efluente, de acordo com a matriz de planeamento dos ensaios (Tabela 11). Com o intuito de perceber qual a quantidade de efluente em que o tratamento é mais eficaz, durante o ensaio aumentou-se Carga Volúmica (CV) aplicada, aumentando a concentração inicial do efluente na alimentação. A cada ensaio corresponde uma determinada concentração de EV/substrato (S) e uma determinada concentração de lamas/biomassa (X) iniciais.

Tabela 11 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade aeróbia com enchimento

Dias	Biomassa X ( $\text{g L}^{-1}$ )	CV ( $\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ )
0	1,5	1,5
14	–	3
39	–	4,5

Para além das lamas e do efluente adicionaram-se aos reatores diferentes tipos de inertes em diferentes quantidades relativas. Os materiais utilizados foram Leca®, Polietileno de Alta densidade (PEAD) e Poliestireno Expandido (PS) (esferovite) (Figura 10).

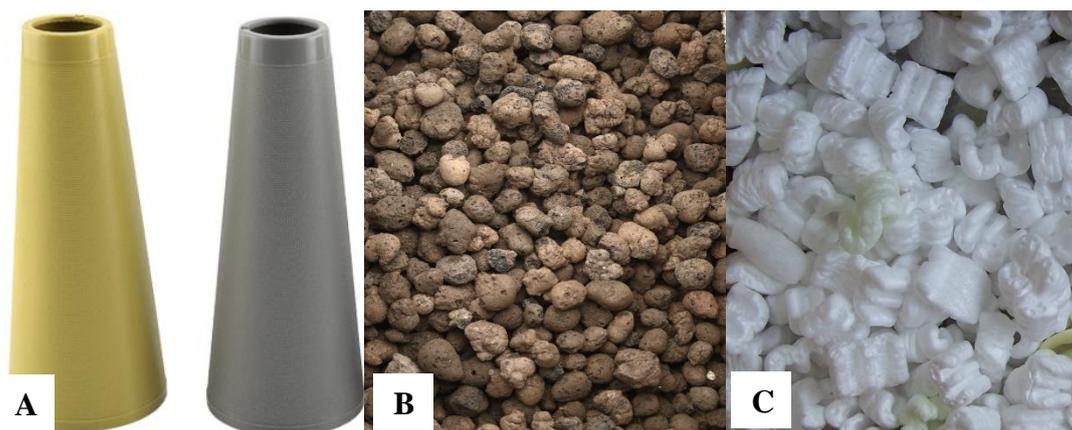


Figura 10 - Materiais utilizados no enchimento dos reatores (A-PEAD; B-Leca®; C-Poliestireno)

Todos os materiais têm como principais características o fácil acesso e disponibilidade e a versatilidade do seu uso. Em particular o PEAD proveniente de cones de linha vazios reciclados, resíduos característicos da atividade têxtil que são normalmente rejeitados pela indústria, negligenciados e colocados no lixo comum. Referir que para melhor acondicionamento no reator os cones foram cortados em 3 a 4 partes.

Sendo que a CV aplicada ao longo do tempo foi idêntica em todos os reatores, estes distinguam-se precisamente pelo tipo de enchimento e pela quantidade deste em cada reator surgindo desta forma as designações dos reatores (Tabela 12). De referir que de todos os reatores o LAc representa o ensaio contínuo, sendo todos os outros representativos do processo semi-contínuo.

Tabela 12 - Matriz de planeamento dos ensaios: tipo e % de enchimento dos reatores (abreviaturas de identificação dos reatores)

Inerte	% Enchimento	0	50	75	100
	<b>Sem inerte (Controle)</b>	LAsc			
	<b>Polietileno de Alta Densidade (P)</b>		P50	LAc	P100
	<b>Leca® (L)</b>		L50		L100
	<b>Poliestireno Expandido (Esferovite) (E)</b>		E50		E100

A alteração do tipo de inerte e da percentagem de enchimento usada nas diferentes séries de reatores juntamente com o aumento progressivo da carga poluente aplicada, tiveram como objetivo identificar qual a melhor das combinações na redução de CQO ao longo do tempo.

Todos os reatores foram devidamente arejados (oxigenados) com difusores de ar alimentados por ar comprimido, durante 18 horas por dia, em ciclos de 0,75 horas de arejamento para 0,25 horas desligado.

### 7.3.1. Processo contínuo (LA com enchimento)

Utilizou-se 1 sistema de biodegradabilidade aeróbia contínuo (tipo LA com enchimento) composto pelo tanque de recepção/homogeneização de efluentes (alimentador) com 60 L, tanque de arejamento (reator) de 10 L, pelo decantador/sedimentador de 5 L e pelo depósito de efluentes tratados de 60 L (Figura 11).

No depósito de recepção os efluentes são homogeneizados e, caso necessário, corrigidos quanto ao pH, N e P. No reator encontra-se colocado o PEAD tal como referido, e é onde ocorre a fase bioquímica do tratamento. No sedimentador, com ausência de agitação e arejamento, ocorre a decantação física dos flocos que se libertam do meio de enchimento, sendo que é aí que estes decantam sendo posteriormente recirculados com auxílio de uma bomba peristáltica para o tanque de arejamento.

O sistema é ainda composto por um agitador vertical, responsável pela homogeneização dos efluentes depositados no alimentador e uma bomba peristáltica que leva o efluente do alimentador para o reator e recircula as lamas a um caudal médio de  $0,22 \text{ L h}^{-1}$ .

A estação de tratamento laboratorial é ainda composta, a montante, por um sistema de pré-tratamento onde é feita uma crivagem/tamisagem.

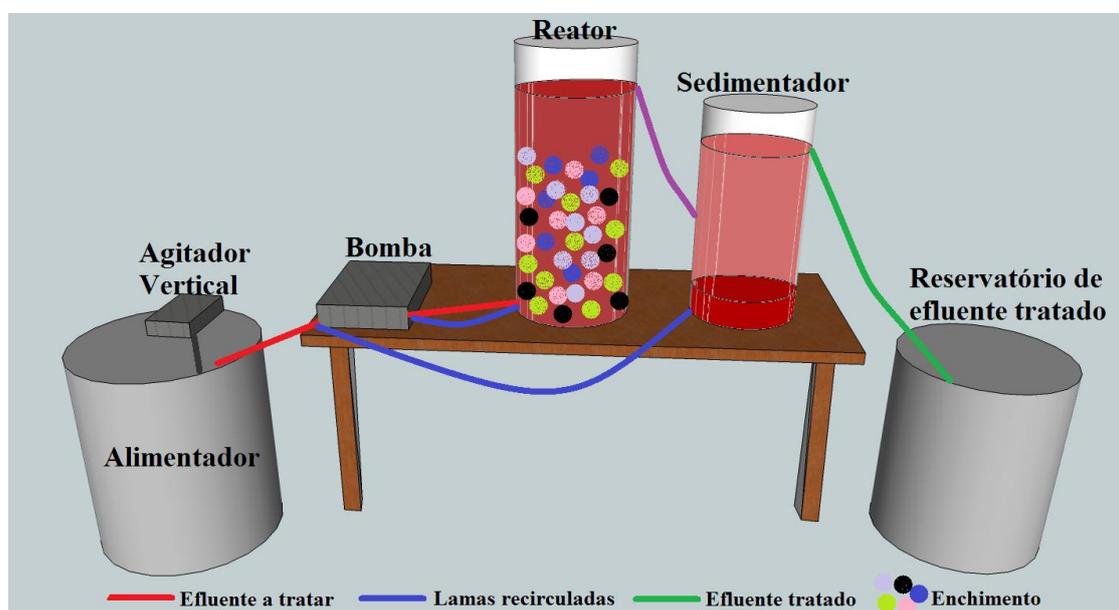


Figura 11 - Funcionamento do processo contínuo

### 7.3.2. Processo semi-contínuo

Para este grupo de ensaios utilizaram-se 7 reatores laboratoriais com o volume de 4 L (Figura 12). Foram alimentados manualmente com efluente diariamente, em quantidades correspondentes á carga volúmica diária pretendida.



Figura 12 - Reatores aeróbios semi-contínuos

#### 7.4. Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia

Neste ensaio foram utilizados 22 reatores de 2L hermeticamente fechados (Figura 13). As únicas trocas gasosas aconteciam quando era necessário retirar uma amostra líquida para a realização das análises laboratoriais. A agitação reatores foi realizada manualmente 3 a 4 vezes/semana. O ensaio realizou-se entre novembro e fevereiro com temperaturas exteriores entre os 2° C e 17° C, foram utilizados aquecedores para aquecer o interior do laboratório, no entanto, a temperatura da sala de ensaio manteve-se entre 10°C e 15°C ao contrário do pretendido que seria uma temperatura a rondar os 25° C.

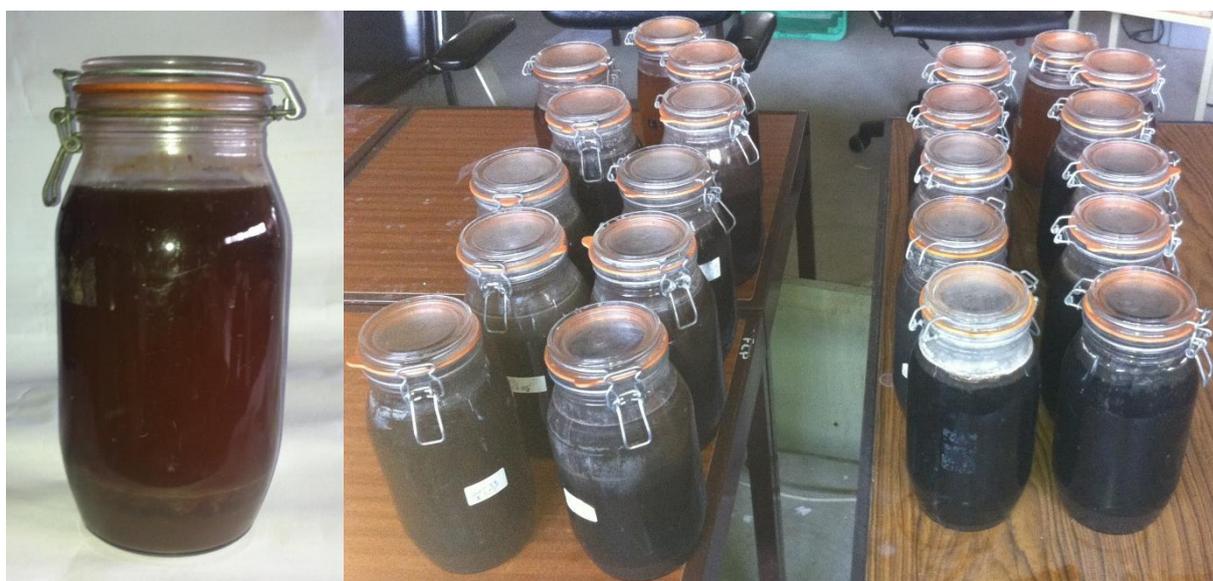


Figura 13 - Reatores anaeróbios

Este grupo de ensaios decorreu ao longo de 110 dias (4 meses), sendo que no primeiro mês foram efetuadas três amostragens (no início, ao 7° e 19° dia). Nos 3 meses seguintes, e após

se ter verificado estagnação dos valores dos diferentes parâmetros, foi efetuada apenas uma medição mensal.

Para a preparação dos 11 reatores anaeróbios diferentes, juntaram-se quantidades de Lamas (mesma proveniência e tratamento do ensaio anterior) ou Biomassa (X) e EVs ou Substrato (S) pré-determinadas como se apresenta na matriz de planeamento seguinte (Tabela 13).

Tabela 13 - Matriz de planeamento dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia  
(abreviaturas dos nomes dos reatores)

<b>X (g L<sup>-1</sup>) \ S (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<b>0</b>	–	X0S5	–	–	–
<b>1,5</b>	X1S2,5	X1S5	X1S10	X1S20	X1S40
<b>3</b>	X3S2,5	X3S5	X3S10	X3S20	X3S40

Simultaneamente foi realizado outro ensaio idêntico ao anterior, com 11 reatores anaeróbios sendo que a única diferença foi a adição/correção de nutrientes aos reatores. À anterior designação dos reatores foi acrescentado um “N” como forma de diferenciação como é possível ver na Tabela 14.

Tabela 14 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia com adição de nutrientes  
(abreviatura dos nomes dos reatores)

<b>X (g L<sup>-1</sup>) \ S (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<b>0</b>	–	X0S5 N	–	–	–
<b>1,5</b>	X1S2,5 N	X1S5 N	X1S10 N	X1S20 N	X1S40 N
<b>3</b>	X3S2,5 N	X3S5 N	X3S10 N	X3S20 N	X3S40 N

## 7.5. Ensaio de biodegradabilidade utilizando ZHA

Foram realizados dois grupos de ensaios utilizando leitos de macrófitas, contudo os resultados do 2º ensaio foram descartados pois as macrófitas iniciaram a sua entrada em repouso vegetativo.

O grupo de ensaios era constituído por 8 reatores experimentais de PEAD instalados ao ar livre, com capacidade de 20L de efluente, simulando cada um uma FitoETAR com diferentes condições e decorreu durante 28 dias (Figura 14).



Figura 14 – Aspeto geral dos reatores com macrófitas (ZHA)

Cada reator possuía uma determinada concentração de efluente (S) (Tabela 15), para a mesma quantidade aproximada de macrófitas (Se e Ed). Em alguns reatores para além das macrófitas e do efluente numa determinada concentração, foi depositada Leca® como meio de suporte das macrófitas e também para verificar se esta introduzia diferenças nos resultados finais. Os ensaios foram delineados segundo a matriz experimental presente na Tabela 15.

Tabela 15 - Matriz de planeamento do ensaio de biodegradabilidade utilizando ZHA  
(abreviatura dos nomes dos reatores)

Planta	Substrato	S (g L <sup>-1</sup> )	
		5	10
<i>Sparganium erectum</i> (Se)	–	S5 Se	S10 Se
	Leca®	S5 Se+L	S10 Se+L
<i>Egeria densa</i> (Ed)	–	S5 Ed	S10 Ed
Controle (sem plantas)	–	S5 Ctrl	–
	Leca®	S5 Ctrl+L	–

As macrófitas aquáticas utilizadas nas unidades experimentais foram colhidas em ecossistemas lóticos no conselho de Vila Real. A biomassa das espécies vegetais preencheu aproximadamente 70% da superfície das unidades experimentais.

A recolha de amostras para análise foi efetuada numa periodicidade de 3 a 4 dias, período no qual a o nível de enchimento do reator foi mantido constante por adição de água até ao nível (20L).

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de biodegradabilidade aeróbia utilizando lamas ativadas com enchimento (contínuos e semi-contínuos). Utilizaram-se diferentes tipos inertes para enchimento nos reatores descontínuos laboratoriais, bem como diferentes cargas poluentes. Apresentam-se as alterações verificadas para os diversos parâmetros analisados ao longo dos 21 dias de tratamento biológico aeróbio.

Em segundo lugar, são apresentados e discutidos os resultados relativamente aos ensaios do tratamento biológico anaeróbio. Serão apresentados os valores os diversos parâmetros analisados, com e sem adição de nutrientes.

Por último, são analisados e discutidos os resultados dos ensaios do tratamento com ZHA (ou FitoETAR) piloto.

### 8.1. Tratamento biológico aeróbio por lamas ativadas

#### 8.1.1. Processo contínuo

Por análise da Figura 15, verifica-se que a maior redução carga poluente ocorre no início de aplicação da mesma, diminuindo este valor ao longo do tempo para as CV aplicadas mais elevadas. Após este período, para as CV mais elevadas (3000 e 4500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>) os valores de remoção decrescem gradualmente consequência do efeito de toxicidade e da redução da atividade microbiana causada pelo aumento na carga aplicada.

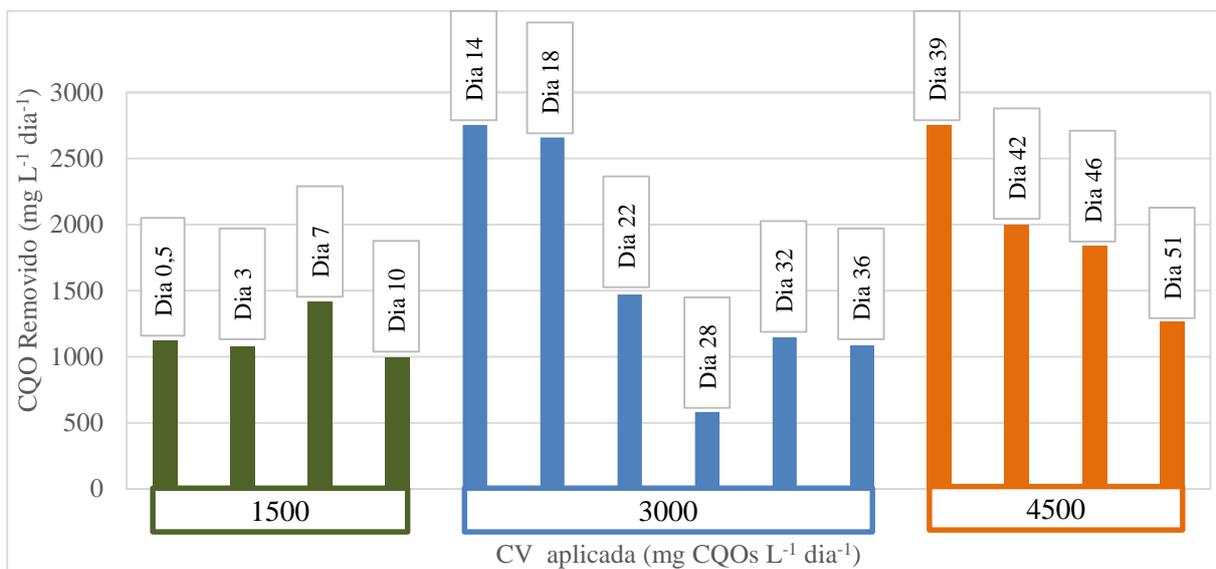


Figura 15 - Evolução do CQO removido em função das CVs aplicadas ao longo do tempo, no ensaio contínuo

Das CV estudadas a que apresenta melhores resultados (maior % CQO removido) é a de 1500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, atingindo 93% de remoção no dia 7 (Figura 16). Simultaneamente é a que apresenta maior regularidade de valores, apresentando no pior dia de tratamento 65% de remoção CQO (dia 10), valor superior ao melhor dia de tratamento para a carga 4500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (60% no dia 39).

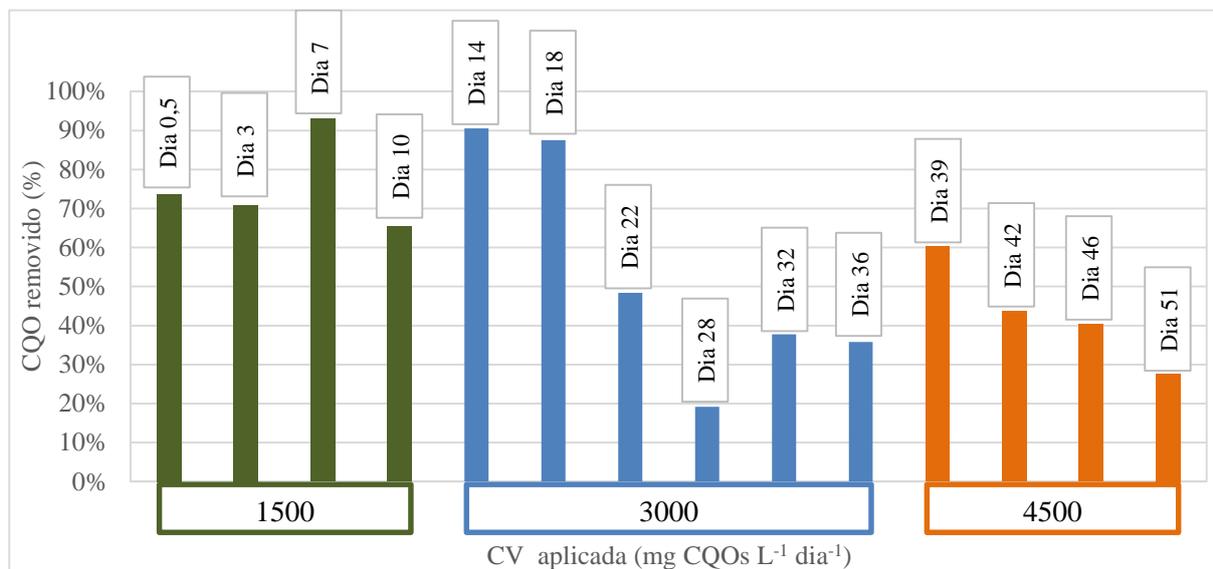


Figura 16 - Evolução do CQO removido (%) em função da CV aplicada ao longo do tempo, no ensaio contínuo

Analisando os valores médios da carga volúmica removida ao longo do período de tratamento apresentados na Figura 17, observa-se um patamar de estagnação da CV removida a partir de 2000 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> de CV aplicada. Estes resultados indicam que o sistema em estudo diminui a sua eficácia para CV aplicadas superiores a este valor, deixando as populações microbianas em condições menos favoráveis à degradação da carga poluente.

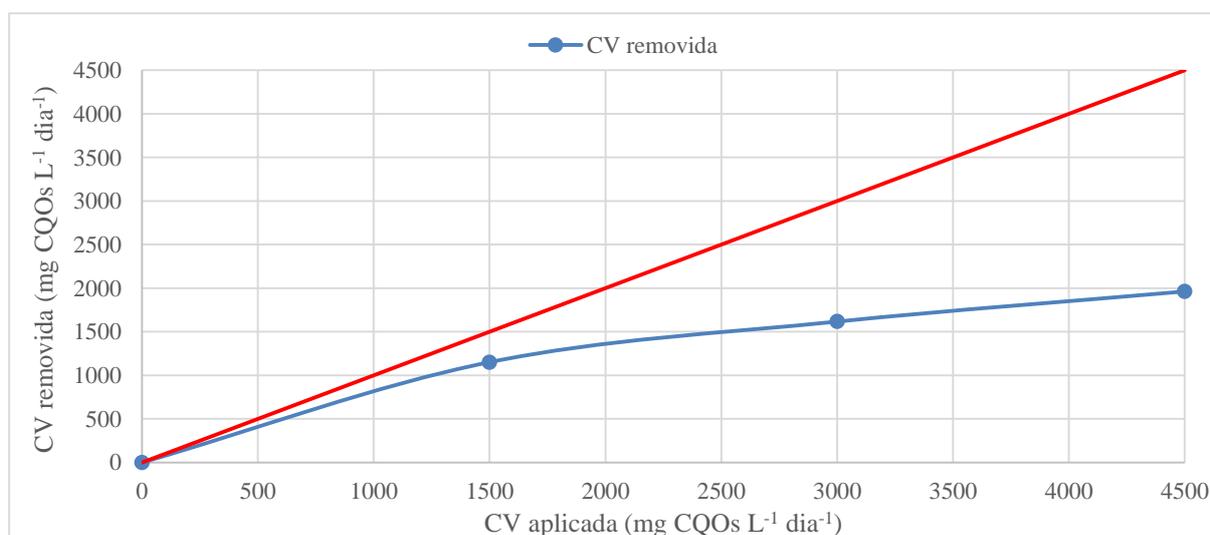


Figura 17 - Valores médios de Carga Volúmica (CV) removida em função da CV aplicada, no ensaio contínuo

Na Figura 18 confirma-se a mesma tendência do sistema descrita acima, já que apesar do aumento de carga aplicada a carga removida não ultrapassa os 2700 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>. Confirmando-se assim a pouca resistência do sistema em tratar cargas acima deste valor.

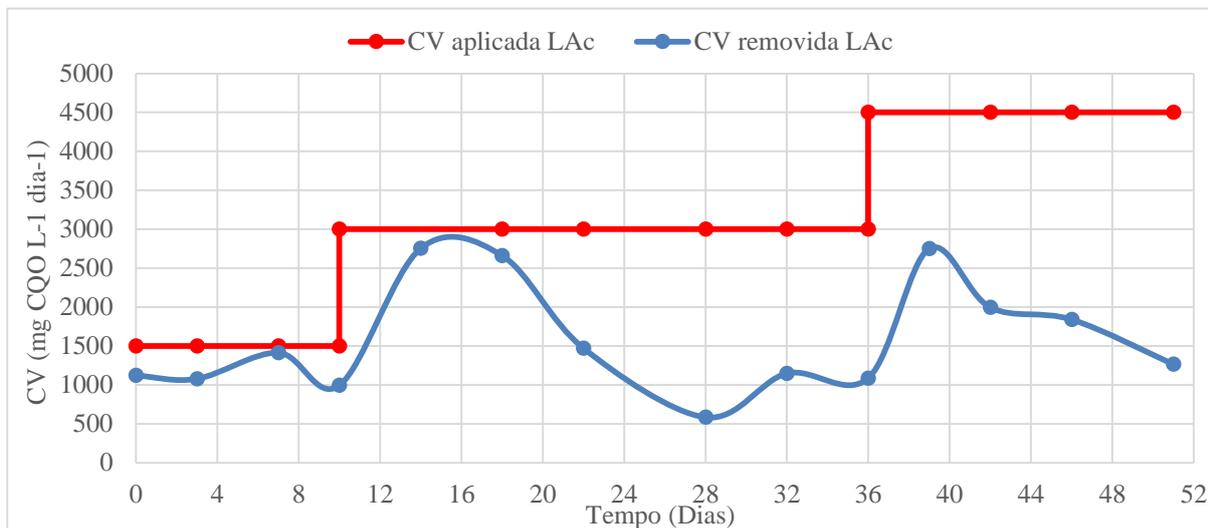


Figura 18 - CV removida em função da CV aplicada, no ensaio contínuo

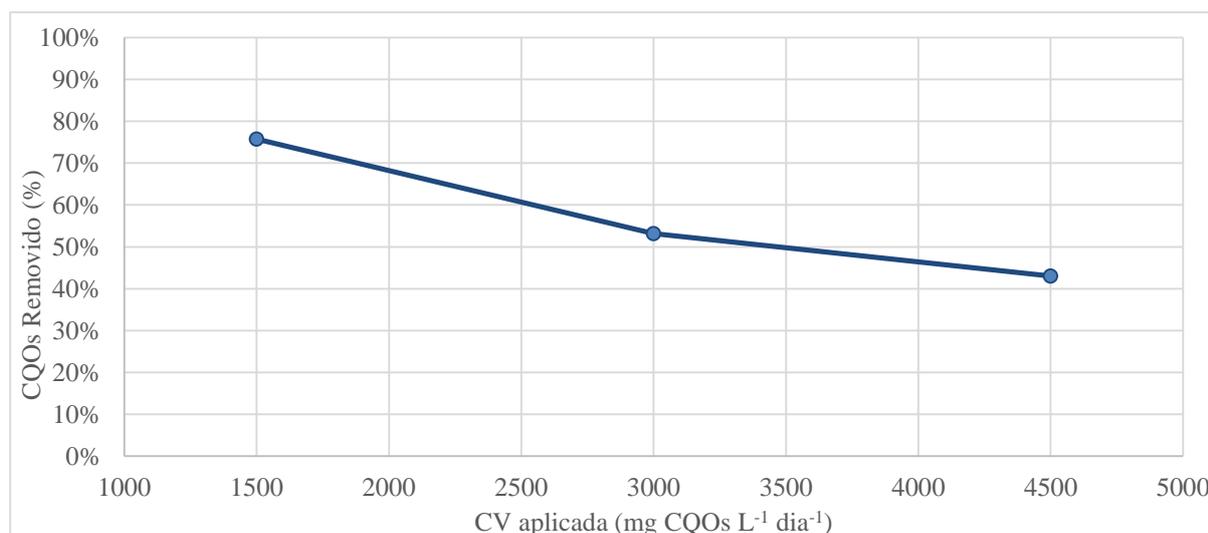


Figura 19 - Evolução dos valores médios de CQO (%) removido para cada CV aplicada, no ensaio contínuo

Também se verifica que á medida que se aumenta a carga inicial no sistema a sua eficiência média diminui. Quando se duplica a CV aplicada de 1500 para 3000 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, a percentagem média de remoção decresce de 76% para 53%, diminuindo para 43%, quando se aumenta a CV aplicada até às 4500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (Figura 19).

No que respeita à evolução dos sólidos suspensos totais e voláteis no efluente tratado, verifica-se que em geral ao 3º dia estes sofrem um enorme decréscimo, mantendo-se o seu nível constante até ao final do ensaio, não se verificando diferenças com o aumento de CQO de entrada (Figura 20).

Quanto ao CQO de saída, verifica-se que o seu valor vai aumentando ao longo do ensaio, sendo muito influenciado pelo aumento da CV e do CQO de entrada.

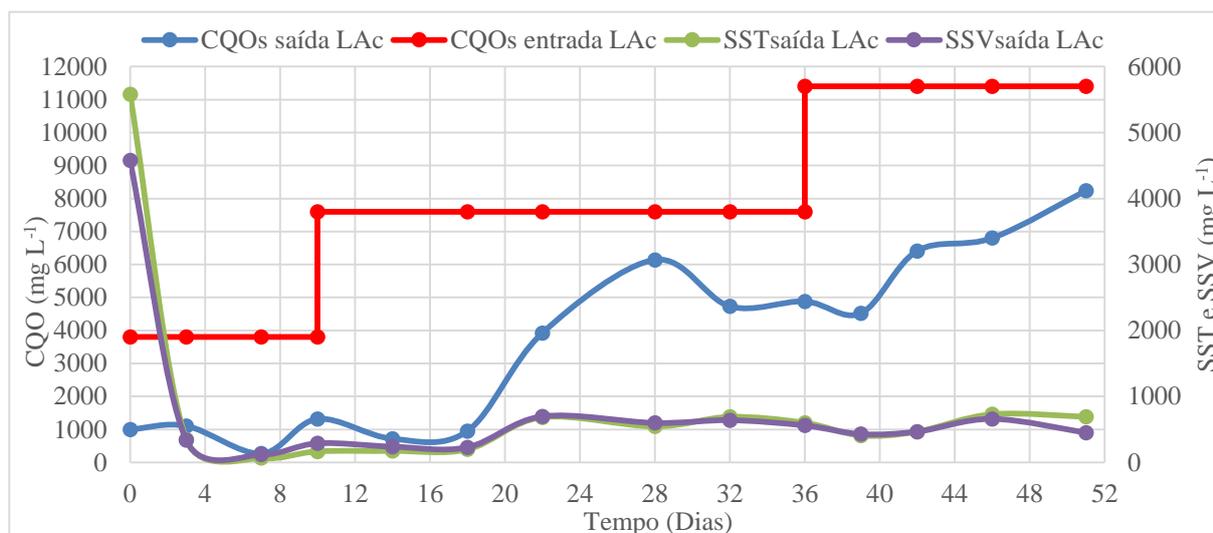


Figura 20 - Evolução do CQO, SST e SSV ao longo do tempo do efluente tratado no reator contínuo (LAc)

### 8.1.2. Processo semi-contínuo

Nos reatores semi-contínuos com enchimento de Leca®, o aumento da carga poluente inicial tem efeitos diferentes nos diferentes parâmetros.

A CV removida (Figura 21) nestes reatores foi muito semelhante à obtida no reator controle (LAsc) sem enchimento, sofrendo pequenas alterações: aumentou ligeiramente com o aumento da CV de entrada para 3000 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> ao 10º dia e diminuiu gradualmente após este, com o novo aumento da CV de entrada para 4500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>.

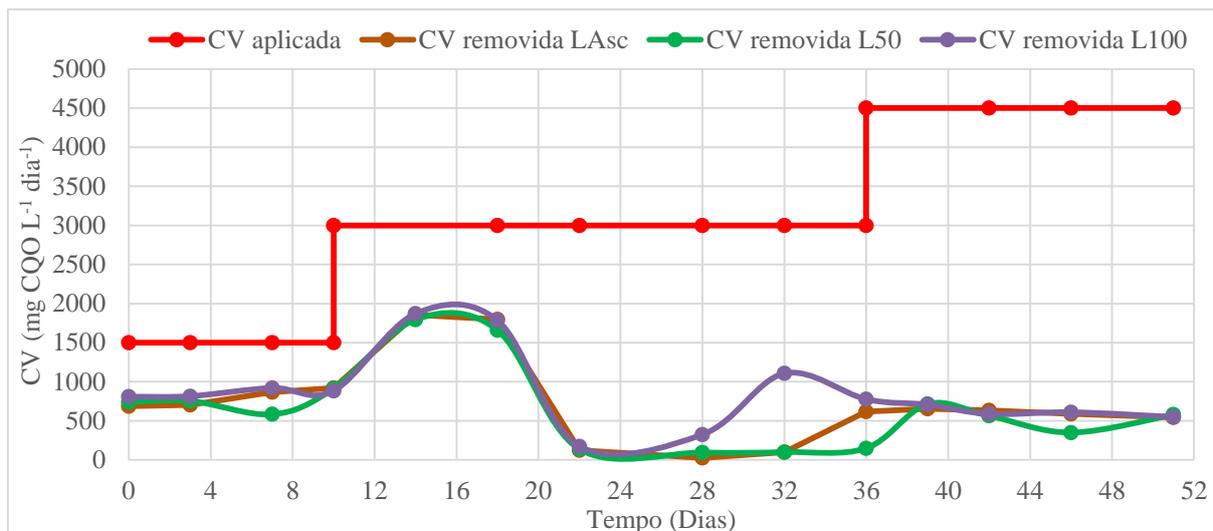


Figura 21 - Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle <sup>2</sup>

Nos reatores semi-contínuos com enchimento de PEAD (Figura 22) e poliestireno (PS) (Figura 23), o aumento da carga volúmica inicial causa a mesma tendência descrita anteriormente para a Leca® nos valores de carga volúmica removida.

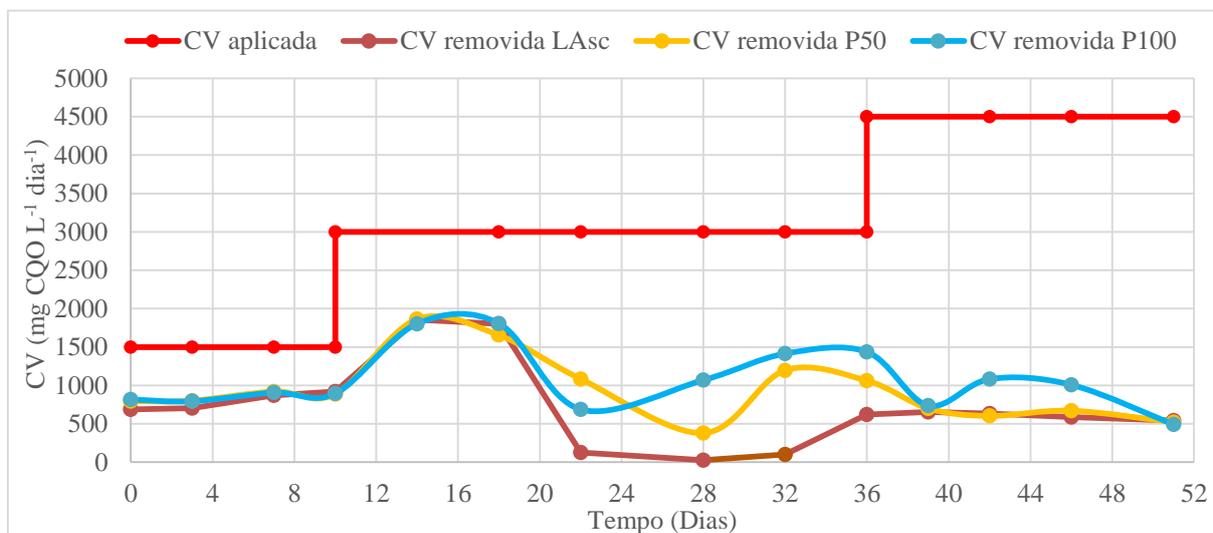


Figura 22- Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle <sup>2</sup>

<sup>2</sup> **Nota:** LAsc=controle (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento PEAD

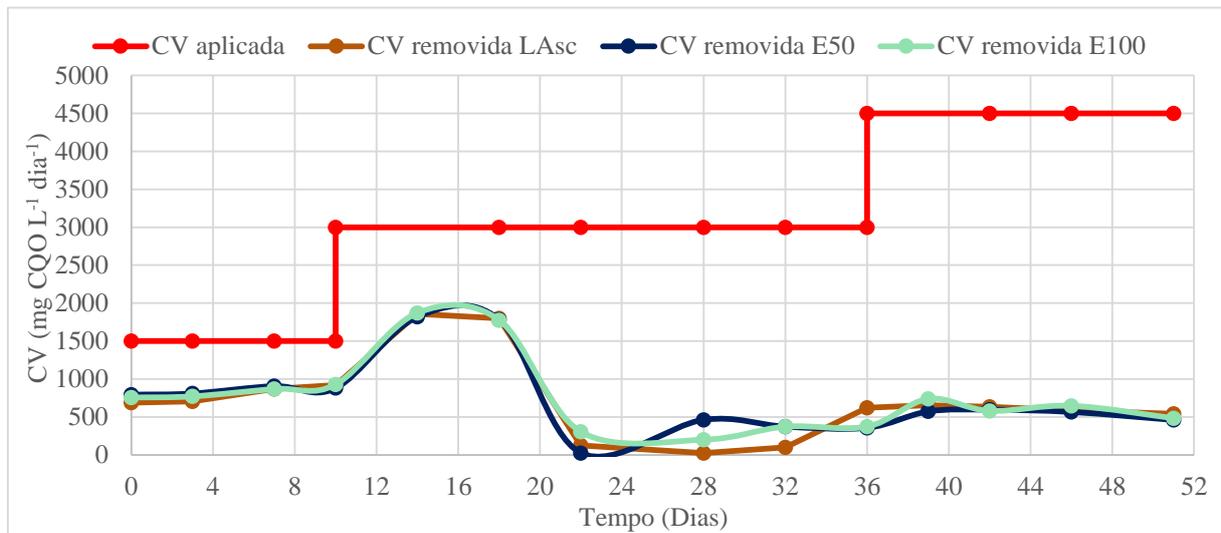


Figura 23 - Evolução da CV removida ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle <sup>3</sup>

Obviamente também os valores do CQOs de saída dos reatores com Leca® bem como no reator de referência (LAsc) são influenciados pelo aumento da CV aplicada. Por análise da Figura 24 verifica-se que nos diversos reatores, os valores de CQO de saída decrescem gradualmente atingindo o estado estacionário até ao dia 14, com valores compreendidos entre 117 e 417 mg L<sup>-1</sup> de CQO de saída para L50 e L100 respetivamente, sendo que somente a partir do dia 18 se faz sentir a duplicação do valor de CQO de entrada de 3800 mg L<sup>-1</sup> para 7600 mg L<sup>-1</sup> realizado ao 10º dia. Após este aumento súbito resultante do desequilíbrio provocado nos reatores, os valores de CQO de saída atingem um novo patamar mais elevado e um novo estado estacionário, sendo que em L100 e LAsc baixam consideravelmente. Quando no dia 36 se realiza novamente o aumento do CQO para 11400 mg L<sup>-1</sup>, os sistemas reagem aumentando também o CQO de saída, parâmetro que estabiliza posteriormente. Importa referir que no final do ensaio o CQO de saída de todos os sistemas regista valores próximos de 9000 mg L<sup>-1</sup>.

<sup>3</sup> Nota: LAsc=controle (sem enchimento); E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS.

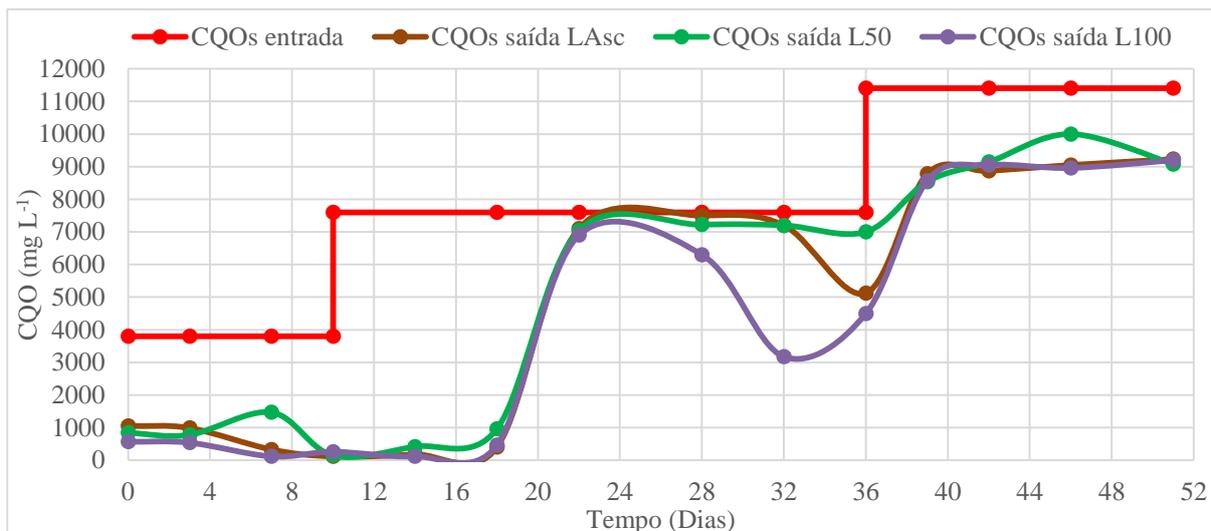


Figura 24 - Evolução do CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle <sup>4</sup>

Estas tendências também se verificam para os enchimentos com PEAD (Figura 25) e poliestireno (Figura 26). De destacar ainda as curvas dos valores de CQO de saída com enchimento de PEAD com valores geralmente abaixo do controle (LAsc), contrastando com o sucedido nos reatores com PS e Leca®, que apresentam valores mais próximos deste. De todos os reatores o P100 é o que apresenta de forma geral os valores mais baixos.

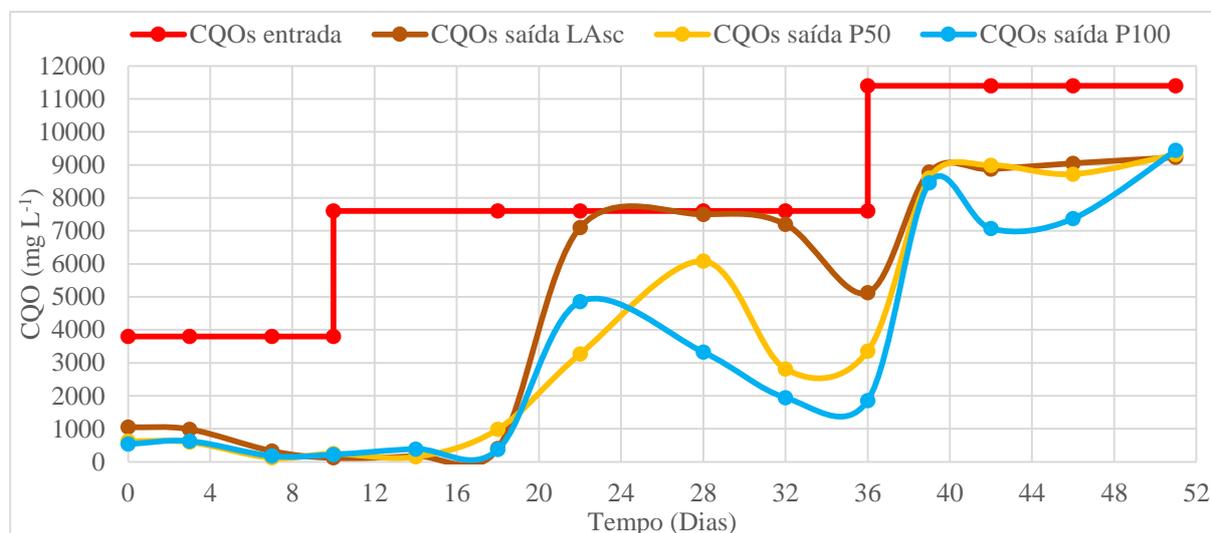


Figura 25 - Evolução CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle <sup>4</sup>

<sup>4</sup> Nota: LAsc=controle (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca;

L100=100% enchimento Leca; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento PEAD.

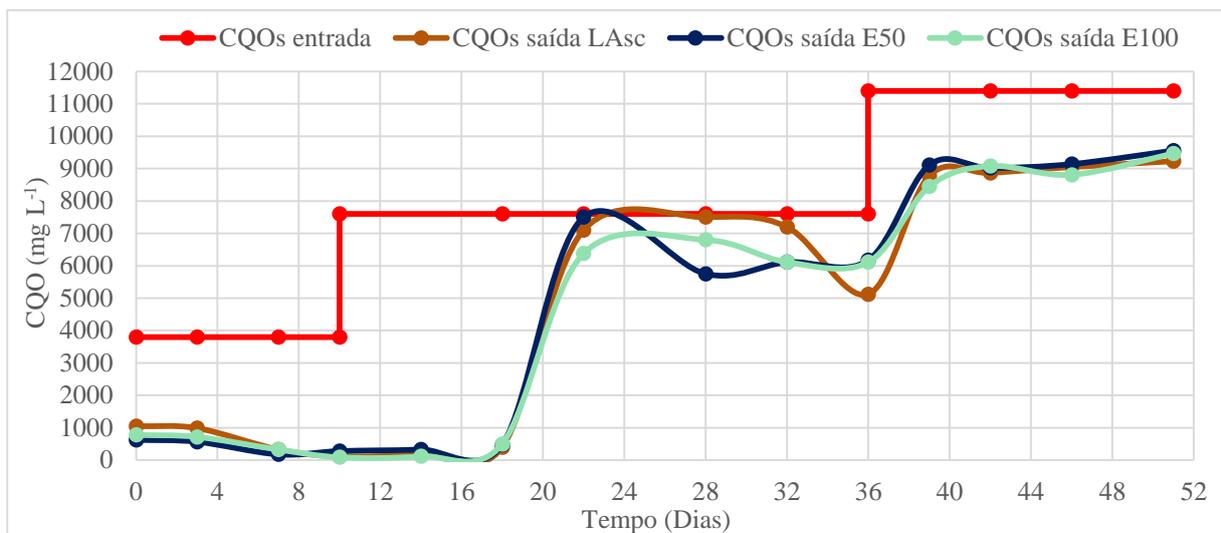


Figura 26 - Evolução CQO de saída ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle <sup>5</sup>

Relativamente à evolução do teor em sólidos suspensos totais no reator, apesar de existirem flutuações ao longo do tempo em que foram analisados, no final do ensaio com enchimento de Leca® verificou-se que houve um aumento nos teores de SST relativamente aos teores iniciais (Figura 27). Como era de esperar, nos dias em que ocorre um aumento do CQO de entrada, regista-se uma subida considerável dos teores de SST resultantes do aumento da carga poluente na alimentação. De referir ainda a similaridade dos valores finais de SST no reator, da ordem dos 12500 mg L<sup>-1</sup>.

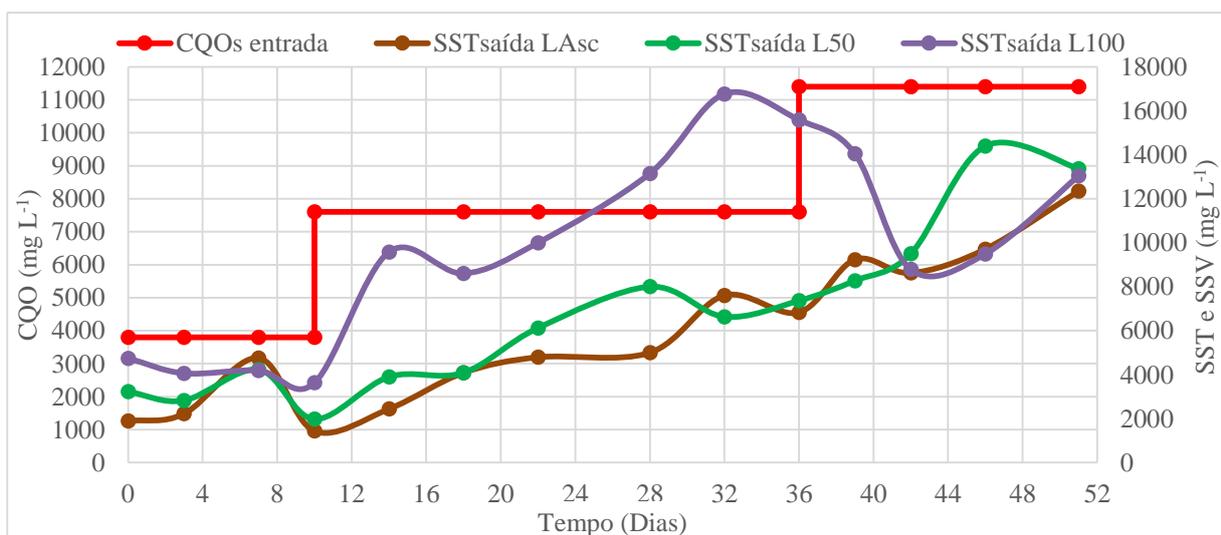


Figura 27 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de Leca VS controle <sup>5</sup>

<sup>5</sup> Nota: LAsc=controlo (sem enchimento); E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS; L50=50% enchimento Leca; L100=100% enchimento Leca.

Os teores de SST apresentados na Figura 28 (para os reatores com PEAD) e na Figura 29 (para os reatores com PS) têm no geral um comportamento semelhante ao já referido para os SST dos reatores com Leca® para as mesmas percentagens de enchimento.

No entanto ambos os casos apresentam valores finais distintos dos reatores com Leca®, verificando-se que quer com PEAD quer com PS os teores com 100% de enchimento são bastante superiores aos valores de 50% de enchimento, indiciando que o aumento da % de enchimento favorece o aumento do teor de microrganismos nos reatores. De forma geral o reator que apresenta os valores mais baixos de SST é o LAsc, confirmando a tendência referida anteriormente.

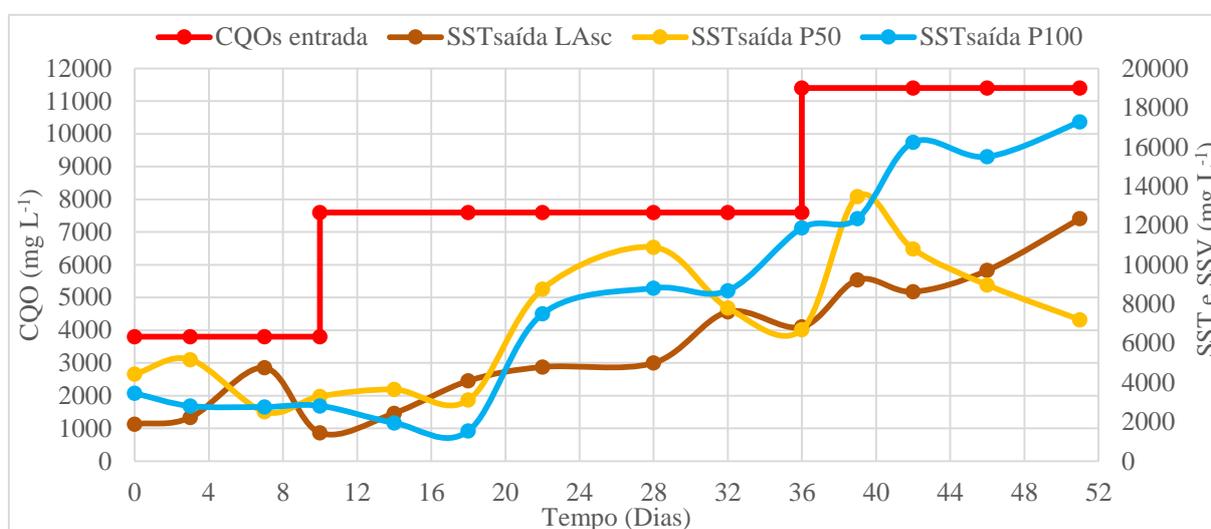


Figura 28 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PEAD VS controle <sup>6</sup>

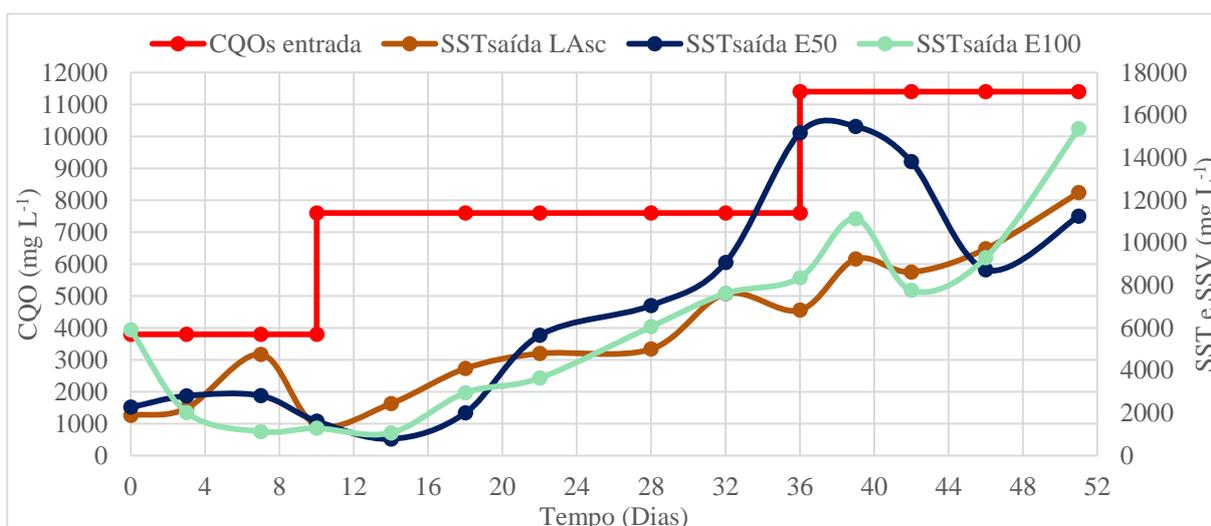


Figura 29 - Evolução dos SST ao longo do tempo, nos reatores com enchimento de PS VS controle <sup>6</sup>

<sup>6</sup> Nota: LAsc=controle (sem enchimento); P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento PEAD; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS.

Observando o Anexo A sobre a evolução dos SSV dos efluentes tratados ao longo do tempo, verifica-se que os teores de sólidos para os reatores semi-contínuos apresentam a mesma tendência que os valores dos SST descritas anteriormente. Também nestes se faz sentir o aumento da CV de entrada, aumentando os seus teores quando aumenta a CV aplicada. De todos os reatores semi-contínuos, o LAsc e o E100 são aqueles que têm valores mais baixos de SSV e mais consistentes ao longo do tempo.

### 8.1.3. Processo contínuo VS Processo semi-contínuo

Em relação à evolução do pH (Figura 30) e comparando os resultados obtidos nos dois processos acima, verifica-se que o aumento da CV não influencia diretamente os valores de pH no efluente tratado.

De todos os resultados a combinação que apresentou o valor final mais próximo da neutralidade foi o LAc, destacando-se ainda que nos restantes reatores não se registaram grandes variações ao longo do tempo sendo os valores finais próximos dos iniciais.

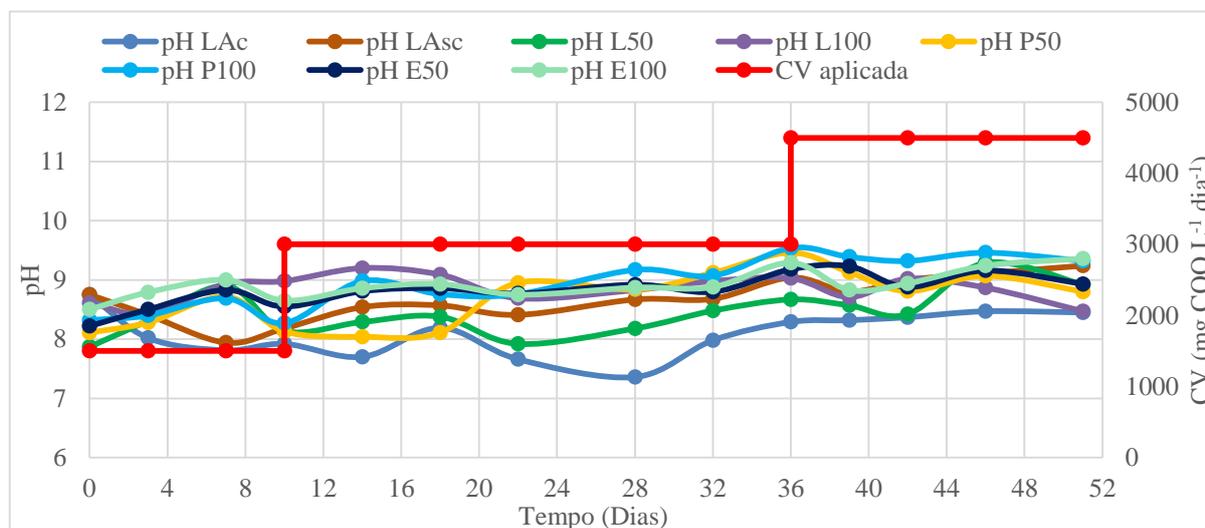


Figura 30 - Evolução do pH no tempo em função da CV aplicada, para todos os reatores <sup>7</sup>

<sup>7</sup> Nota: LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controlo (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

O mesmo já não acontece com os valores obtidos para a condutividade. Em todos os reatores verifica-se um aumento do valor final deste parâmetro em relação ao inicial. No entanto nos reatores descontínuos esta diferença é bastante mais acentuada do que no reator contínuo (Figura 31).

Nos reatores descontínuos verifica-se de forma muito mais acentuada que o aumento da CV aplicada influencia o aumento da condutividade do efluente tratado, sendo que os melhores resultados são notoriamente obtidos para o LAc.

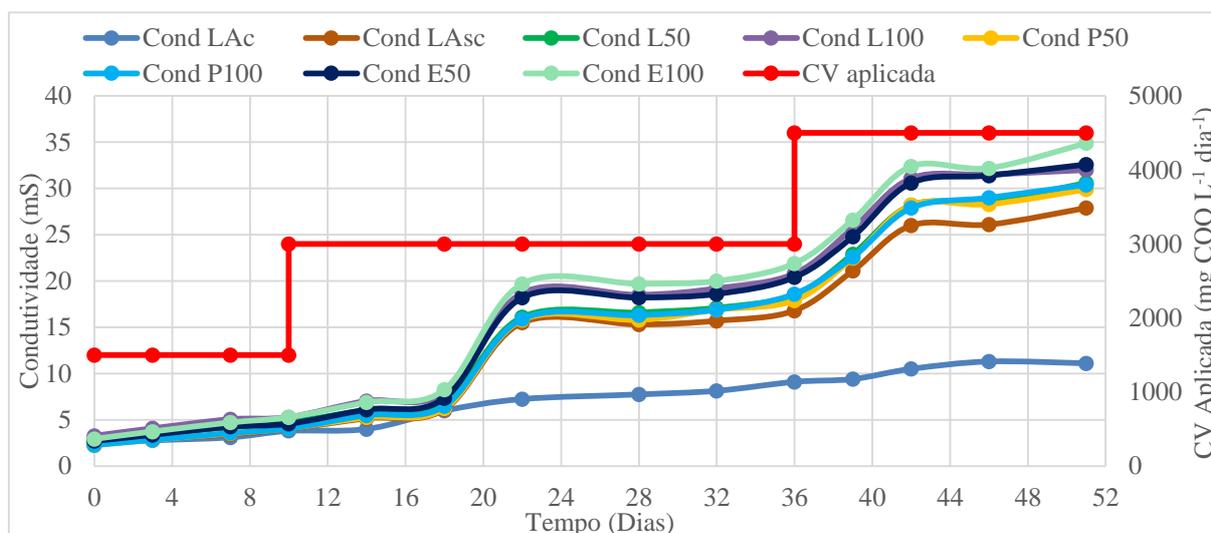


Figura 31 - Evolução da condutividade no tempo em função da CV aplicada, para todos os reatores <sup>8</sup>

Nos ensaios realizados, o sistema contínuo (LAc) possui maiores volumes de efluente aplicados por dia, logo um menor tempo de retenção hidráulica do que os reatores semi-contínuos como se pode verificar no Anexo B.

Em resultado disto e dos valores obtidos, verifica-se que a carga volúmica retirada do sistema foi muito superior no LAc do que nos outros sistemas (Figura 32 e Figura 33).

De todos os ensaios semi-contínuos o P100 destaca-se dos demais, sendo a combinação com melhores resultados globais (853, 1369 e 829 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> para as CVs aplicadas 1500, 3000 e 4500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> respetivamente) especialmente nas CVs maiores. Também importante é o facto dos reatores com 100% enchimento terem melhor prestação global do que os reatores com 50% de enchimento para o mesmo material.

<sup>8</sup> **Nota:** LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controlo (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

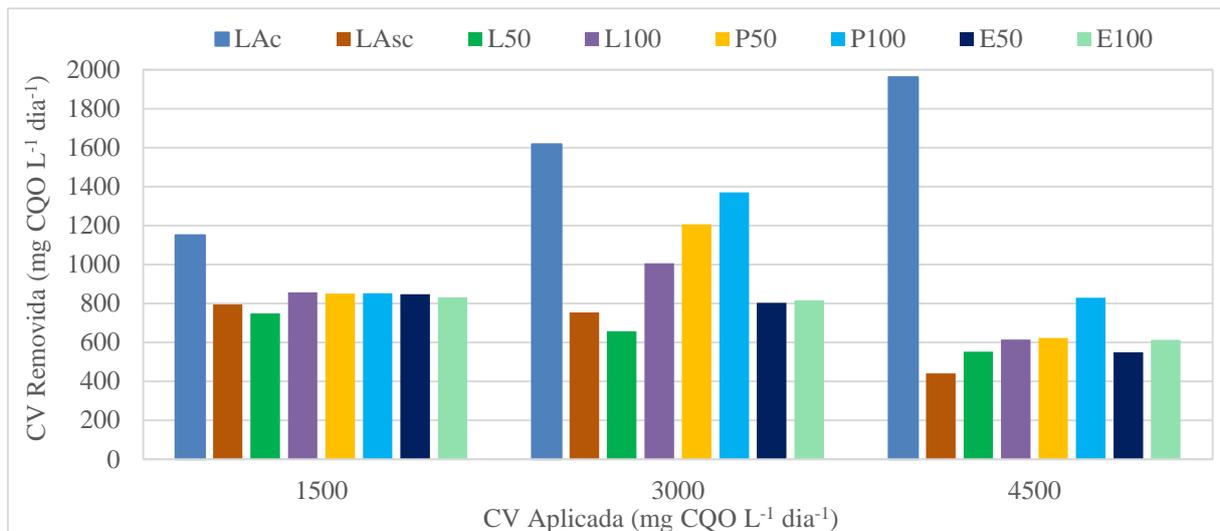


Figura 32 - CV removida média em função da CV aplicada para os diferentes enchimentos <sup>9</sup>

Como já referido anteriormente no ensaio contínuo (LAc) o valor de remoção de carga volumétrica atinge 1962 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> para uma CV aplicada de 4500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> e praticamente estabiliza nesse valor.

Nos ensaios semi-contínuos a combinação que mais se destaca é a P100. Neste a CV média removida não vai além de 1396 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> para a CV aplicada de 3000 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, evidenciando uma diferença grande em relação ao LAc.

Das curvas presentes na Figura 33, verifica-se ainda que a combinação com melhores resultados depois das anteriores é o P50, indicando assim que o PEAD (presente nos 3 reatores) se afigura como o material que mais positivamente influencia o sistema (melhores resultados de remoção).

<sup>9</sup> **Nota:** LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controle (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

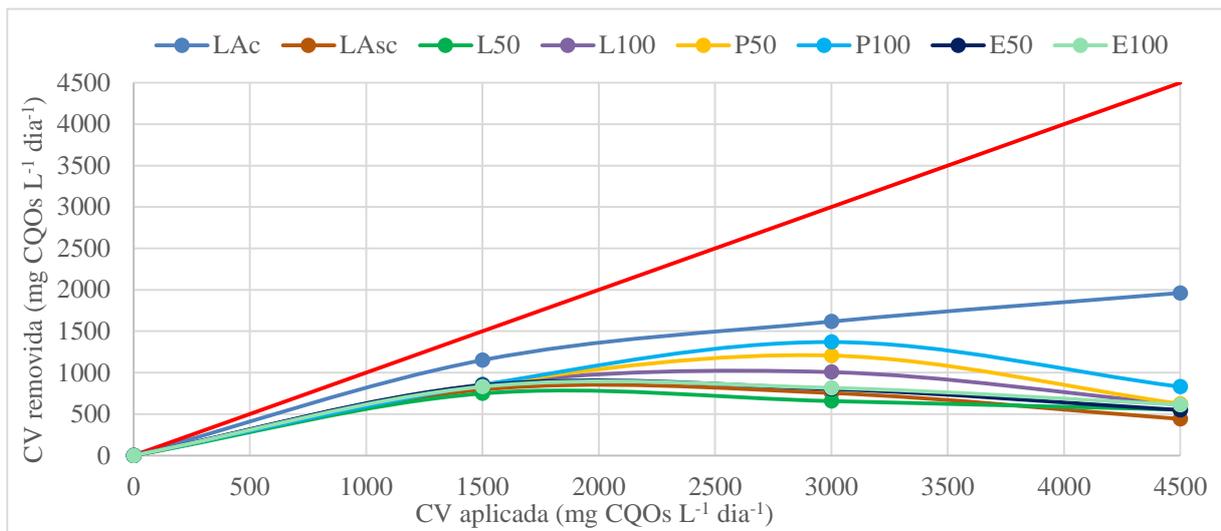


Figura 33 - Valores médios de Carga Volúmica removida em função da Carga Volúmica aplicada no reator e nos semi-contínuos <sup>10</sup>

O valor do CQO de saída assume-se também como um parâmetro importante na comparação do sistema contínuo e semi-contínuo.

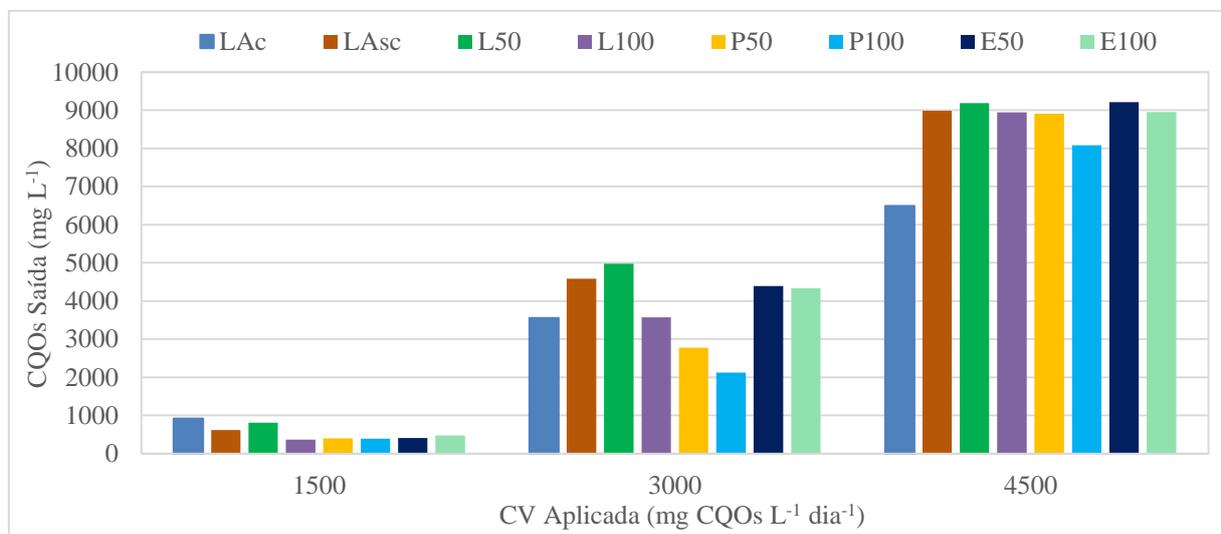


Figura 34 - CQO removido médio em função do CQO de entrada para os diferentes enchimentos <sup>10</sup>

<sup>10</sup> Nota: LAc=Reator contínuo; Reactores semi-contínuos = (LAsc=controle (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

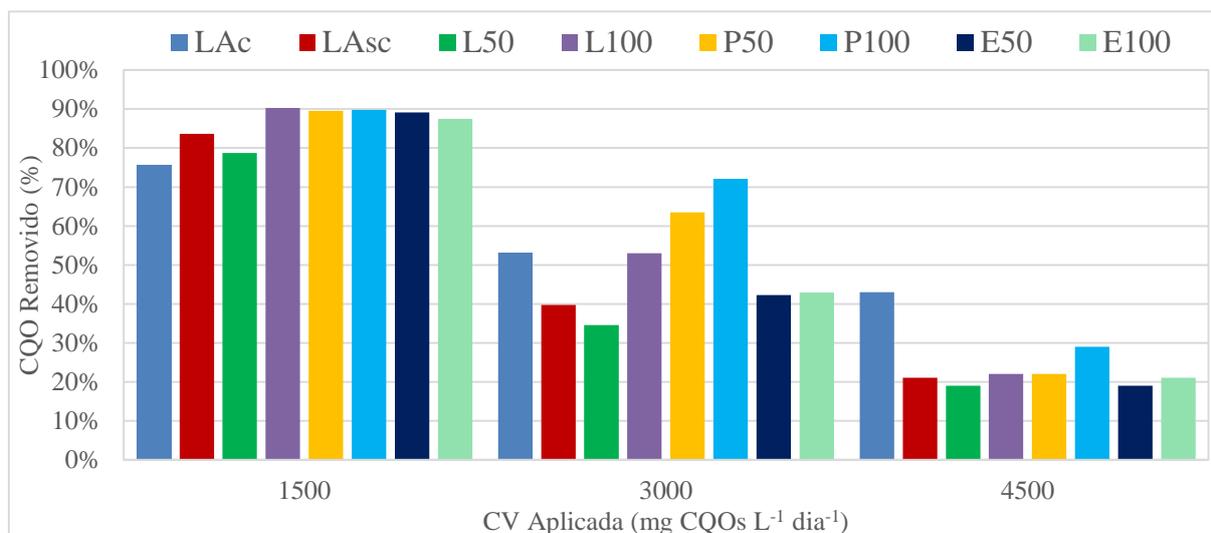


Figura 35 - CQO (%) removido médio em função da CV aplicada para os diferentes enchimentos <sup>11</sup>

Da análise das Figura 34 e Figura 35, constata-se que o processo contínuo é mais eficaz na redução do CQO de saída em relação aos processos semi-contínuos, sendo este facto especialmente notório á medida que a carga poluente de entrada aumenta. Com a CV aplicada de 1500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (correspondente a um CQO na entrada de 3800 mg L<sup>-1</sup>) o LAc apresenta a percentagem média de remoção mais baixa (76%), contudo quando a CV de entrada é de 3000 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (CQO de entrada de 7600 mg L<sup>-1</sup>) passa a ter prestações acima da média (53%), sendo que quando a carga inicial é de 4500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> (ou 11400 mg L<sup>-1</sup> de CQO de entrada) mostra-se como o reator com maior remoção de CQO (43%).

Como se constata no Anexo C e Anexo D, de forma geral, os reatores semi-contínuos com enchimento de 100% têm maior percentagem de remoção de CQO nas 3 cargas volúmicas aplicadas e para os diferentes enchimentos.

No processo semi-contínuo e analisando ainda o Anexo D, verifica-se que para a CV 1500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, ao 7º dia existem 4 reatores com percentagens de remoção de CQO superiores ou iguais a 95% e ao 10º dia todos os reatores têm taxas de remoção iguais ou superiores a 93%.

Dos materiais de enchimento estudados os cones da indústria têxtil, foram os que influenciaram mais positivamente o sistema já que é com este material que se verificaram as

<sup>11</sup> Nota: LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controlo (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

melhores percentagens de remoção de CQO com 64% para o P100, 58% para o P50 e 57% de remoção para o processo contínuo (LAc). Assim, dos resultados obtidos verifica-se que estas 3 últimas combinações são as mais eficientes para o tratamento deste efluente nas cargas volúmicas de 1500, 3000 e 4500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos para a CV aplicada de 1500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> assemelham-se com os obtidos por diversos outros autores, entre eles Wolff *et al.*, (2005) que em ensaios com um sistema híbrido de biofilme com enchimento móvel (plástico de baixa densidade reciclado) no tratamento de efluentes sintéticos durante 227 dias e com uma CV aplicada de 1 g L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> obtiveram uma redução de CQO de 89%.

Yu *et al.*, (2006) em ensaios anaeróbios contínuos com TRH entre 8 a 24 horas obteve taxas de remoção de CQO de 82% à temperaturas ambiente (19 a 27° C) e com valores de CQO de entrada de 8,3 a 25,8 g L<sup>-1</sup> no tratamento de efluentes de produção de vinho de arroz (bebida tradicional chinesa).

Petruccioli *et al.*, (2002) utilizando reatores "jet-loop" durante 185 dias continuamente e com TRH de 2,1 a 4,4 dias para o tratamento de EVS, com CV de entrada de 0,4 a 5,9 g L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> obteve valores de remoção de CQO superiores a 90%.

Considerando os resultados obtidos em todos os ensaios até ao momento, em termos de quantidade absoluta de poluição removida (CQO) a LAc mostra-se como o melhor tratamento para EVs muito poluentes, apresentado 1962 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> de CV média removida para 4500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> de CV entrada, 6494 mg L<sup>-1</sup> de CQO médio de saída para 11400 mg L<sup>-1</sup> de CQO de entrada apresenta ainda os valores mais baixos de SST e SSV (a rondar os 500 mg L<sup>-1</sup>) e condutividade (cerca de 11 mS) bem como os valores de pH mais próximos da neutralidade (a rondar 8) em comparação com os outros reatores.

## **8.2. Tratamento biológico anaeróbio**

Uma análise global á Figura 36 permite verificar que dentre todos os tratamentos, apenas 3 reatores (X0S5, X1S2,5 e X3S2,5) apresentam resultados consistentes, sendo que em todos os outros após 110 dias de tratamento não se observa qualquer resultado no tratamento (salvaguardando os reatores X3S20 e X1S40 onde se verificou uma % de CQOs removido de apenas 6% e 7% respetivamente).

O reator X3S5 surge como um caso isolado já que no final do ensaio apresenta 65% de CQOs removido quando nas análises anteriores a degradação da matéria orgânica era praticamente nula. Este caso pode ser explicado pelo aumento da atividade das lammas ativadas neste período.

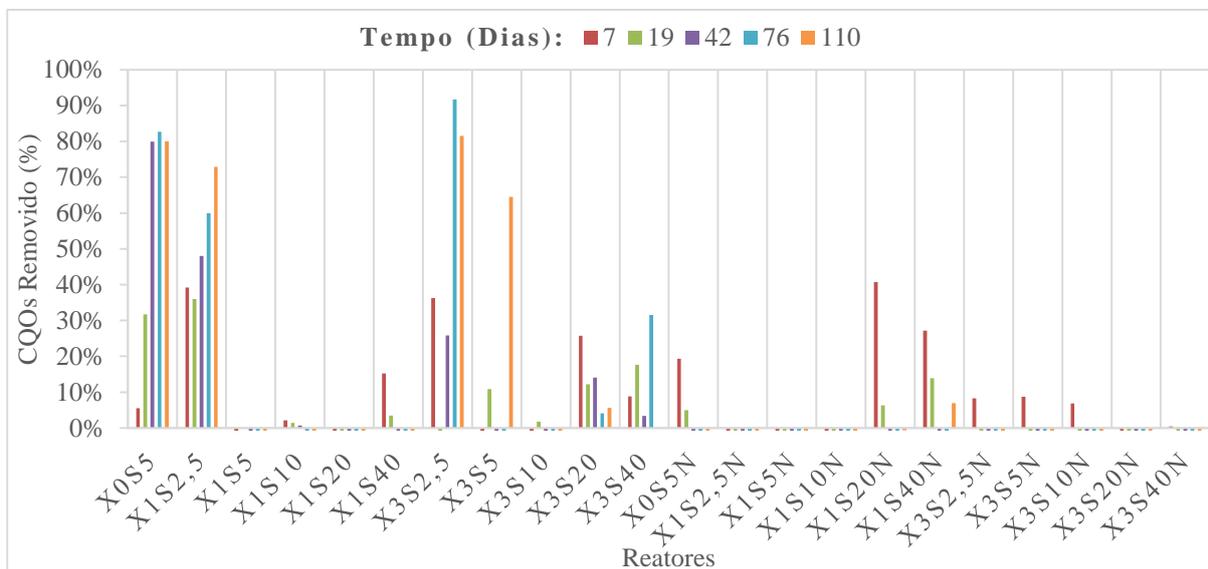


Figura 36 - Remoção de CQO (%) nos reatores com e sem adição de nutrientes ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio <sup>12</sup>

No que respeita à adição de nutrientes, os reatores X1S40, X0S5N, X1S20N, X3S2,5N, X3S5N e X3S10N ao 7º dia apresentam taxas de remoção interessantes, contudo a percentagem de CQOs removida nos dias seguintes passa a ser praticamente nula, esta mudança pode-se explicar com a morte dos microrganismos. Ao 7º dia em X1S20N e ao 76º no reator X3S2,5 registam-se os picos de remoção de todo o ensaio com 93% e 92% de CQOs removido respetivamente.

Assim, ao 110º dia os reatores que apresentam maior percentagem de CQOs removido são o X3S2,5 com 82%, o X0S5 com 80% e o X1S2,5 com 73%. Os valores obtidos são similares aos obtidos por Sentürk et al., (2010) para ensaios anaeróbios contínuos com TRH entre 1 a 5 dias onde obteve taxas remoção de CQO entre 78% e 92% para valores de carga volúmica aplicada de 1 a 5 g CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> no tratamento de efluentes da indústria processamento de batata.

<sup>12</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

Analisando a Figura 37 e Figura 38 verifica-se que, de forma geral, o CQOs final não é muito diferente do inicial, apesar de algumas oscilações intermédias. No ensaio com adição de nutrientes os valores mantêm-se mais consistentes no tempo do que no ensaio sem adição de nutrientes.

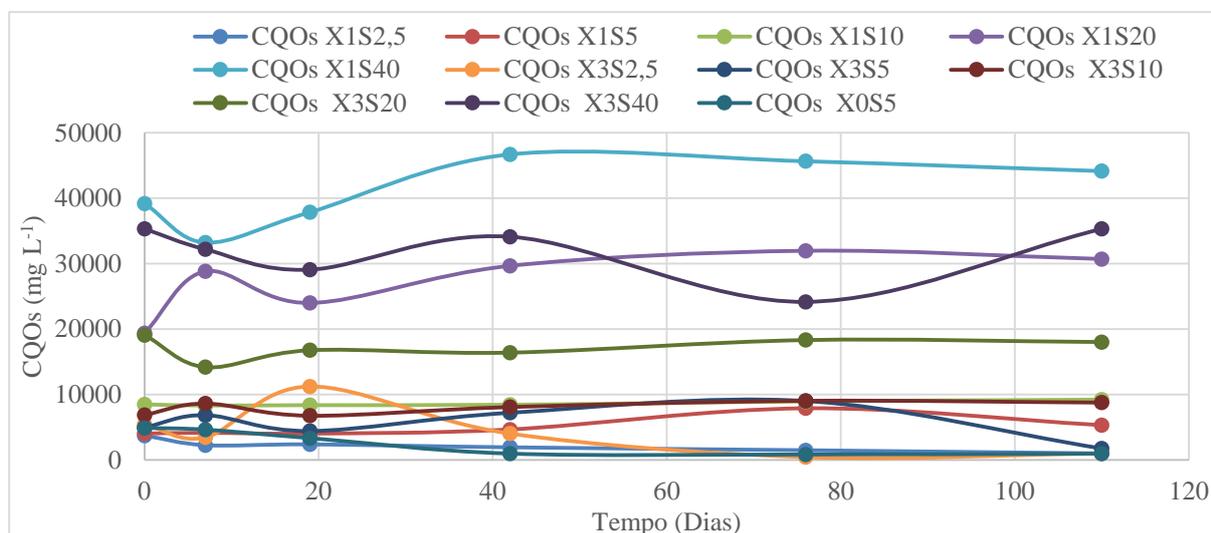


Figura 37 - Evolução dos valores de CQOs ao longo do tempo nos reatores sem adição de nutrientes no ensaio biológico anaeróbio <sup>13</sup>

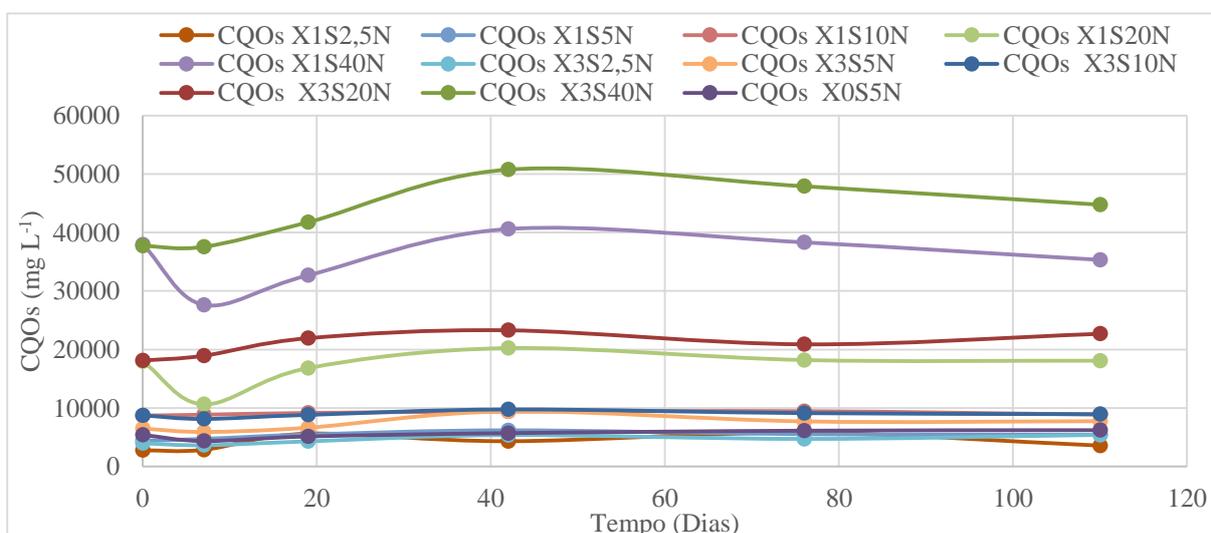


Figura 38 - Evolução dos valores de CQOs ao longo do tempo nos reatores com adição de nutrientes, no ensaio biológico anaeróbio <sup>13</sup>

Relativamente aos teores de sólidos suspensos voláteis, sólidos suspensos totais e condutividade obtidos nos ensaios, evidencia-se de forma geral uma diminuição muito ligeira do seu valor final como é possível verificar do Anexo E ao Anexo K. Também é visível que o

<sup>13</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

pH segue a tendência inversa aumentando ligeiramente o seu valor final nos reatores. Em geral, durante os ensaios verificaram-se oscilações em todos os parâmetros.

De forma geral os reatores que mais se destacam são o X0S5 e o X3S2,5, contudo o que tem mais consistência e menos flutuações de valores dos diferentes parâmetros medidos é o reator controle (X0S5).

Da análise dos dados disponíveis conclui-se que a adição de nutrientes aos reatores não é benéfica e que a adição inicial de biomassa para este tipo de ensaio não traz vantagens regra geral. Este último fato pode ser explicado pela não adaptação da comunidade microbiana às concentrações de poluente mas sobretudo por não terem as condições abióticas (principalmente a temperatura) necessárias ao seu desenvolvimento.

### 8.3. Tratamento por ZHA

No teor de sólidos suspensos totais no efluente tratado (Figura 39), verifica-se que de forma geral nos reatores em que foi utilizado *Sparganium erectum* os valores finais dos sólidos são inferiores aos iniciais, acompanhando a tendência de queda observada nos reatores controle. O reator S5 Se aparece como exceção a esta tendência, já que o valor final é cerca de 5 vezes maior que o valor inicial (aumenta de 146 mg L<sup>-1</sup> para 679 mg L<sup>-1</sup>), podendo dever-se à morte das plantas e mineralização da matéria orgânica nos últimos dias do ensaio (quando se dá o maior aumento). De referir que se verifica alguma oscilações de valores durante o ensaio.

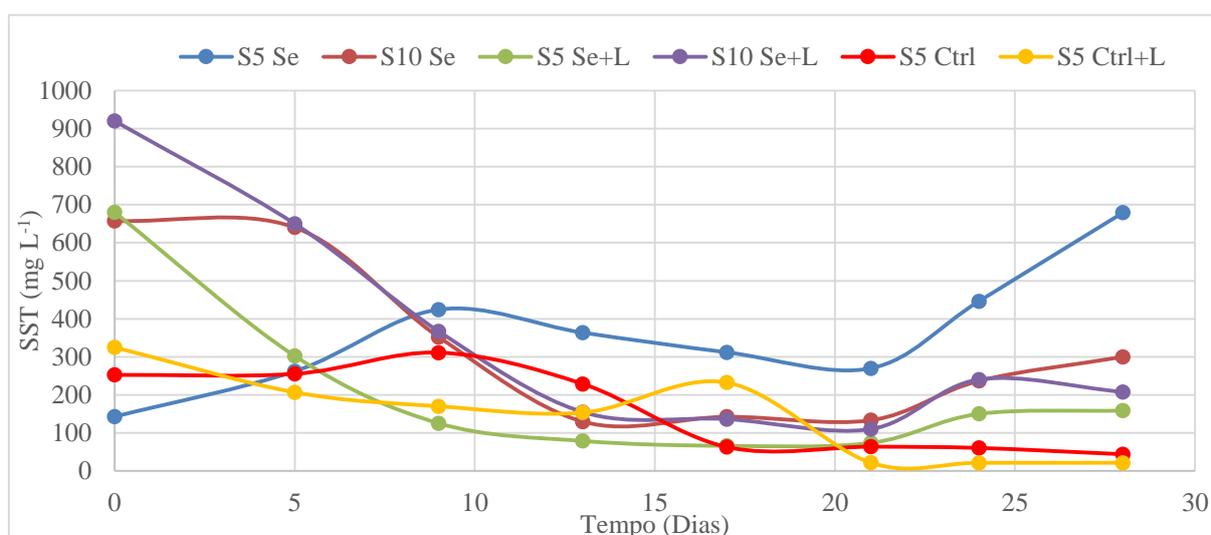


Figura 39 - Evolução dos SST no tempo utilizando *Sparganium erectum*, no tratamento por ZHA <sup>14</sup>

<sup>14</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium erectum*, Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

No caso dos ensaios com *Egeria densa* (Ed) o valor dos SST diminui ligeiramente no reator com mais carga poluente inicial (S10 Ed) e quase triplica no ensaio com menor carga poluente inicial (S5 Ed) como se verifica na XXX.

No final dos ensaios os reatores que apresentam menores valores de SST, são os controle 22 mg L<sup>-1</sup> para S5 Ctrl+L e 44 mg L<sup>-1</sup> para S5 Ctrl.

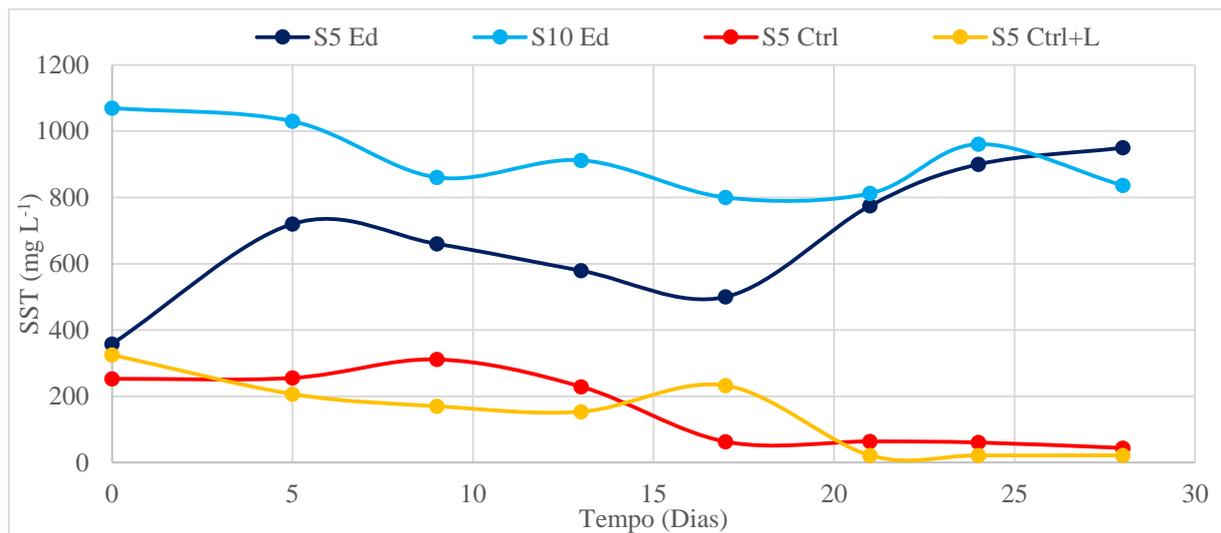


Figura 40 - Evolução dos SST utilizando *Egeria densa* no tempo, no tratamento por ZHA <sup>15</sup>

Em geral as tendências dos SSV (Anexo L) são similares às já descritas para os SST tendo os reatores com *Sparganium erectum* apresentado melhores resultados que os reatores controle e com *Egeria densa*.

No que respeita à evolução da condutividade, verifica-se que nos ensaios onde se usou SE, também se verifica uma tendência de diminuição dos valores medidos (Figura 41). Aqui destaca-se o reator S10 Se como o que tem melhores resultados, diminuindo de 9,8 mS para 6,9 mS. No caso do reator com a mesma concentração inicial mas com enchimento (S10 Se+L), verifica-se que o valor final é maior que o inicial sendo o único caso onde este facto ocorre. Tal pode dever-se à morte das plantas e consequente mineralização da matéria orgânica e passagem para a água.

<sup>15</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Ed=*Egeria densa*, Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

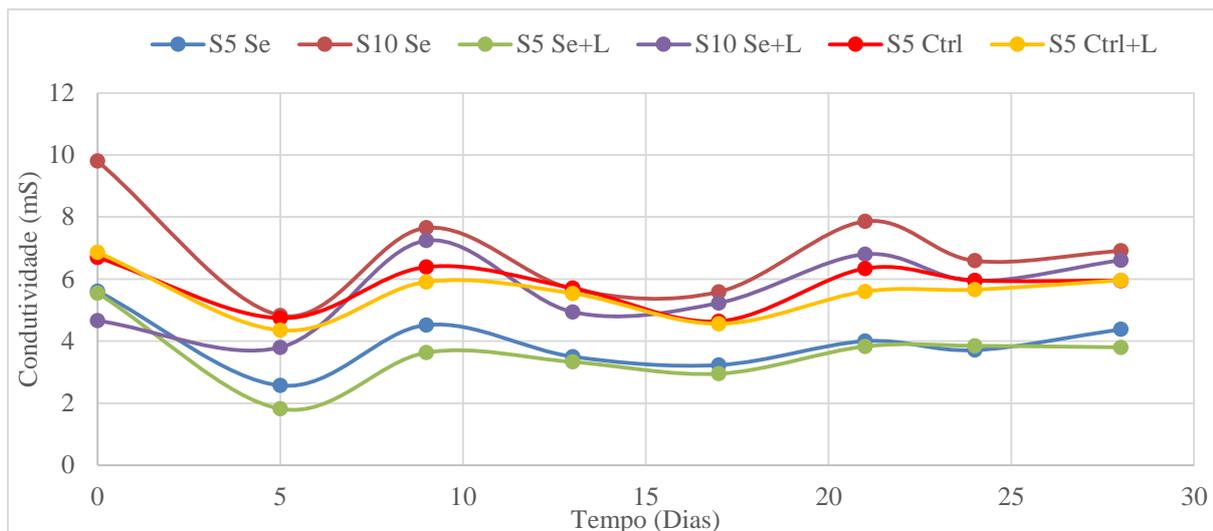


Figura 41 - Evolução da condutividade no tempo utilizando *Sparganium erectum*, no tratamento por ZHA <sup>16</sup>

No que respeita aos valores de condutividade (Figura 42) dos reatores com *Egeria densa* (Ed), nota-se uma grande oscilação dos valores ao longo do ensaio. Estes dois reatores apresentam tendências diferentes, de descida no S10 Ed (de 9,6 mS inicialmente para 6,3 mS no final) e subida no S5 Ed (de 5,2 mS para 7,9 mS).

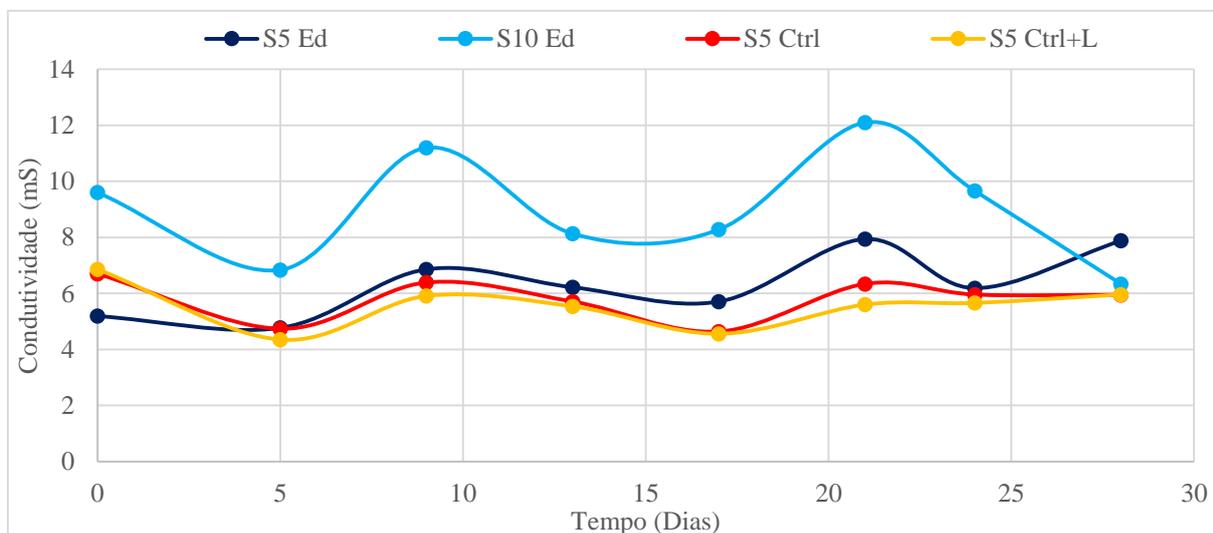


Figura 42 - Evolução da condutividade utilizando *Egeria densa* ao longo do tempo no tratamento por ZHA <sup>16</sup>

De forma global, nos reatores com as duas plantas a diminuição no valor de condutividade no final do ensaio é maior no reator S10 Ed e o aumento também é no reator em que se usa a mesma planta o S5 Ed.

<sup>16</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium e.*, Ed=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

A subida dos valores de condutividade e SST no reator S5 Ed podem indicar morte das plantas e mineralização da matéria orgânica e passagem desta para a água.

Na Figura 43 e Figura 44 apresenta-se a evolução dos valores de pH dos 8 reatores, do dia 0 ao dia 21. Como se verifica, em todos eles a tendência é para se obterem efluentes com pH próximos da neutralidade (cerca de 8-8,5). O menor período de tempo de medição deste parâmetro (21 dias em comparação com os 28 de ensaio), deveu-se a problemas técnicos com o medidor de pH.

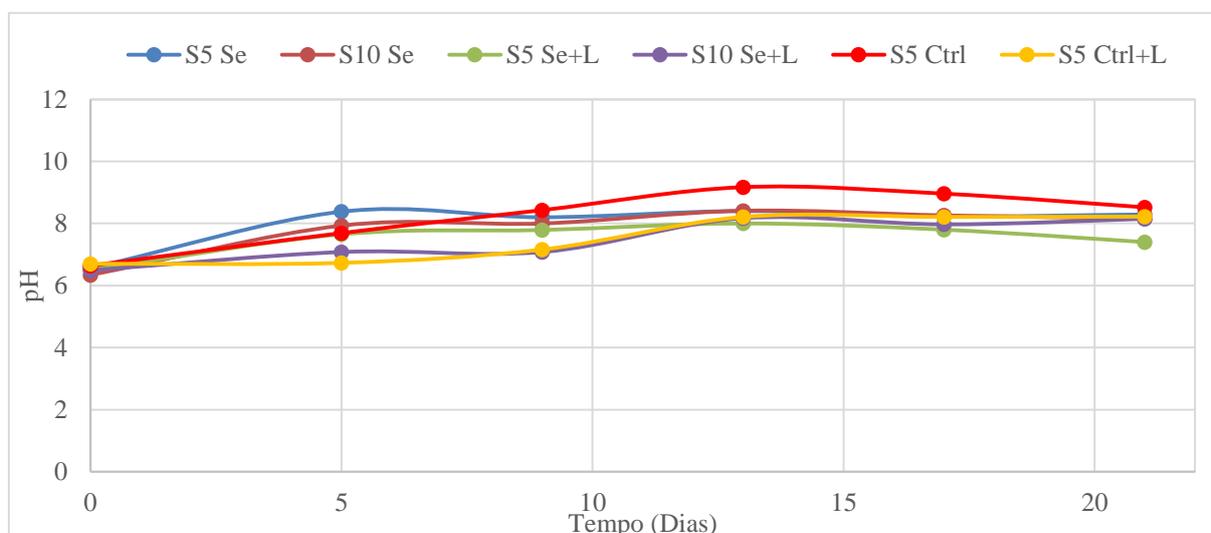


Figura 43 - Evolução do pH utilizando *Sparganium erectum* no tempo, no tratamento por ZHA <sup>17</sup>

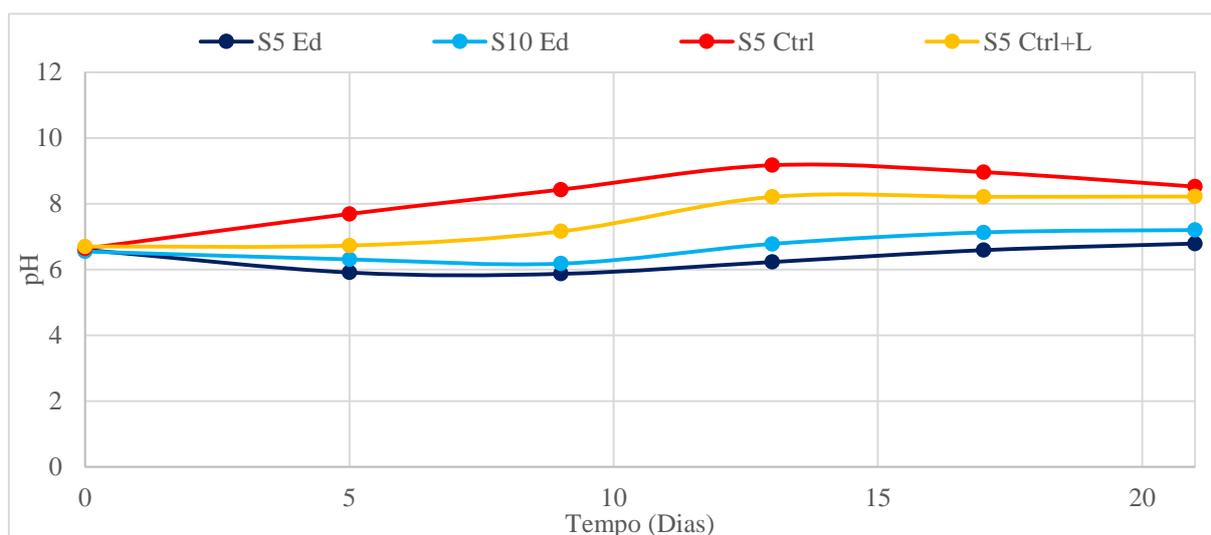


Figura 44 - Evolução do pH utilizando *Egeria densa* no tempo, no tratamento por ZHA <sup>17</sup>

<sup>17</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium e.*, Ed=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

Nos reatores com Ed a variação final foi menor em comparação com os reatores em que se usou SE, contudo como já referido, a tendência de neutralização manteve-se. Nos reatores com a planta submersa o aumento foi também em direção à neutralidade.

Em relação à evolução dos valores de CQO ao longo dos 28 dias do ensaio, na Figura 45 observa-se que estes diminuíram consideravelmente em todos os reatores onde se utilizou SE, atingindo-se em todos os eles valores de CQO finais abaixo de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Contudo, isto não se verifica nos reatores onde se usou Ed, apesar da diminuição do valor final em relação ao inicial em S10 Ed, o inverso sucedeu com S5 Ed onde o CQO final é maior que o inicial

Nos restantes reatores, verifica-se que nos primeiros 17 dias de ensaio, ocorre uma diminuição acentuada dos valores de CQO. A partir daí, as concentrações de CQO estabilizaram e tornaram-se praticamente constantes até ao final dos ensaios. O reator com menor valor de CQO no final dos ensaios, foi o S5 Se com 347 mg L<sup>-1</sup>.

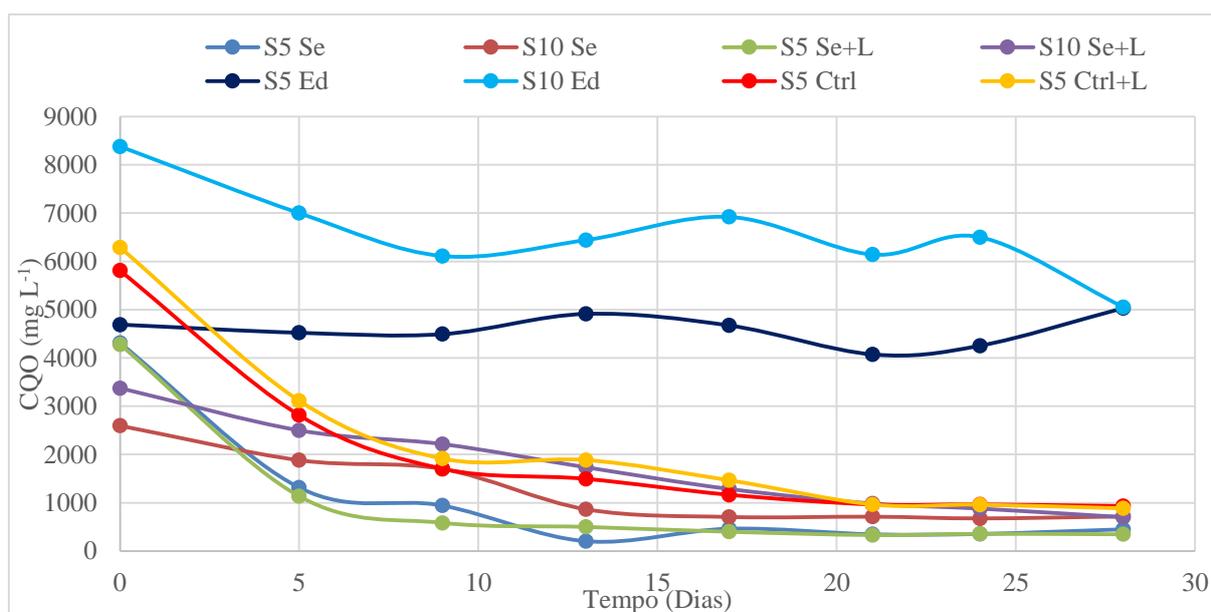


Figura 45 - Evolução do CQO no tempo, no tratamento por ZHA <sup>18</sup>

A percentagem de remoção de CQO ao longo do ensaio apresentou resultados variáveis, no entanto nota-se que enquanto os reatores com Se apresentaram valores de remoção final muito satisfatórios (entre 72% e 92%), os reatores com Ed tiveram uma prestação irregular e insuficiente (de 0 ao último dia para S5 Ed e 40% para S10 Ed) como se verifica na Figura 46 e na tabela de apoio presente no Anexo W.

<sup>18</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium e.*, Ed=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

Ao 21º dia os valores obtidos são similares aos valores finais na generalidade dos reatores com SE e Controlo, estabilizando a partir daí. Ainda assim, verificou-se que no reator S5 SE ao fim de 13 dias de tratamento atinge-se um pico de 95% redução de CQO, valor que diminui para 90% até ao final do ensaio. No entanto, este reator manteve-se ainda como um dos que teve melhor performance a par do S5 Se+L que foi ligeiramente mais eficaz com 92% de remoção de CQO (Anexo W).

O reator S5 Ed teve a pior performance acabando com uma percentagem de remoção nula após várias oscilações.

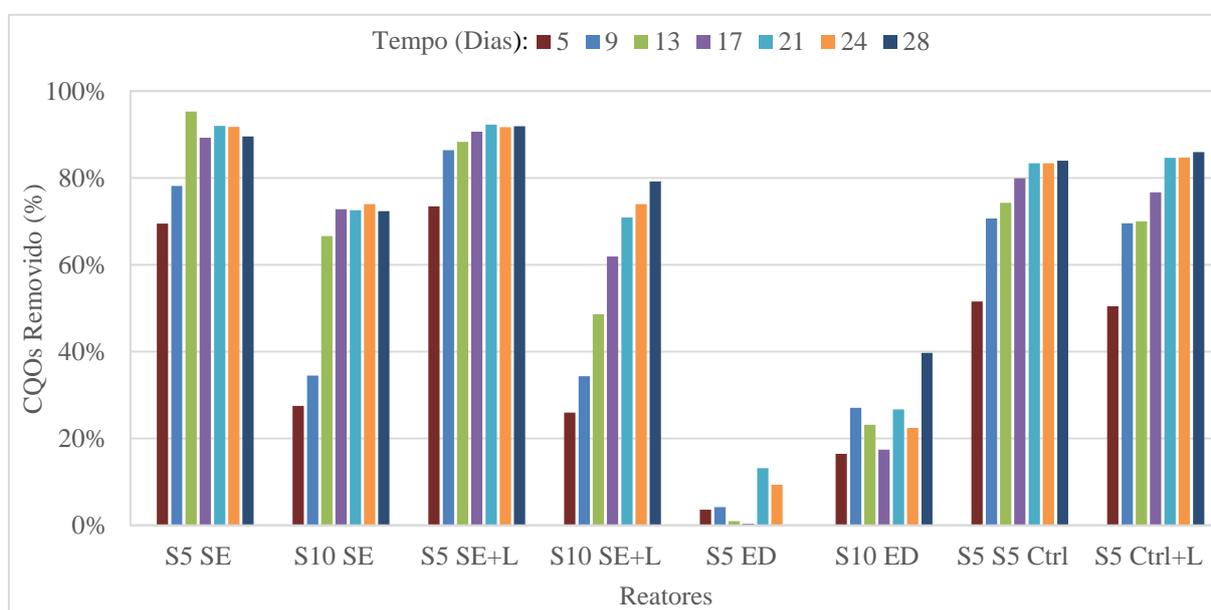


Figura 46 - Evolução da % remoção de CQO ao longo do tempo no tratamento por ZHA <sup>19</sup>

Os reatores com menores cargas poluentes (S5), apresentam % de remoção maiores do que em S10 nos ensaios com *Sparganium erectum*, no entanto quando se utiliza *Egeria densa* sucede o contrário. A influência da diferente carga poluente aplicada a que foram sujeitas é considerável, veja-se p. ex. S5 SE com 90% de CQOs removido no final do ensaio e S10 Se com 72% de CQOs removido, que apresentam 18% de diferença enquanto S5 Se+L com 92% de CQOs removido e S10 Se+L com 79% CQOs removido apresentam 13% de diferença, mostrando assim que o tratamento é mais eficaz com cargas poluentes menores.

Interessa também perceber qual a importância e o efeito do enchimento nos resultados no final do tratamento. Os reatores onde foi utilizada Leca® apresentam os melhores resultados:

<sup>19</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium e.*, Ed=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

o reator S5 Se+L apresenta valores de remoção mais elevados que o S5 Se assim como o S5 Ctrl+L (86% de remoção de CQO) em relação ao S5 Ctrl (84% de remoção de CQOs). O mesmo é válido para S10 Se+L e S10 SE onde o reator com Leca® apresenta valores mais elevados de remoção de CQOs. Desta forma, o enchimento com este material afigura ter um efeito positivo no resultado final.

Observando de novo a Figura 46, facilmente se constata que os reatores com melhor desempenho (entre 72% e 92%) são os que contêm a macrófita *Sparganium*. Apesar disso, a % remoção dos reatores controlo sem plantas é também bastante satisfatória (84% e 86% respetivamente para os reatores sem e com enchimento), indiciando a elevada importância que os microrganismos assumem por si só na decomposição da matéria orgânica, ao invés da importância da assimilação e associação planta-microrganismos no caso das macrófitas. De referir ainda o que parece ser a não adaptação das plantas e consequente morte destas no reator S5 Ed (o que não ocorreu para S10 Ed), ficando por perceber se a degradação da matéria poluente neste último se deveu aos microrganismos em si ou a qualquer tipo de influência ou assimilação das macrófitas.

Os resultados obtidos assemelham-se aos resultados apresentados por Mulidzi, (2007) que obteve uma taxa de remoção de CQO de 90% para valores de entrada de 14 g L<sup>-1</sup> utilizando FitoETARs no tratamento de EVs num sistema de tratamento contínuo.

São também aproximados dos resultados de Zimmels *et al.*, (2008) que utilizou *Eichhornia crassipes* e *Hydrocotyle umbellata* no tratamento de EVs, registando uma diminuição dos valores de CQO de 16,5 g/L para 2,9 g/L após 24 dias de tratamento e de 12,2 g L<sup>-1</sup> para 106 mg L<sup>-1</sup>, correspondendo a uma percentagem de 82,6% e 99,1% respetivamente.

Nestes ensaios, e de forma global o reator mais eficaz e com melhor comportamento foi o S5 Se+L apresentado valores finais de 159 mg L<sup>-1</sup> nos SST, 3,8 mS de condutividade, 8,2 de pH, 346 mg L<sup>-1</sup> de CQO de saída e uma remoção do mesmo de 92%. Este reator beneficia da melhor prestação das Se, da menor carga poluente e do enchimento que facilita o desenvolvimento de microrganismos decompositores e a interação com as plantas apresentando melhores resultados que os reatores sem plantas para a mesma carga poluente e que os reatores sem enchimento para a mesma planta e carga poluente.

## 9. CONCLUSÕES

Na primeira parte do trabalho experimental, correspondente aos ensaios de biodegradabilidade aeróbia por lamas ativadas (contínuos e semi-contínuos), verificou-se que nos reatores semi-contínuos, para um período de apenas 10 dias de tratamento, a percentagem de remoção de CQO foi igual ou superior a 93% para cargas volúmicas iniciais até 1500 mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>.

De uma forma geral nestes ensaios foi possível observar que quanto maior a carga volúmica inicial aplicada nos reatores, menor é a redução dos diversos parâmetros físico-químicos estudados. As condições médias ótimas para este tratamento biológico nas diferentes CV aplicadas obtiveram-se para a combinação P100 (reator semi-contínuo com 100% de enchimento de PEAD) e LAc (reator contínuo com 75% de enchimento de PEAD), ou seja, em reatores com enchimento de PEAD.

Verificou-se também que aumento da % de enchimento favorece o aumento do teor de microrganismos nos reatores e conseqüente aumento da degradação da carga poluente.

O ensaio contínuo (LAc) emerge como o mais vantajoso no tratamento de EVs, uma vez que permitindo operar eficazmente com reduzidos tempos de retenção hidráulica e com cargas volúmicas mais elevadas, apresenta elevadas taxas de remoção de carga poluente (1962 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> de CV média removida para 4500 mg CQOs L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> de CV entrada e 6494 mg L<sup>-1</sup> de CQO médio de saída para 11400 mg L<sup>-1</sup> de CQO de entrada), diminuído assim o volume e o tempo necessários ao tratamento.

A tratabilidade de EVs utilizando processos anaeróbios, estudados na segunda parte do trabalho, apresentou resultados pouco interessantes e muito variáveis na redução dos parâmetros estudados. Destacaram-se ainda assim as combinações X0S5 e X3S2,5, onde se verificaram taxas de remoção final de CQO de 80% e 82% respetivamente. Contudo os valores de pH, condutividade, SST e SSV destes reatores não sofreram alterações/melhorias significativas.

Na terceira parte do trabalho, correspondente aos ensaios utilizando Zonas Húmidas Artificiais, concluiu-se que estes sistemas são mais eficazes e apresentam melhores resultados com cargas poluentes até 5000 mg L<sup>-1</sup>. Nos reatores em que foi utilizada Leca® os valores dos parâmetros estudados foram melhores.

De entre as combinações estudadas a que melhores resultados apresentou foi a S5 Se+L (substrato inicial com 5000 mg L<sup>-1</sup> de CQO, com *Sparganium erectum* e enchimento de Leca®), já que após 28 dias de ensaio este reator apresentou uma taxa de remoção de CQO de 92% (sendo que ao 13º dia já era 88%). Quanto aos valores de pH (inicialmente 6,51 e final 7,4), condutividade (inicialmente 5,6 mg L<sup>-1</sup> e final 4,4 mg L<sup>-1</sup>) e SST (inicialmente 680 mg L<sup>-1</sup> e final 159 mg L<sup>-1</sup>) registraram melhorias também melhorias.

Comparando os reatores com melhor prestação nos tratamentos biológicos aeróbios intensivos (LAc) e extensivos (S5 Se+L) considerando cargas poluentes aplicadas semelhantes, cerca de 5000 mg L<sup>-1</sup>, verifica-se que o sistema extensivo tem maiores percentagens de remoção de CQO (92% contra 43%) e valores mais baixos de SST (208 mg L<sup>-1</sup> para 690 mg L<sup>-1</sup>), condutividade (3,8 mS para 11,1mS) e pH (7,4 para 8,45), contudo o tempo necessário para obter estes resultados com ZHA é de 28 dias enquanto no sistema intensivo de verifica um tempo de retenção hidráulica de apenas 2,5 dias.

Assim face aos resultados obtidos, foi possível concluir que os tratamentos biológicos aeróbios intensivos e extensivos são bastante eficazes no tratamento de efluentes vinícolas.

Dos trabalhos realizados constatou-se que o efluente resultante da indústria vinícola é constituído na sua grande parte por matéria orgânica biodegradável, passível de tratamento por diversos processos biológicos.

Face às elevadas cargas poluente aplicadas, e apesar dos bons resultados obtidos em termos de remoção de carga poluente, os valores finais obtidos para os diferentes parâmetros estudados não se apresentam em conformidade com os dos limites legais de lançamento de águas residuais em águas superficiais, pelo que não permitem a descarga sem efeitos ambientais negativos tornando assim necessário em todos os casos um tratamento complementar de acabamento. O mesmo acontece para os parâmetros da FAO, não podendo nenhum dos efluentes finais se usado na agro-indústria para rega.

## 10. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Este trabalho experimental pode servir de ponto de partida para a realização de novos ensaios complementares e/ou de confirmação dos resultados obtidos, com base na estratégia dos tratamentos biológicos escolhidos, para outros tipos de efluentes especialmente os agroindustriais.

Parece-nos ainda interessante aprofundar os conhecimentos obtidos neste trabalho, nomeadamente:

1- Submeter o efluente tratado nos processos aeróbios contínuo e descontínuo, ao tratamento por ZHA, e quantificando a remoção global total do processo;

2- Repetir o ensaio anaeróbio em condições ideais ao metabolismo das comunidades microbianas (aquecido a temperaturas mesófilas 35-37°C);

3- Analisar e caracterizar as lamas e as macrófitas produzidas nos reatores, nomeadamente quanto ao seu teor em nutrientes e toxicidade geral, com o objetivo de identificar qual o seu melhor destino;

4- Repetir os ensaios biológicos aeróbios contínuos e semi-contínuos e os ensaios com plantas com outros tipos de enchimento e/ou meio de suporte;

5- Avaliar os impactos que a utilização deste efluente tratado para rega possa ter na produção agrícola, estudando a necessidade de se proceder ou não a um tratamento terciário, reduzindo desta forma o impacto ambiental das empresas agroindustriais.



## 11. BIBLIOGRAFIA/WEBGRAFIA

- Alexiou, I. (1998). A study of pre-acidification reactor design for anaerobic treatment of high strength industrial wastewaters (Newcastle University). Consultado em: <https://theses.ncl.ac.uk/dspace/handle/10443/411>
- Almeida, E. R. L. (2008). Avaliação da biodegradabilidade aeróbia de efluentes vinícolas. Universidade de Aveiro. Consultado em: <http://ria.ua.pt/handle/10773/585>
- Alves, M. M.; Mota, M. e Novais, J. M. (1995). Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. Consultado em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/4634>
- Anastasiou, N.; Monou, M.; Mantzavinos, D. e Kassinos, D. (2009). Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. *Desalination*, 248(1-3), 836–842. doi:10.1016/j.desal.2008.11.006
- Anderson, K. e Nelgen, S. (2011). Wine's Globalization: New Opportunities, New Challenges. Wine Economics Research Centre Working Paper No. 0111, University of Adelaide. Consultado 19 de Junho de 2014, em: [http://www.adelaide.edu.au/wine-econ/papers/0111\\_AAWE\\_Bolzano\\_Anderson\\_0611.pdf](http://www.adelaide.edu.au/wine-econ/papers/0111_AAWE_Bolzano_Anderson_0611.pdf)
- Andreottola, G.; Foladori, P.; Ragazzi, M. e Villa, R. (2002). Treatment of winery wastewater in a sequencing batch. *Water Science and Technology*.
- Andresen, T.; de Aguiar, F. B. e Curado, M. J. (2004). The Alto Douro Wine Region greenway. *Landscape and Urban Planning*, 68(2-3), 289–303. doi:10.1016/S0169-2046(03)00156-7
- APA, (Agência Portuguesa do Ambiente). (2012). Responsabilidade Ambiental. Consultado em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=157>
- APHA, (American Public Health Association). (1995). Standard methods. American Public Health Association, Washington, DC.
- Ayers, R. S. e Westcot, D. W. (1985). Water for Agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper.
- Ayphassorho, H. (1990). Devenir et impact des nutriments dans les milieux aquatiques. Informations Techniques du Cemagref.
- Berardino, S. Di; Caetano, L. e Converti, A. (2001). Characterization and Anaerobic Pretreatment of the Effluent from a Wine Cooperative. *Engineering in Life Sciences*, 1(3), 127–131. doi:10.1002/1618-2863(200109)1:3<127::AID-ELSC127>3.0.CO;2-X
- Bernardes, R. e Klapwijk, A. (1996). Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 33(3), 29–38. doi:10.1016/0273-1223(96)00322-8
- Brito, L. M. (2008). Manual de Compostagem. Escola Superior Agrária de Ponte de Lima / IPVC. Consultado 11 de Julho de 2014, em: [http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual\\_Compostagem.htm](http://www.ci.esapl.pt/mbrito/compostagem/Manual_Compostagem.htm)
- Broch-Due, A.; Andersen, R. e Opheim, B. (1997). Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, 35(2-3), 173–180. doi:10.1016/S0273-1223(96)00929-8
- CE, (Comissão Europeia). (2001). Processos extensivos de tratamento das águas residuais adaptados a pequenas e médias aglomerações (500-5000 habitantes equivalentes). Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias. Consultado em: [http://ec.europa.eu/environment/water/water-urbanwaste/info/pdf/waterguide\\_pt.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/water-urbanwaste/info/pdf/waterguide_pt.pdf)

- CE, (Comissão Europeia). (2006). Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques in the - Food, Drink and Milk Industries.
- Cetambio. (2012). Fito-ETAR - Vantagens. Cetambio-Ambiente. Consultado em: [http://www.cetambio.pt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=66:fito-vantagens&catid=55:fito-etar&Itemid=55](http://www.cetambio.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=66:fito-vantagens&catid=55:fito-etar&Itemid=55)
- Cheremisinoff, N. P. (1996). Biotechnology for waste and wastewater treatment. Westwood, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publications.
- Coelho, A. e Rastoin, J. L. (2006). Les stratégies de développement des grandes firmes de l'industrie mondiale du vin sur la longue période (1980-2005). Working Papers MOISA.
- CUT, (Curtin University of Technology). (2009). Reducing winery wastewater volumes and pollution loads from small wineries. Winewatch: Fact Sheet 2.
- D'Azevedo, R. T. (2009). Gestão e valorização de lamas de ETAR. Naturlink. Consultado 11 de Julho de 2014, em: <http://naturlink.sapo.pt/Natureza-e-Ambiente/Gestao-Ambiental/content/Gestao-e-valorizacao-de-lamas-de-ETAR?bl=1&viewall=true>
- Daffonchio, D.; Colombo, M.; Origgi, G.; Sorlini, C. e Andreoni, V. (1998). Anaerobic Digestion of Winery Wastewater Derived From Different Wine Making Processes. Journal of Environmental Science and Health Part A.
- Decreto-Lei. (s.d.). n.º 236/98 «D.R. Série A» 176 (98-08-01) 3676.
- Desenne, A.; Macary, F.; Monzie, B. e Mouquot, P. (2003). Effluents vinicoles des connaissances et une méthode pour choisir sa filière de traitement. CD-ROM, CEMAGREF Editions.
- Dias, V.; Inácio, M.; Pacheco, P.; Lopes, J.; Correia, P. e Soutinho, E. (2000). FitoETAR's : Pressupostos teóricos de funcionamento e tipos. 9º Encontro Nacional de Saneamento Básico: Águas e Resíduos, oportunidades e desafios do programa operacional de ambiente.
- Directiva 2000/60/CE. do parlamento Europeu e do Concelho, de 23 de Outubro de 2000. , L 327/1 – Jornal Oficial das Comunidades Europeias.
- DRAPN, (Direcção Regional de Agricultura e Pescas do Norte). (2010). Estrutura local de apoio do Douro vinhateiro (ELA-DV). Consultado 18 de Junho de 2014, em: [http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/ela\\_dv/eladv\\_index.html](http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/ela_dv/eladv_index.html)
- EEA, (European Environment Agency). (2012). A água na agricultura. 2012-07-04. Consultado em: <http://www.eea.europa.eu/pt/articles/a-agua-na-agricultura>
- Ennabili, A.; Ater, M. e Radoux, M. (1998). Biomass production and NPK retention in macrophytes from wetlands of the Tingitan Peninsula. Aquatic Botany, 62, 45–56. doi:10.1016/S0304-3770(98)00075-8
- EPA, (United States Environmental Protection Agency). (1986). Summary Report: Sequencing Batch Reactors. Cincinnati, OH, Technology Transfer, EPA/625/8-86/011.
- EPA, (United States Environmental Protection Agency). (1999). Wastewater, Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors. Office of Water. Washington, D.C., EPA 932-F-99-073.
- EPA, (United States Environmental Protection Agency). (2010). Nutrient Control Design Manual (editado por G. T. Moore). Cincinnati, Ohio: Scientific, TechniOffice of Research and Development. National Risk Management Research Laboratory - Water Supply and Water Resources Division. Consultado em: <http://www.iwwaterwiki.org/xwiki/bin/download/Articles/NutrientControlDesignManual/NutrientControlDesignManual.pdf>

- Feijoó, C.; García, M. E.; Momo, F. e Toja, J. (2002). Nutrient Absorption by the Submerged Macrophyte *Egeria densa* Planch.: Effect of Ammonium and Phosphorus Availability in the Water Column on Growth and Nutrient Uptake. *Asociación Española de Limnología*, Madrid, Spain, 93–104. Consultado em: [http://www.limnetica.com/Limnetica/Limne21/L21a093\\_Nutrient.absorption.Egeria.densa.pdf](http://www.limnetica.com/Limnetica/Limne21/L21a093_Nutrient.absorption.Egeria.densa.pdf)
- Felipe, I.; Briz, M. e Briz, T. (2009). Impact of the Administrative Regulations in the Wine Value Chain: The Spanish Case. *International European Forum*, February 15-20, 2009, Innsbruck-Igls, Austria. Consultado em: <http://ideas.repec.org/p/ags/iefi09/59039.html>
- Fuentes, M.; Scenna, N. J.; Aguirre, P. A. e Mussati, M. C. (2008). Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38(2), 259–269. doi:10.1016/j.bej.2007.07.013
- Fumi, M. D.; Parodi, G.; Parodi, E.; Silva, A. e Marchetti, R. (1995). Optimisation of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater. *Bioresource Technology*, 52(1), 45–51. Consultado em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096085249400001H>
- Gaffney, J. (2007). Change Is in the Air: Carbon Neutral Wine. *Wine Spectator*. Consultado 5 de Junho de 2014, em: [http://www.winespectator.com/webfeature/show/id/Change-Is-in-the-Air-Carbon-Neutral-Wine\\_3584](http://www.winespectator.com/webfeature/show/id/Change-Is-in-the-Air-Carbon-Neutral-Wine_3584)
- Genovesi, A.; Harmand, J. e Steyer, J.-P. (2000). Integrated Fault Detection and Isolation: Application to a Winery's Wastewater Treatment Plant. *Applied Intelligence*, 13(1), 59–76. doi:10.1023/A:1008379329794
- GM, (Grove Mill). (2014). Grove Mill. Consultado 5 de Junho de 2014, em: <http://www.grovemill.co.nz/>
- Gomes, A. P. (2001). Fundamentos da compostagem de resíduos sólidos. Universidade de Aveiro. Consultado em: <http://ria.ua.pt/handle/10773/4216>
- Günder, B. (2001). The membrane-coupled activated sludge process in municipal wastewater treatment. Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster.
- Hawkes, S. J. (1994). Teaching the Truth about pH. *Journal of Chemical Education*, 71(9), 747. doi:10.1021/ed071p747
- Henze, M. e Harremoës, P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review. *Wat. Sci. Technol*, 15, 1–101.
- Hoekstra, A. Y. e Chapagain, A. K. (2007). Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resources Management*, 21(1), 35–48. doi:10.1007/s11269-006-9039-x
- INAG, (Instituto da Água). (2002). Plano Nacional da Água. Consultado em: [http://portaldaagua.inag.pt/PT/InfoTecnica/PGA/PNPlaneamento/PNA/Documents/pdf\\_pna\\_v1/v1\\_c2\\_t02.pdf](http://portaldaagua.inag.pt/PT/InfoTecnica/PGA/PNPlaneamento/PNA/Documents/pdf_pna_v1/v1_c2_t02.pdf)
- Infopédia. (2014). Carta Europeia da Água. Porto: Porto Editora. Consultado 7 de Julho de 2014, em: [http://www.infopedia.pt/\\$carta-europeia-da-agua](http://www.infopedia.pt/$carta-europeia-da-agua)
- IPCC, (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2007). *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Consultado em: [http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/publications\\_ipcc\\_fourth\\_assessment\\_report\\_wg2](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg2)

- \_report\_impacts\_adaptation\_and\_vulnerability.htm
- ITAB, (Institut Technique de l'Agriculture Biologique). (2004). Journées Techniques Nationales Viticulture Biologique. Avignon.
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2012a). A Vinha e o Vinho em Portugal. Consultado em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/91.html>
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2012b). Situação mundial da vitivinicultura. Fatos e Números, 6.
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2012c). Vinho Biológico. Consultado 8 de Maio de 2014, em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/4350.html>
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2013a). Evolução da Produção Nacional de Vinho por Região Vitivinícola. Consultado em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/36>
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2013b). O sector vitivinícola de Portugal em números.
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2014a). Douro / Porto. Consultado 18 de Junho de 2014, em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/77>
- IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2014b). Produtor português lança vinho com pegada de carbono reduzida. Consultado 5 de Junho de 2014, em: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/6762.html>
- JB-UTAD, (Jardim Botânico da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro). (2014). *Sparganium erectum*. Consultado 1 de Julho de 2014, em: [http://jb.utad.pt/especie/sparganium\\_erectum](http://jb.utad.pt/especie/sparganium_erectum)
- Jourjon, F.; Racault, Y. e Rochard, J. (2001). Effluents vinicoles : gestion et traitements. Consultado em: <http://cemadoc.cemagref.fr/cemoa/PUB00009211>
- Kishida, N.; Kim, J.-H.; Chen, M.; Sasaki, H. e Sudo, R. (2003). Effectiveness of oxidation-reduction potential and pH as monitoring and control parameters for nitrogen removal in swine wastewater treatment by sequencing batch reactors. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 96(3), 285–290. doi:10.1016/S1389-1723(03)80195-0
- Lawrence, A. W. (1971). *Anaerobic Biological Treatment Processes* (vol. 105; editado por F. G. Pohland). WASHINGTON, D. C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. doi:10.1021/ba-1971-0105
- Lazarova, V. e Manem, J. (1994). Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control. Consultado em: <http://www.iwaponline.com/wst/02910/wst029100319.htm>
- MADRP, (Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas). (2002). Utilização agrícola de lamas de ETAR. Consultado 11 de Julho de 2014, em: [http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/fichas\\_draedm/ficha\\_tecnica\\_103\\_2002.pdf](http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/fichas_draedm/ficha_tecnica_103_2002.pdf)
- MADRP, (Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas) e IVV, (Instituto da Vinha e do Vinho). (2011). Vinhos e Aguardentes de Portugal - Anuário 2010/11. PUBLICAÇÃO ANUAL SOBRE O SECTOR VITIVINÍCOLA EM PORTUGAL.
- Mahvi, A. H. (2008). SEQUENCING BATCH REACTOR: A PROMISING TECHNOLOGY IN WASTEWATER TREATMENT. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*.
- MAOTDR, (Ministério do Ambiente do ordenamento do território e do desenvolvimento Regional). (2007). Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais. Consultado em: <http://www.maotdr.gov.pt/Admin/Files/Documents/ENEAPAI.pdf>

- McCarty, P. L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public Works*, 95, 91–94.
- Melamane, X. L.; Strong, P. J. e Burgess, J. E. (2007). Treatment of Wine Distillery Wastewater: A Review with Emphasis on Anaerobic Membrane Reactors. *South Africa Journal Enologic Viticulture*.
- Metcalf e Eddy. (2003). *Wastewater engineering: treatment disposal reuse* (2, ilustra; editado por G. Tchobanoglous). Tata McGraw-Hill, Boston: McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering.
- MNN, M. N. N. (2014). 7 carbon-neutral wineries around the world. Consultado 5 de Junho de 2014, em: <http://www.mnn.com/food/beverages/photos/7-carbon-neutral-wineries-around-the-world/grove-mill-winery-new-zealand>
- Moletta, R. (2005). Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 51(1), 137–144. Consultado em: <http://www.environmental-expert.com/Files/5302/articles/9842/Wineryanddistillerywastewatertreatmentbyanaerobic.pdf>
- Morais, M. e Oliveira, J. (1994). Reduction of pollution from wine distilleries by the A-B process. *Actes du congrès international sur le traitement des effluents vinicoles*.
- Mulidzi, A. R. R. (2007). Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science & Technology*, 56(2), 103. doi:10.2166/wst.2007.478
- Muller, D.; Rochard, J. e Bartra, E. (1999). *Gestion des effluents vinicoles*.
- Natal-da-Luz, T.; Torres, A.; Vasconcelos, C.; Costa, M. A.; Fernandes, A.; Tavares, L.; ... Sousa, J. P. (2006). Valorização agrícola de lamas de ETAR de tratamento de efluentes têxteis: avaliação do impacto ecotóxico. MADRP, (Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas). Consultado 11 de Julho de 2014, em: [http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/laboratorio/comunicação\\_Silubesa\(72\)2006.pdf](http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/laboratorio/comunicação_Silubesa(72)2006.pdf)
- Naturlink. (2014). *Curiosidades da Água*. Consultado 4 de Junho de 2014, em: <http://naturlink.sapo.pt/Lazer/Curiosidades/content/Curiosidades-da-agua?bl=1>
- NZWine, (New Zealand Wine). (2014). Grove Mill Winery. Consultado 5 de Junho de 2014, em: <http://www.nzwine.com/winery/grove-mill-winery/>
- O’Flaherty, V.; Collins, G. e Mahony, T. (2006). The Microbiology and Biochemistry of Anaerobic Bioreactors with Relevance to Domestic Sewage Treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(1), 39–55. doi:10.1007/s11157-005-5478-8
- Ødegaard, H.; Rusten, B. e Westrum, T. (1994). A new moving bed biofilm reactor - applications and results. *Water Science and Technology*, 29(10/11), 157–165. Consultado em: <http://www.iwaponline.com/wst/02910/wst029100157.htm>
- OIV, (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin). (2013). *Statistical report on world vitiviniculture 2013*.
- OIV, (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin). (2014). *State of the Vitiviniculture World Market*.
- Oliveira, A. M. V. (2013). Avaliação da biodegradabilidade aeróbia de efluentes vinícolas da região dos vinhos verdes. Consultado em: <http://repositorio.utad.pt/handle/10348/2498>
- ONU, O. das N. U. (2014). ONU: Água, saneamento e energia são os principais desafios globais

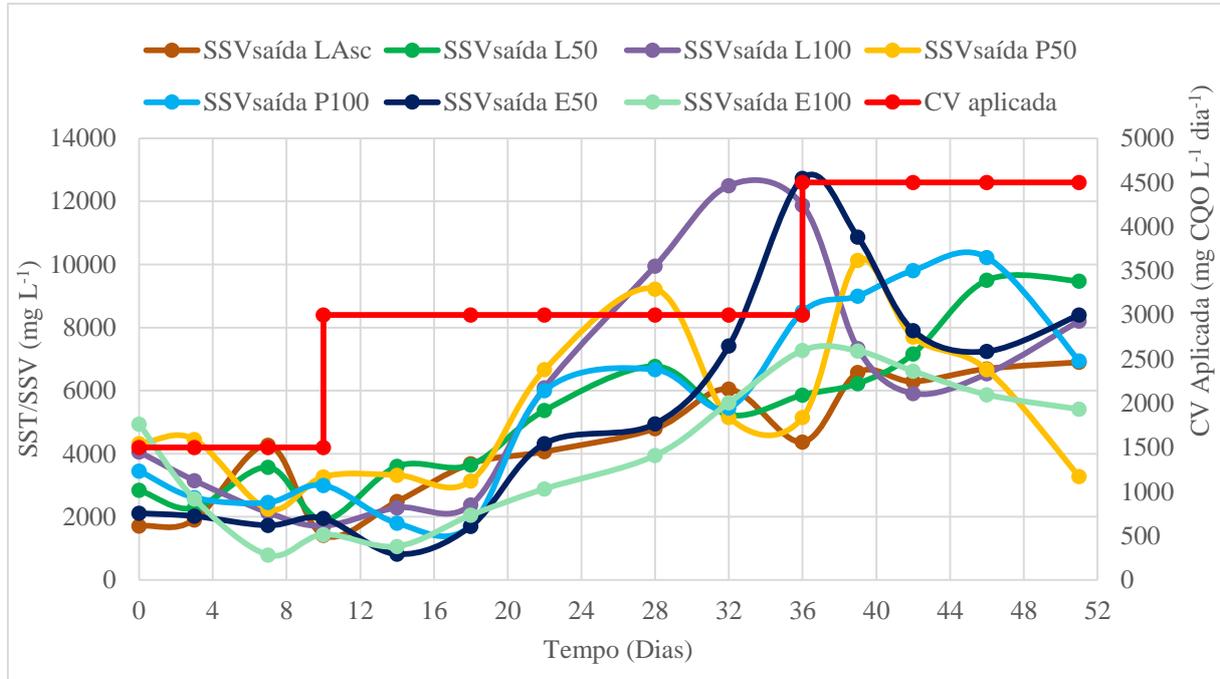
- do desenvolvimento. Consultado 4 de Junho de 2014, em: <http://www.onu.org.br/onu-agua-saneamento-e-energia-sao-os-principais-desafios-globais-do-desenvolvimento/>
- Palma, A. T.; Silva, M. G.; Muñoz, C. A.; Cartes, C. e Jaksic, F. M. (2008). Effect of prolonged exposition to pulp mill effluents on the invasive aquatic plant *Egeria densa* and other primary producers: a mesocosm approach. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 27(2), 387–96. doi:10.1897/07-194R2.1
- Pastorelli, G.; Andreottola, G.; Canziani, R.; Fraja, F. E.; Pascalis, F.; Gurrieri, G. e Rozzi, A. (1997). Pilot-plant experiments with moving-bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, 36(1), 43–50. doi:10.1016/S0273-1223(97)00321-1
- Pesqueux, Y. (2009). De la référence à la tradition au regard de l'innovation. Consultado em: <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00509702>
- Petruccioli, M.; Cardoso Duarte, J.; Eusebio, A. e Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*, 37(8), 821–829. doi:10.1016/S0032-9592(01)00280-1
- Petruccioli, M.; Duarte, J. e Federici, F. (2000). High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90(4), 381–386. doi:10.1016/S1389-1723(01)80005-0
- Picot, B. e Cabanis, J. C. (1998). Caractérisation des effluents vinicoles : évolution des charges polluantes de deux caves vinicoles du sud de la France sur deux cycles annuels. Consultado em: <http://cemadoc.cemagref.fr/cemoa/PUB00004600>
- Pirra, A. J. D. (2005). Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do douro. Dissertação para Obtenção do Grau de Doutor. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Pirra, A. J. D. (2007). Boas práticas ambientais na adega. *Série Didáctica. Ciências Aplicadas*, 318.
- Pirra, A. J. D. (2008). Zonas Húmidas Artificiais ou Fitoetares. *Série Didáctica. Ciências Aplicadas*, 353.
- Pirra, A. J. D. (2009). Distribuição de lamas e efluentes vinícolas no solo: uma alternativa eco-eficiente para o seu tratamento. *Revista de Ciências Agrárias*, 32(2), 67–84. Consultado em: [http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0871-018X2009000200008&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2009000200008&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)
- Quercus. (2014). Porquê agricultura sustentável? Consultado 23 de Maio de 2014, em: <http://www.quercus.pt/areas-de-trabalho/agricultura-sustentavel>
- Rajeshwari, K. .; Balakrishnan, M.; Kansal, A.; Lata, K. e Kishore, V. V. . (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 135–156. doi:10.1016/S1364-0321(99)00014-3
- Rebello, J. e Caldas, J. (2013). The Douro wine region: a cluster approach. *Journal of Wine Research*, 24(1), 19–37. doi:10.1080/09571264.2012.717220
- Rebello, J.; Caldas, J. e Matulich, S. C. (2010). Performance of Traditional Cooperatives: the Portuguese Douro Wine Cooperatives. *Economía Agraria y Recursos Naturales*, 10(2), 143–158.
- Rebello, J. e Muhr, D. (2012). Innovation in wine SMEs: the Douro Boys informal network. *Studies in Agricultural Economics*, 114, 111–117. Consultado em: <http://dx.doi.org/10.7896/j.1118>
- Reddy, K. R.; Sacco, P. D.; Graetz, D. A.; Campbell, K. L. e Sinclair, L. R. (1982). Water treatment

- by aquatic ecosystem: Nutrient removal by reservoirs and flooded fields. *Environmental Management*, 6(3), 261–271. doi:10.1007/BF01866889
- Reeb, G. e Werckmann, M. (2005). First performance data on the use of two pilot-constructed wetlands for highly loaded non-domestic sewage. *Natural and Constructed Wetlands: Nutrients, Metals and Management*, 43–51.
- Relvão, A. (1999). *Sistemas de Tratamento de Efluentes em Aglomerados Urbanos por Leitões de Macrófitas Emergentes*. Comissão de Coordenação da Região Centro, Coimbra.
- Rochard, J.; Desautels, F.; Pluchart, D. e Viaud, M.-N. (1998). *Définition et traitement de la pollution d'origine viticole*. Centre technique interprofessionnel de la vigne eu du vin: station régionale champagne.
- Rodrigues, A. C.; Moreira, P.; Oliveira, J. A.; Oliveira, J. M.; Melo, L. e Brito, A. G. (2004). *Tratamento de Efluentes Líquidos na Indústria Alimentar: o caso dos sectores Vinícola e Cervejeiro*. 2º Seminário de Engenharia Ambiental e dos Recursos Naturais: novos desafios para o século XXI.
- Rodrigues, A. C.; Oliveira, J. M.; Oliveira, J. A.; Peixoto, J.; Nogueira, R. e Brito, A. G. (2006). *Tratamento de efluentes vitivinícolas: uma caso de estudo na região dos vinhos verdes*. Indústria e ambiente.
- Rodrigues, F.; Catarino, J.; Maia, A.; Mendonça, E.; Picado, A. e Trancoso, M. (2004). *Macrófitas no Tratamento de Águas Residuais Urbanas*.
- Sampaio, E. V. de S. B.; Oliveira, N. M. B. de e Nascimento, P. R. F. do. (2007). Eficiência da adubação orgânica com esterco bovino e com *Egeria densa*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(5), 995–1002. doi:10.1590/S0100-06832007000500016
- Santos, D. e Brito, C. (2001). *Tratamento de efluentes por processos naturais*. Consultado em: <http://hdl.handle.net/10400.1/45>
- Sentürk, E.; Ince, M. e Onkal Engin, G. (2010). Kinetic evaluation and performance of a mesophilic anaerobic contact reactor treating medium-strength food-processing wastewater. *Bioresource technology*, 101(11), 3970–7. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.034
- Silva, C. A. e Andreoli, C. V. (2010). Compostagem como alternativa a disposição final dos resíduos sólidos gerados na CEASA Curitiba/PR. *Revista Engenharia Ambiental*, 7(2), 027–040.
- Stefani, G. De; Tocchetto, D.; Salvato, M. e Borin, M. (2011). Performance of a floating treatment wetland for in-stream water amelioration in NE Italy. *Hydrobiologia*, 674(1), 157–167. doi:10.1007/s10750-011-0730-4
- Suresh, S.; Tripathi, R. K. e Rana, M. N. G. (2011). Review on treatment of industrial wastewater using Sequential Batch Reactor. *International Journal of Science Technology & Management*, 2(1), 64 – 84. Consultado em: [http://www.researchgate.net/publication/228325744\\_REVIEW\\_ON\\_TREATMENT\\_OF\\_IN\\_DUSTRIALWASTEWATER\\_USING\\_SEQUENTIAL\\_BATCH\\_REACTOR](http://www.researchgate.net/publication/228325744_REVIEW_ON_TREATMENT_OF_IN_DUSTRIALWASTEWATER_USING_SEQUENTIAL_BATCH_REACTOR)
- SUSTAVINO. (2009). *About Sustavino*. Consultado 19 de Maio de 2014, em: <http://www.sustavino.eu/about-sustavino>
- Tchobanoglous, G. (2003). *Preliminary Treatment in Constructed Wetlands*. 1st International Seminar on The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands.

- Veseth, M. (2008). Turning Water into Wine. *The Wine Economist*. Consultado 23 de Julho de 2014, em: <http://wineeconomist.com/2008/11/27/turning-water-into-wine/>
- Vlyssides, A. G.; Barampouti, E. M. e Mai, S. (2005). Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries. *Chemical Engineering Science*.
- Vymazal, J. (2003). Removal Mechanisms in Constructed Wetlands. 1st International Seminar on The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands. WEF, (Water Environment Federation); ASCE, (American Society of Civil Engineers) e EWRI, (Environmental and Water Resource Institute). (2005). Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants (Manual of ). McGraw-Hill, New York.
- Wolff, D. B.; Ochoa, J. C.; Paul, E. e Costa, R. H. R. da. (2005). Nitrification in hybrid reactor with a recycled plastic support material. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(spe), 243–248. doi:10.1590/S1516-89132005000400030
- WWC, W. W. C. (2000). *World Water Vision*. World Water Vision. Earthscan Publications Ltd. Consultado em: [http://www.worldwatercouncil.org/fileadmin/world\\_water\\_council/documents\\_old/Library/WWVision/Chapter2.pdf](http://www.worldwatercouncil.org/fileadmin/world_water_council/documents_old/Library/WWVision/Chapter2.pdf)
- Xará, S. e Lopes, D. (2007). Gestão de resíduos: compostagem. Consultado em: <http://repositorio.ucp.pt/handle/10400.14/6223>
- Yu, H.-Q.; Zhao, Q.-B. e Tang, Y. (2006). Anaerobic treatment of winery wastewater using laboratory-scale multi- and single-fed filters at ambient temperatures. *Process Biochemistry*, 41(12), 2477–2481. doi:10.1016/j.procbio.2006.06.011
- Zimmels, Y.; Kirzhner, F. e Schreiber, J. (2008). Removal of High Organic Loads from Winery Wastewater by Aquatic Plants. *Water Environment Research*, 80(9), 806–822. doi:10.2175/106143008X296460

## 12. ANEXOS

Anexo A – Evolução dos SSV em função da CV aplicada ao longo do tempo no tratamento biológico semi-contínuo utilizando lamas ativadas <sup>20</sup>



Anexo B - Tempo de retenção hidráulica (TRH) nos processos contínuo e semi-contínuo, no tratamento biológico utilizando lamas ativadas

<i>Processo Contínuo</i>			<i>Processo Semi-Contínuo</i>			
Caudal (L dia <sup>-1</sup> )	V reator (L)	TRH (Dias)	CV	VOLUME adicionado (L dia <sup>-1</sup> )	V reator (L)	TRH (Dias)
4	10	2,5	1500	0,09	4	43,67
			3000	0,18	4	21,83
			4500	0,27	4	14,56

<sup>20</sup> Nota: LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controle (sem enchimento); L50=50% enchimento Leca®; L100=100% enchimento Leca®; P50=50% enchimento PEAD; P100=100% enchimento; E50=50% enchimento PS; E100=100% enchimento PS).

Anexo C - Evolução da média de remoção de CQO (%) nas diferentes CV aplicadas no tratamento biológico utilizando lamas ativadas <sup>21</sup>

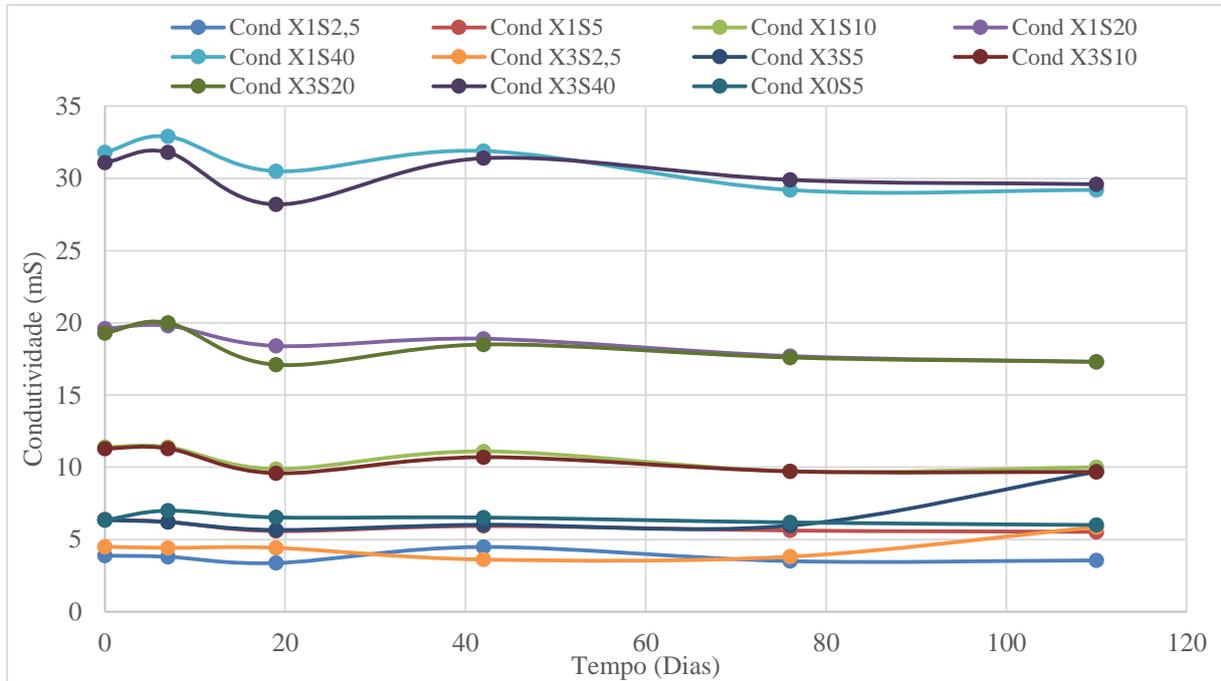
	<i>CV aplicada (mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>)</i>			
	<b>1500</b>	<b>3000</b>	<b>4500</b>	<b>Média</b>
<b>LAc</b>	76%	53%	43%	57%
<b>LAsc</b>	84%	40%	21%	48%
<b>L50%</b>	79%	35%	19%	44%
<b>L100%</b>	90%	53%	22%	55%
<b>P50%</b>	90%	63%	22%	58%
<b>P100%</b>	90%	72%	29%	64%
<b>E50%</b>	89%	42%	19%	50%
<b>E100%</b>	87%	43%	21%	51%

Anexo D - Evolução da remoção de CQO (%) diária dos reatores no tratamento biológico utilizando lamas ativadas <sup>21</sup>

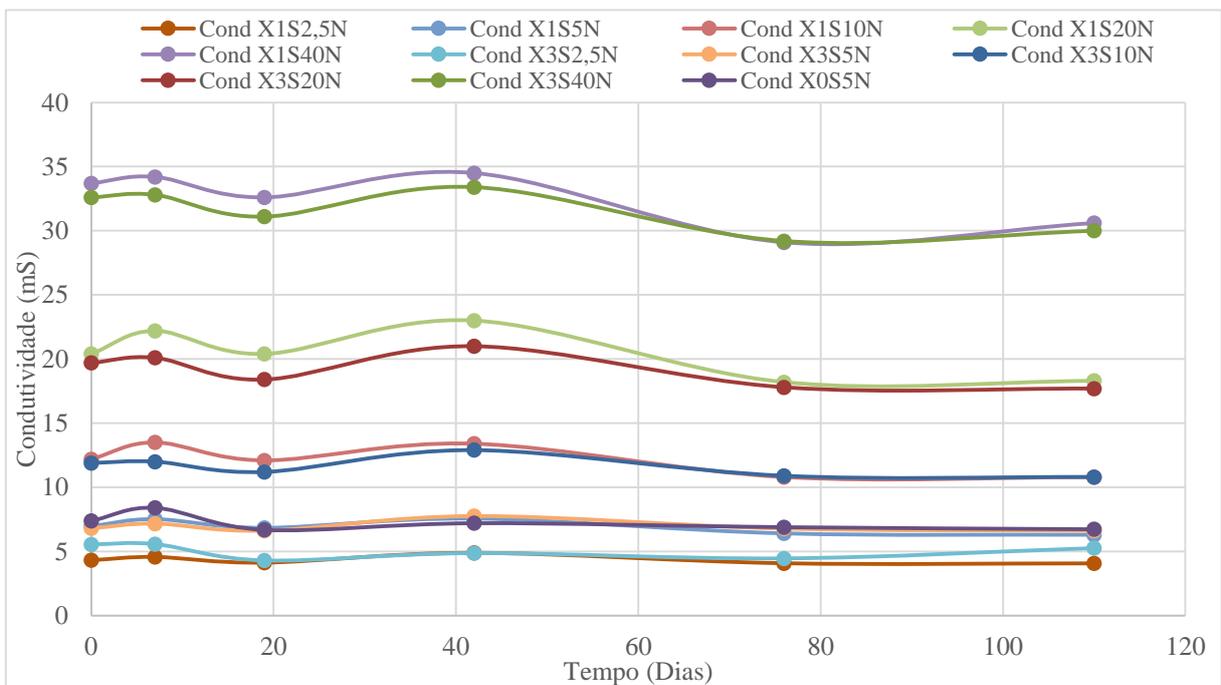
<b>Dia</b>	<b>CV Aplicada (mg CQO L<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	<b>Reatores</b>							
		<b>LAc</b>	<b>LAsc</b>	<b>L50%</b>	<b>L100%</b>	<b>P50%</b>	<b>P100%</b>	<b>E50%</b>	<b>E100%</b>
<b>0</b>	<b>1500</b>	74%	78%	78%	85%	84%	86%	84%	80%
<b>3</b>	<b>1500</b>	71%	80%	80%	86%	84%	84%	85%	81%
<b>7</b>	<b>1500</b>	93%	61%	61%	97%	97%	95%	95%	91%
<b>10</b>	<b>1500</b>	65%	96%	96%	93%	94%	94%	93%	98%
<b>14</b>	<b>3000</b>	91%	95%	95%	98%	98%	95%	96%	98%
<b>18</b>	<b>3000</b>	87%	87%	87%	94%	87%	95%	94%	93%
<b>22</b>	<b>3000</b>	48%	7%	7%	10%	57%	36%	0%	16%
<b>28</b>	<b>3000</b>	19%	5%	5%	14%	20%	56%	24%	9%
<b>32</b>	<b>3000</b>	38%	5%	5%	58%	63%	74%	20%	20%
<b>36</b>	<b>3000</b>	36%	8%	8%	41%	56%	76%	19%	20%
<b>39</b>	<b>4500</b>	60%	25%	25%	25%	25%	26%	20%	26%
<b>42</b>	<b>4500</b>	44%	20%	20%	21%	21%	38%	21%	20%
<b>46</b>	<b>4500</b>	40%	9%	9%	21%	24%	35%	20%	23%
<b>51</b>	<b>4500</b>	28%	20%	20%	19%	18%	17%	16%	17%

<sup>21</sup> **Nota:** LAc=Reator contínuo; Reatores semi-contínuos = (LAsc=controle (sem enchimento); L50%=50% enchimento Leca@; L100%=100% enchimento Leca@; P50%=50% enchimento PEAD; P100%=100% enchimento; E50%=50% enchimento PS; E100%=100% enchimento PS).

Anexo E - Evolução da Condutividade ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio sem adição de nutrientes <sup>22</sup>

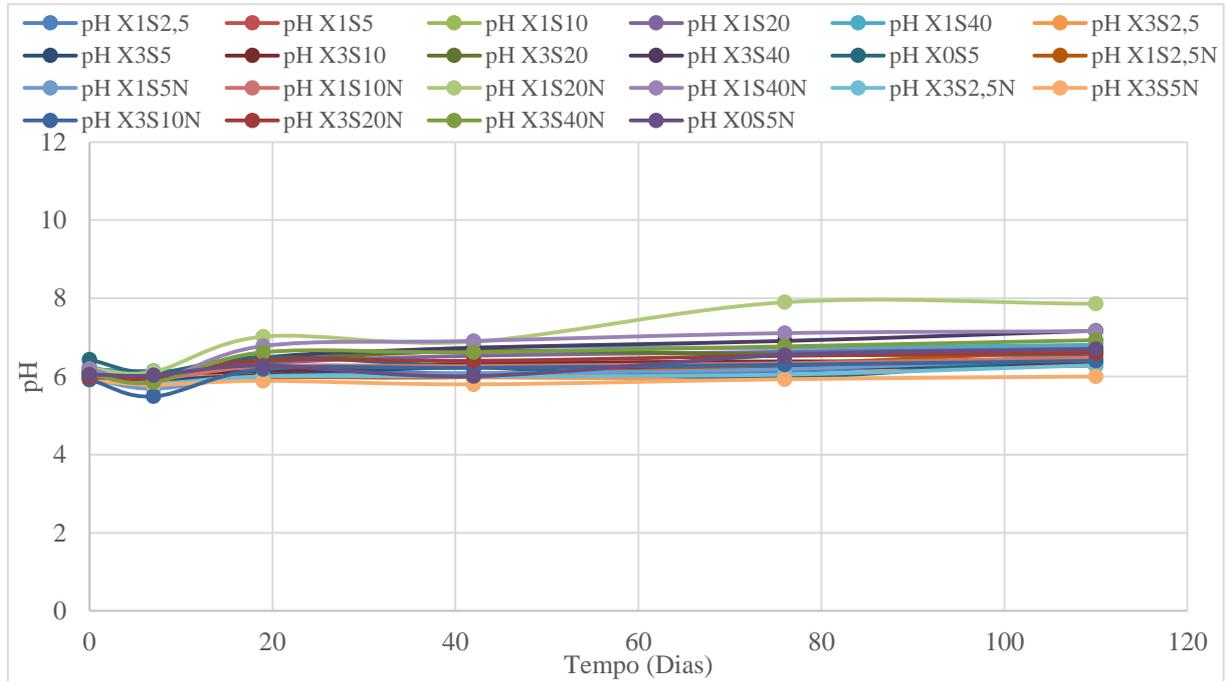


Anexo G - Evolução da Condutividade ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio com adição de nutrientes <sup>22</sup>

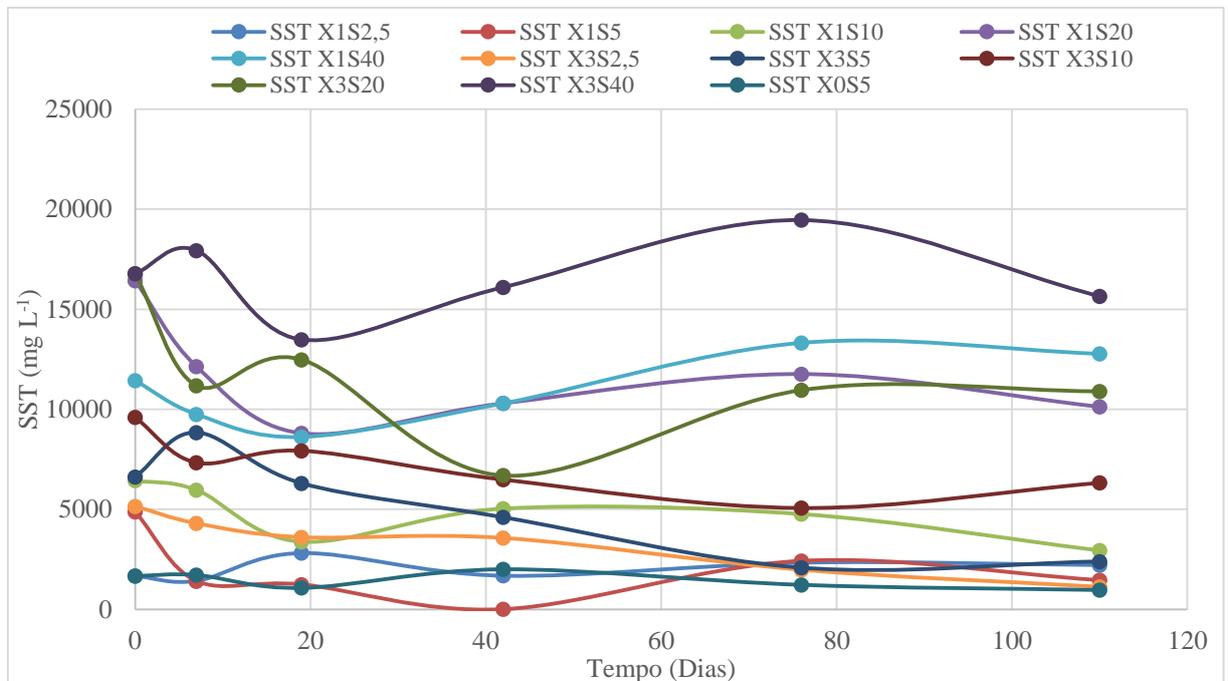


<sup>22</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

Anexo I - Evolução do pH ao longo do tempo, nos ensaios biológicos anaeróbios <sup>23</sup>

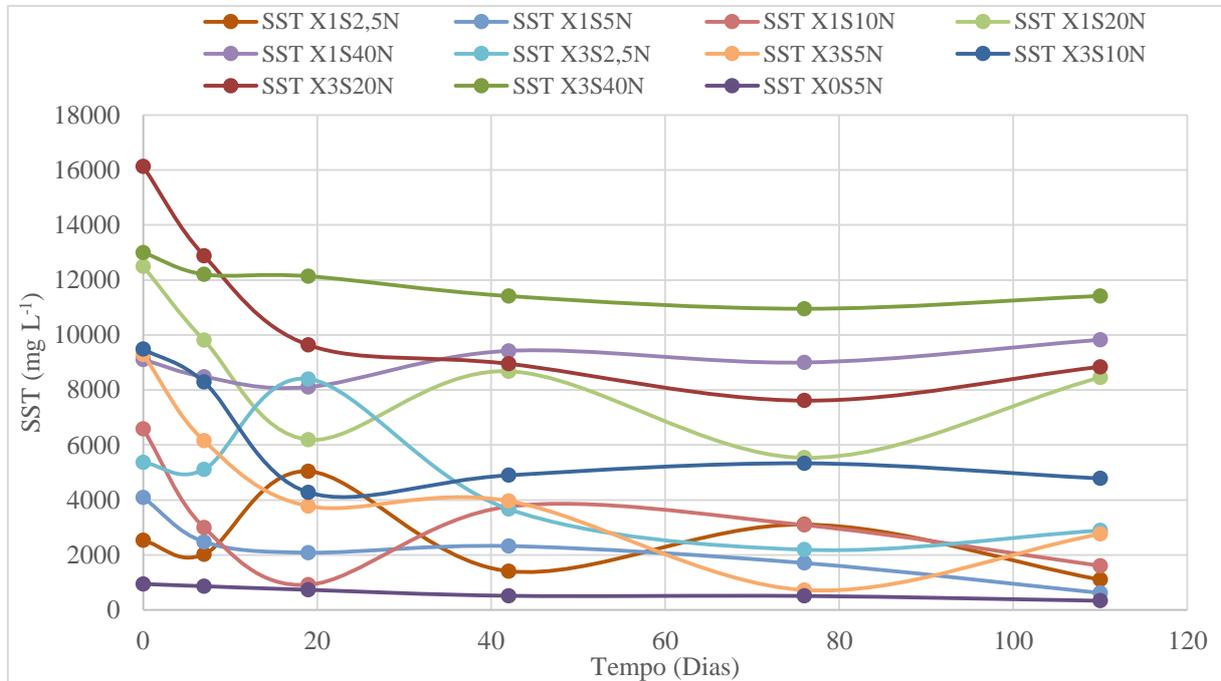


Anexo K - Evolução dos SST ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio sem adição de nutrientes <sup>23</sup>

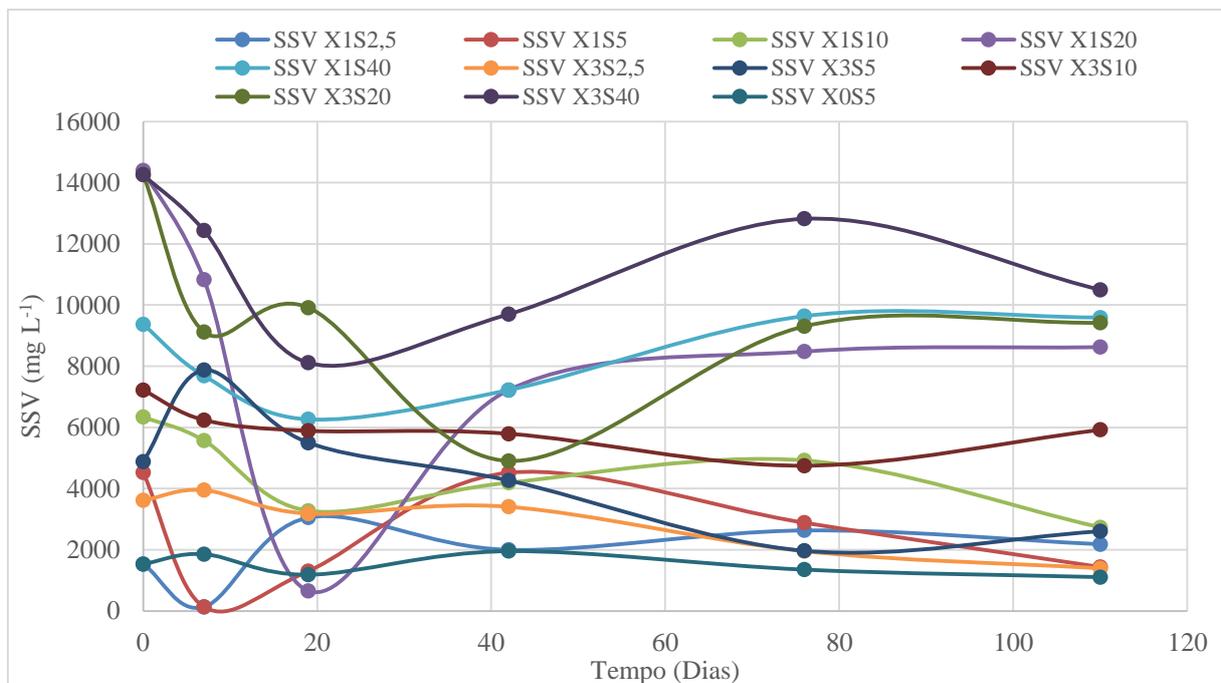


<sup>23</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

Anexo M - Evolução dos SST ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio com adição de nutrientes <sup>24</sup>

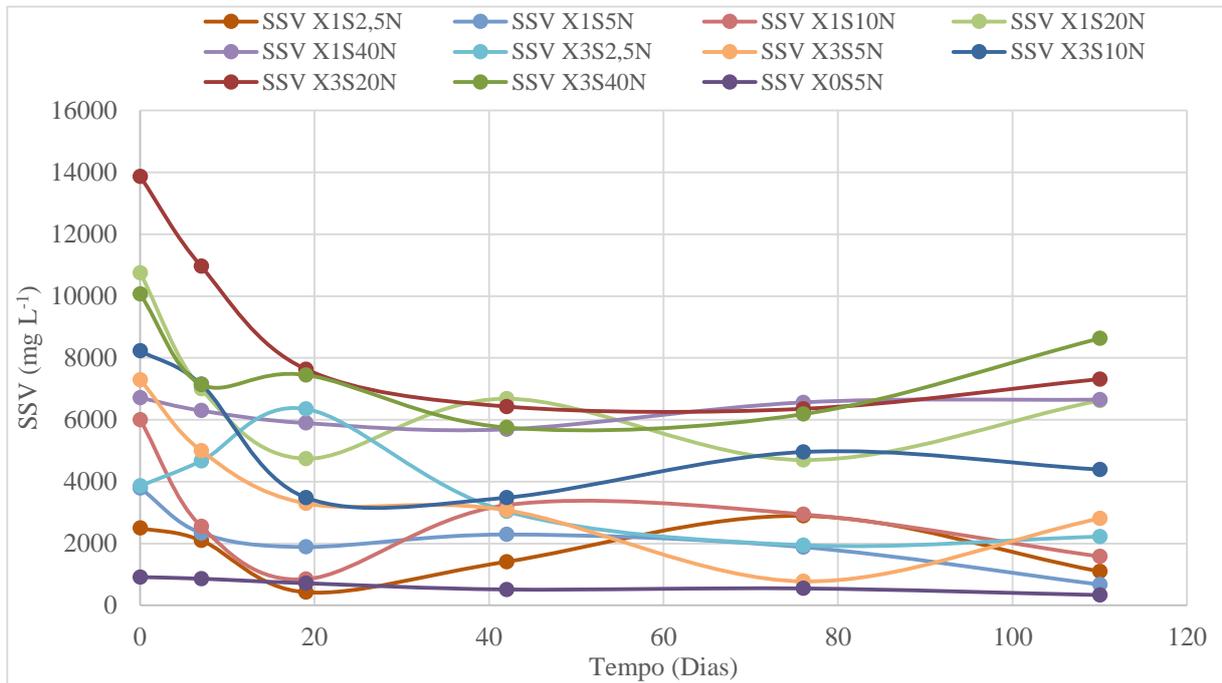


Anexo O - Evolução dos SSV ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbio sem adição de nutrientes <sup>24</sup>

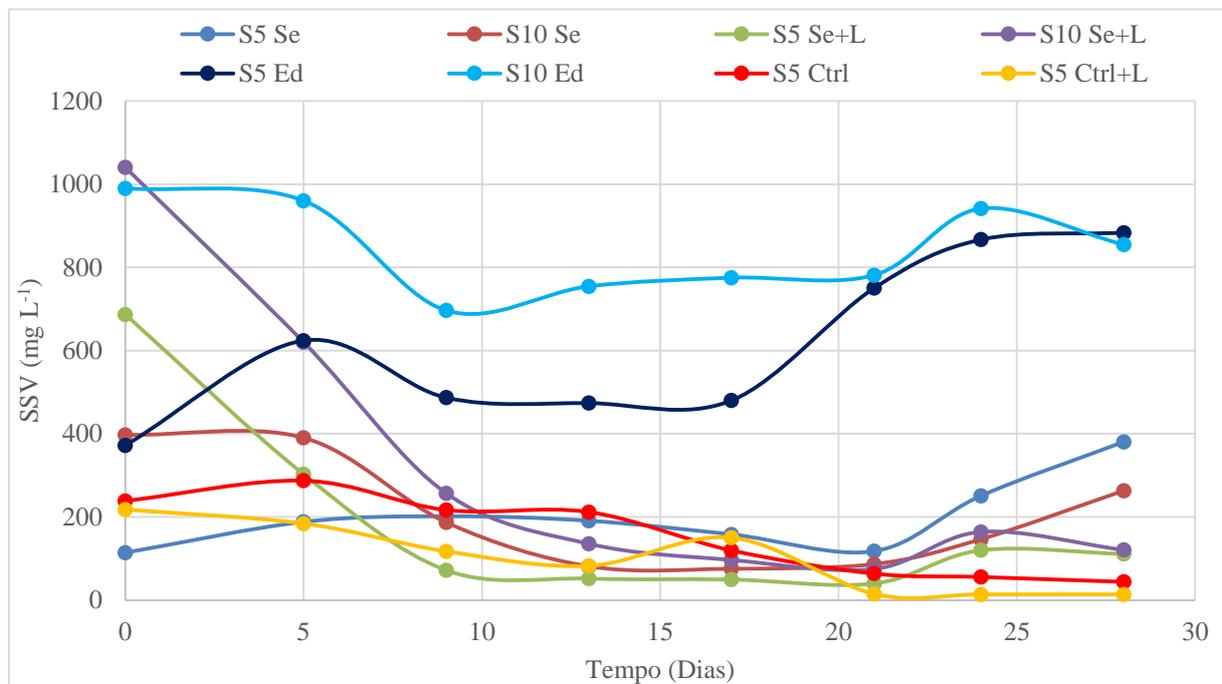


<sup>24</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

Anexo R - Evolução dos SSV ao longo do tempo, no ensaio biológico anaeróbico com adição de nutrientes <sup>25</sup>



Anexo U - Evolução dos SST ao longo do tempo, no tratamento por ZHA <sup>26</sup>



<sup>25</sup> Nota: X= [Biomassa] (g L<sup>-1</sup>), S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>); N=adição de nutrientes.

<sup>26</sup> Nota: S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), SE=*Sparganium e.*, ED=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca

Anexo W - Evolução do CQO removido (%) no tempo, no tratamento por ZHA <sup>27</sup>

<b>S</b> <b>DIA</b>	<b>S5 Se</b>	<b>S10 Se</b>	<b>S5 Se+L</b>	<b>S10 Se+L</b>	<b>S5 Ed</b>	<b>S10 Ed</b>	<b>S5 CTRL</b>	<b>S5 CTRL+L</b>
<b>0</b>	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>5</b>	69%	27%	73%	26%	4%	16%	52%	50%
<b>9</b>	78%	35%	86%	34%	4%	27%	71%	70%
<b>13</b>	95%	67%	88%	49%	1%	23%	74%	70%
<b>17</b>	89%	73%	91%	62%	0%	17%	80%	77%
<b>21</b>	92%	73%	92%	71%	13%	27%	83%	85%
<b>24</b>	92%	74%	92%	74%	9%	22%	83%	85%
<b>28</b>	90%	72%	92%	79%	0%	40%	84%	86%

<sup>27</sup> **Nota:** S= [Substrato] (g L<sup>-1</sup>), Se=*Sparganium e.*, Ed=*Egeria d.*; Controle= Ctrl; +L=adição de Leca