

Tratamento de Efluentes Vinícolas da Região dos Vinhos Verdes

António Pirra⁽¹⁾ e António Oliveira⁽²⁾

⁽¹⁾ Centro de Química - Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, UTAD, 5000-801 Vila Real, Portugal. +351259350755, apirra@utad.pt

⁽²⁾ Direção Regional de Agricultura e Pescas do Norte. Delegação Basto-Douro. Parque Florestal 4600-206, Amarante, Portugal. vianaoliveira@drapn.mamaot.pt

1. Introdução

Um curso de água é considerado poluído ou contaminado quando a composição, o estado ou a qualidade da água são alteradas por ação antrópica. Os resíduos do sistema agroalimentar são poluentes e originam a destruição da fauna e da flora.

Os efluentes de uma adega são classificados como efluentes industriais: todos os efluentes provenientes de qualquer atividade que não possam ser classificados como efluentes residuais domésticos ou de escoamento superficial, são classificados como efluentes residuais industriais. Estes são cerca de 10 a 100 vezes mais poluentes do que os efluentes residuais domésticos [1]. A produção de vinho na região do Minho gera, anualmente, cerca de 250 milhões de litros de efluentes.

O tratamento de efluentes vinícolas da região dos Vinhos Verdes que utiliza processos biológicos aeróbios (sistema de lamas ativadas), permite reduzir a respetiva carga poluente em termos de Carência Química de Oxigénio (CQO), Sólidos Suspensos Totais (SST) e níveis de pH a valores muito próximos dos limites legais estabelecidos por lei para a descarga de efluentes na rede de coletores.

Neste trabalho pretendemos determinar a Carga Volúmica (CV) poluente mais adequada ao tratamento de Lamas Ativadas (LA) e verificar ainda a influência que a correção do pH e das concentrações em macronutrientes no efluente bruto têm na melhoria do processo de tratamento.

Primeiro utilizamos uma amostra de efluente não corrigido, e após a sua caracterização testamos o efluente corrigido, variando os níveis de pH, azoto e fósforo com o objetivo de estudar a influência destes parâmetros na efetividade do processo de tratamento.

Concluímos que o sistema de tratamento de LA é eficaz na remoção de cargas poluentes de CQO, SST e nos níveis de pH. Verificamos que os melhores resultados foram obtidos com o efluente corrigido, para valores de 3g de CQO L⁻¹ dia⁻¹, removendo até 96% da carga poluente, que gerou um efluente tratado com um nível residual de 210 mg L⁻¹ de CQO, a 170 mg L⁻¹ de SST e a um nível de pH de 6,8, adequado para a descarga na rede de coletores após o final do tratamento.

2. Experimental

A amostra (efluente bruto) utilizada nos ensaios teve origem numa adega da região dos vinhos verdes. Foi recolhida ao longo de 3 meses e conservada em câmara de frio a cerca de 2º C. Esta amostra era constituída por águas de lavagem de cubas de vinificação e armazenamento de vinhos tinto, branco e rosé da região.

Este efluente concentrado foi a base para a obtenção dos EVs utilizados nos ensaios no reator-piloto, após ter sido utilizado o método de diluição com água até ao valor desejado. O efluente em análise apresentava para a razão CQO/N/P os valores 100/4/0, sendo que a recomendada na bibliografia é de 100/5/1. Este desequilíbrio nutricional foi corrigido utilizando o adubo ternário 10:10:10. O pH foi corrigido para valores próximos de 7, com NaOH a 98 %.

As lamas que serviram de inóculo para o reator foram colhidas na ETAR da mesma adega na véspera do início dos trabalhos.

Os dados experimentais foram obtidos durante o acompanhamento do funcionamento de uma estação de tratamento por LA à escala piloto, instalada no laboratório de efluentes do Edifício de Engenharia Rural da UTAD.

Definiram-se as condições de operação do reator de LA no que respeita ao teor em biomassa, expressa em termos de SSV e em carga volúmica (CV) aplicada. Foram estabelecidas as concentração de 2 g L^{-1} de SSV no reator, bem como as CV_2 , CV_3 e CV_4 , a que correspondem, respetivamente, 2, 3 e 4 $\text{g CQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Consideraram-se 2 modalidades de tratamento: uma utilizando o efluente sem correção (SC), outra utilizando o efluente com correção (CC) do pH, N e P. Cada uma das 2 modalidades foi acompanhada ao longo do tempo através da aplicação ao reator de 3 CV crescentes: CV_2 , CV_3 e CV_4 . Cada uma das modalidades foi acompanhada durante 63 dias consecutivos.

As análises físico-químicas foram efetuadas com base em metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1995: os parâmetros SST e SSV foram determinados utilizando os métodos 2540 D e 2540 E, respetivamente; a CQO determinou-se através do método 5220 D, habitualmente designado por método colorimétrico.

O N e P do efluente foram determinados no laboratório de solos da UTAD, por espectrofotometria de absorção molecular em analisador de fluxo segmentado após digestão sulfúrica, através do método de Mills e Jones (1996). O K foi também determinado no laboratório de solos da UTAD, por espectrofotometria de emissão de chama, após digestão nítrico-perclórica, pelo método de Mills e Jones (1996). O pH foi lido semanalmente no local, através de um medidor portátil modelo WTW pH 330i.

Para a determinação dos CF totais foi utilizado o método modificado de Folin & Ciocalteu, sendo os resultados expressos em $\text{mg ácido gálico L}^{-1}$ (Curvelo-Garcia, 1988).

2.1. Delineamento experimental

Com base em resultados de ensaios de biodegradabilidade descontínua de EVs obtidos por Pirra (2005), definiram-se previamente as condições de operação do reator de LA, nomeadamente no que respeita ao estabelecimento do seu teor em biomassa, expressa em termos de SSV e em CV aplicada. Assim, foram estabelecidas como mais adequadas as concentração de 2 g L^{-1} de SSV no reator, bem como as CV_2 , CV_3 e CV_4 , a que correspondem, respetivamente, 2, 3 e 4 $\text{g CQO L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$.

Consideraram-se **2 modalidades** de tratamento: uma utilizando o efluente **sem correção (SC)**, outra utilizando o efluente **com correção (CC)** do pH, N e P. A correção foi realizada após análise do efluente, verificando-se que se justificava a correção daqueles parâmetros para se obterem melhores resultados.

Cada uma das 2 modalidades foi acompanhada ao longo do tempo através da aplicação ao reator de 3 CV crescentes: CV_2 , CV_3 e CV_4 . Cada uma das modalidades foi acompanhada durante 63 dias consecutivos (21 dias para CV_2 , 21 dias para CV_3 e 21 dias para CV_4), o que totalizou 63×2 modalidades ou seja 126 dias de tratamento.

As análises à CQOs, SST, SSV e pH nas modalidades efluente SC e CC foram realizadas semanalmente.

Com a correção do efluente pretendemos conhecer o potencial máximo de remoção de carga poluente deste sistema, minimizando a influência dos parâmetros pH, N e P quer na eficácia do processo de tratamento quer na dinâmica de crescimento das populações microbianas do reator.

2.2. Tratabilidade do efluente

O delineamento experimental seguido foi aplicado quer à modalidade efluente SC, quer à modalidade efluente CC e encontra-se identificado na Tabela I.

As diferentes CV aplicadas (2, 3 e 4) deram origem a diferentes efluentes tratados (amostras), nos quais se determinou a CQOs, SST, SSV e pH aos dias 7, 14 e 21 contados após o início do tratamento (dia zero).

Recolheram-se 9 amostras relativas à modalidade SC (3 com origem na CV_2 correspondentes aos dias 7, 14 e 21; 3 com origem na CV_3 e 3 com origem na CV_4 para os mesmos períodos) e 9 amostras relativas à modalidade CC nas mesmas condições. Cada uma destas 18 amostras foi analisada relativamente ao CQO, SST, SSV e pH, imediatamente após a respetiva colheita.

Tabela I - Delineamento do ensaio de tratabilidade nas modalidades Sem Correção (SC) e Com Correção (CC) ao pH, N e P, ao longo do tempo e para as diferentes Cargas Volúmicas (CV) aplicadas.

Modalidades	Dia de amostragem	CV aplicada (g CQO L ⁻¹ dia ⁻¹)	CQO (g L ⁻¹) da alimentação	Parâmetros analisados
SC e CC	7	2	5	CQO, SST, SSV e pH
		3	7,5	
		4	10	
SC e CC	14	2	5	CQO, SST, SSV e pH
		3	7,5	
		4	10	
SC e CC	21	2	5	CQO, SST, SSV e pH
		3	7,5	
		4	10	

3. Resultados e discussão

O efluente bruto utilizado no ensaio e que se encontra caracterizado na Tabela III, apresenta pH baixo, CQO elevado e razão CQO/N/P desequilibrada, por defeito, relativamente aos teores de N e P apesar dos valores absolutos destes macronutrientes serem elevados, quando comparados com os valores referidos na Tabela II.

Tabela II – Características gerais dos efluentes vinícolas.

	Efluente vinícola (sem borras)	Efluente vinícola “típico”	Subprodutos vinícolas (borras, terras, etc.)	Efluente de adega cooperativa do Minho (2004)
CQO (g L⁻¹)	1 a 10	10 a 15	150 a 250	1,2 a 10,3
CBO₅ (g L⁻¹)	1,5 a 6	4,5 a 15	120	---
SST (g L⁻¹)	0,5 a 1	1 a 5	50 a 70	0,38 a 5,2
pH	4,5 a 6,5	4,1 a 6 (10 a 13 em período de destarização)	3 a 4	5,7
Nt (mg L⁻¹)	5 a 15	13 a 400	---	12 a 93
P (mg L⁻¹)	0 a 3	5 a 77	---	23
K (mg L⁻¹)	---	80 a 260	320 a 540	---

Adaptado de [1]; [2]; [3]; [4]; [5]; [6] e [7].

Tabela III – Características gerais do efluente bruto utilizado.

CQOs (g L ⁻¹)	SST (g L ⁻¹)	SSV (g L ⁻¹)	pH	N (g L ⁻¹)	P (g L ⁻¹)
132	32,2	18,8	3,9	5,64	0,31

3.1. Tratabilidade do efluente

Os trabalhos experimentais realizados ao longo de 18 semanas permitiram obter resultados analíticos a partir dos quais foram construídos gráficos representativos da evolução do pH, SST, SSV do efluente tratado e CV removida, para as 2 modalidades estudadas e para as 3 cargas volúmicas aplicadas em cada uma delas.

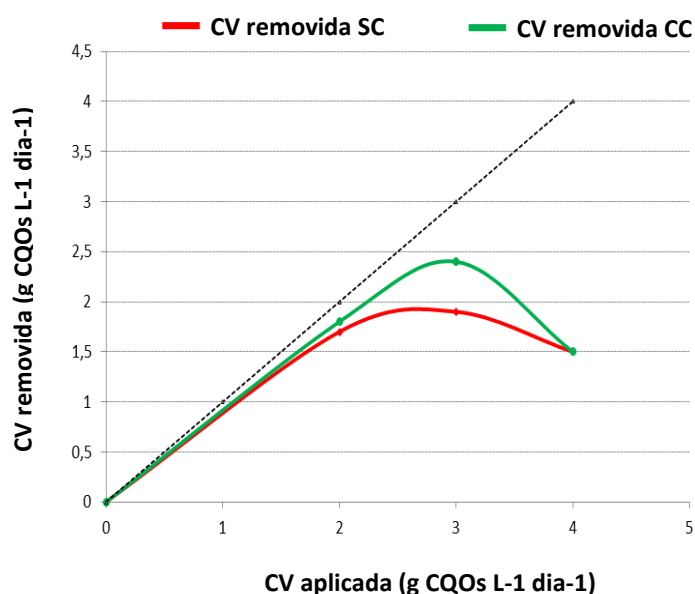


Figura 1 - Valores médios de Carga Volúmica (CV) removida em função da CV aplicada, nas modalidades Sem Correção (SC) e Com Correção (CC).

Uma análise aos valores médios da CV removida ao longo dos diversos períodos de tratamento de ambas as modalidades apresentada na Figura 1, revela a maior eficácia do sistema quando o efluente foi previamente submetido às correção ao pH, N e P, sendo esta diferença superior para a CV₂ e CV₃.

Estes resultados indiciam que a disponibilidade de N e P e o valor do pH próximo da neutralidade, permitiu ao conjunto das populações microbianas condições mais favoráveis à degradação da carga poluente, particularmente para CV entre 2 e 3.

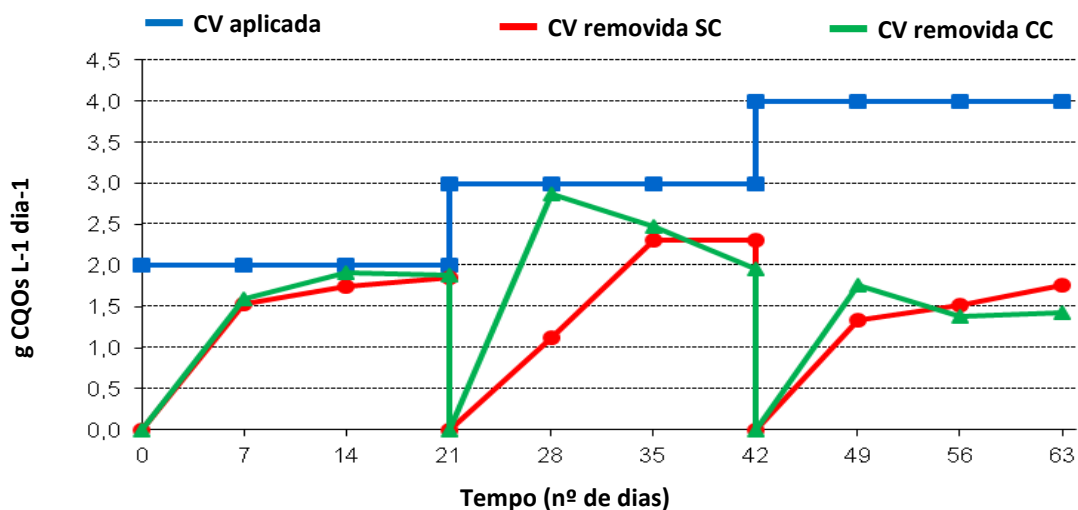


Figura 2 - CV removida em função da CV aplicada, nas modalidades SC e CC ao longo do tempo.

Da análise à Figura 2 verificamos que os valores da CV removida na modalidade CC são, no geral, sempre superiores aos da modalidade SC para as 3 CVs aplicadas, principalmente até ao 14º dia de tratamento contado a partir do início de cada CV aplicada.

Na última semana de tratamento e para todas as CV aplicadas este comportamento já não se verifica, pelo que os resultados são semelhantes com ou sem correção de nutrientes.

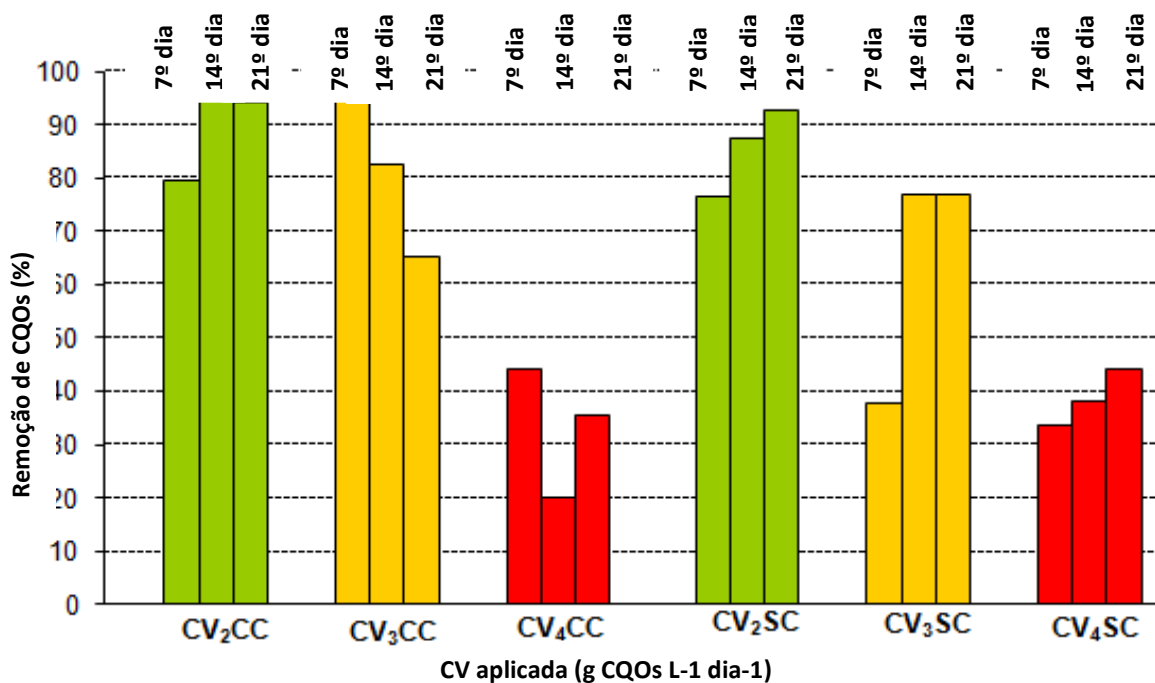


Figura 3 – Remoção de CQO (%) em função da CV aplicada, nas modalidades SC e CC ao longo do tempo.

O gráfico da Figura 3 revela que, no geral, a % de remoção de CQO inicial é superior na modalidade CC para a CV₂. Para CVs superiores verifica-se que a % de remoção decresce ao longo do tempo, indiciando o colapso do reator.

Verifica-se a este propósito que a % de remoção mais elevada atingida foi de 96%, na modalidade CC. Na modalidade SC a % mais elevada de remoção atingida foi de 93%.

Outros autores [8] obtiveram taxas de remoção de CQO superiores a 90% utilizando EVs corrigidos ao nível do pH (7,5), com um reator JLR.

Outros autores ([9]) submetem o EV a um processo de coagulação/floculação com hidróxido de cálcio seguido de um tratamento por armazenamento arejado, tendo obtido taxas de remoção de CQO da ordem dos 88%.

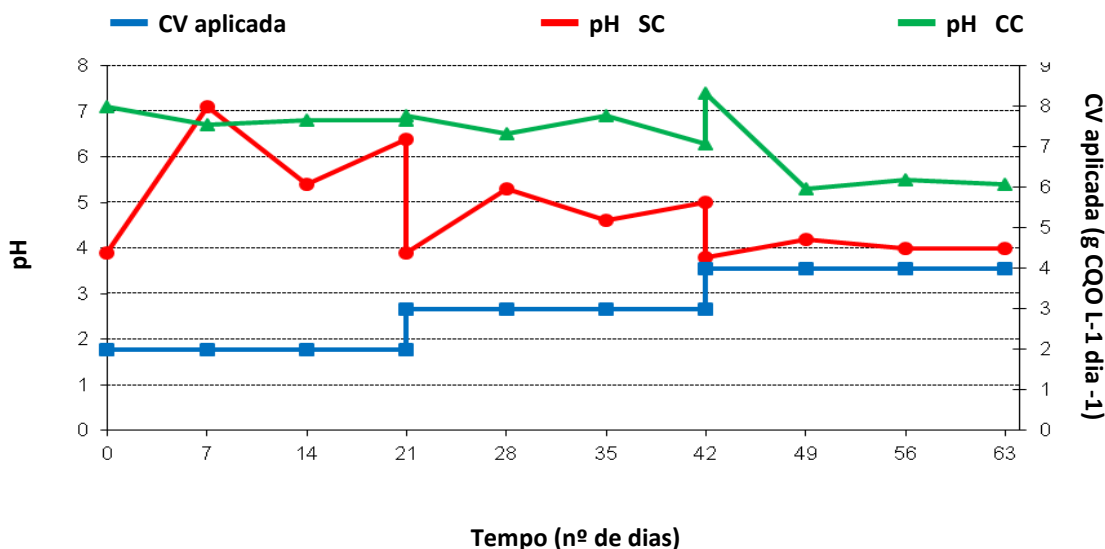


Figura 4 - Evolução do pH em função da CV aplicada, nas modalidades SC e CC ao longo do tempo.

Da observação da Figura 4 é possível constatar que, no geral, os níveis de pH se mantêm mais elevados e portanto mais próximos da neutralidade, na modalidade CC para todas as CV aplicadas.

Os valores da modalidade CC estão próximos da neutralidade até ao 42º dia de tratamento (final do período de tratamento com CV₃). Com a aplicação da CV₄ os valores do pH descem para cerca de 5,5 mantendo-se no entanto superiores aos valores da modalidade SC.

Tal parece confirmar a substituição da população microbiana maioritariamente composta por heterotróficos, para outra maioritariamente composta por leveduras, como se verá mais adiante na Figura 18 (pg. 92), atendendo à maior resistência desta última população a pHs baixos. Ribeiro *et al.*, (2009) refere mesmo que a maioria das bactérias não tem condições de sobrevivência em pHs inferiores a 4.

Mesmo sendo feita a correção ao pH do efluente bruto, a aplicação da CV₄ ao reator dá origem a um efluente tratado com pH ácido (cerca de 5,5).

Ao analisarmos o valor médio de todos os pHs registados ao longo dos 63 dias de tratamento correspondentes a todas as CVs aplicadas na modalidade CC verificamos que o valor médio do pH é de 6,5 o que justifica claramente a correção deste parâmetro no efluente bruto, tal como realizado por [10] e [11]. Os primeiros autores defendem que o valor do pH influencia muito a eficácia do tratamento na remoção da CQO (cerca de 97% a pH 5,5 e 87% a pH 3,5, com o reator a 40°C).

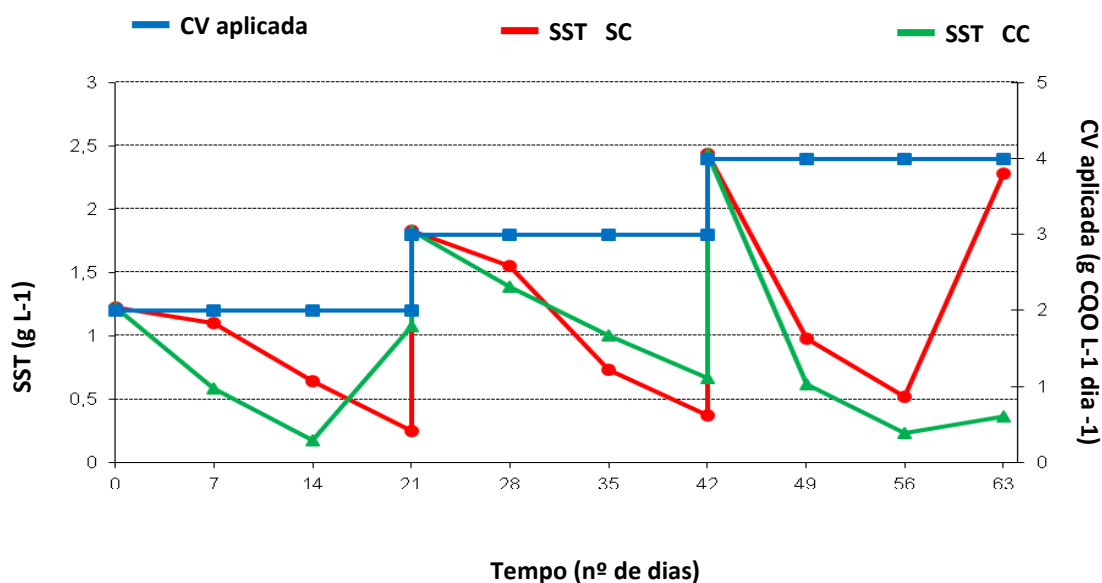


Figura 5 - Evolução dos SST em função da CV aplicada, nas modalidades SC e CC ao longo do tempo.

Por observação da Figura 5 verifica-se que, no geral, os valores de SST registados são semelhantes para ambas as modalidades e para as CVs aplicadas, com exceção do último período de tratamento para CV₄ SC, provavelmente indiciando o colapso do reator. Como era de esperar, nos dias em que ocorre um aumento da CV aplicada (dias 0, 21 e 42), regista-se uma subida brusca dos teores de SST resultantes do aumento da carga poluente/alimentação, que sofrem uma redução acentuada cerca de 14 dias depois, em virtude da atividade e adaptação do consórcio microbiano.

A maior taxa de remoção de SST (90%) verifica-se após 14 dias de tratamento, na modalidade CC, com CV₄. Alguns autores [9] obtiveram valores de remoção de SST de cerca de 99% após coagulação/floculação do EV com hidróxido de cálcio, seguido de um tratamento por armazenamento arejado.

Os teores dos SSV apresentados na Figura 6 têm um comportamento genérico semelhante ao já referido para os SST. De acordo com a observação da figura é possível constatar que para ambas as modalidades estudadas os teores de SSV são semelhantes, sendo no entanto ligeiramente inferiores na modalidade CC, se considerarmos o conjunto das 3 CV aplicadas.

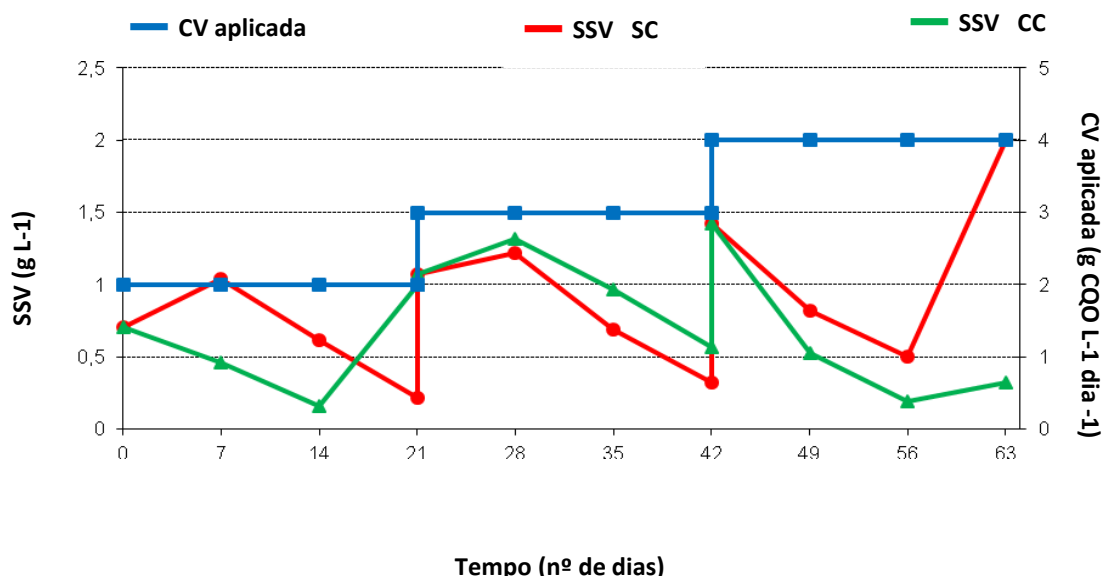


Figura 6 - Evolução dos SSV em função da CV aplicada, nas modalidades SC e CC ao longo do tempo.

4. Conclusões

O processo de lamas ativadas (LA) apresenta-se como uma solução eficaz na redução de CQO de efluentes vinícolas (EVs) da região demarcada dos vinhos verdes, tendo-se obtido taxas de remoção da ordem dos 96% de CQO para Carga Volúmica (CV) de 2 a 3 g CQO L⁻¹ dia⁻¹ (CQO da alimentação entre 5 a 10 g L⁻¹), após cerca de 2 semanas de tratamento, com correção do pH, N e P do efluente. O efluente tratado apresentou um CQO residual de cerca de 210 mg L⁻¹, 170 mg L⁻¹ de SST e pH de 6,8.

A taxa de remoção obtida é superior à referida por diversos autores (p. ex. [12] e [7]) para sistemas de tratamento aeróbios, sem correção do efluente.

Para valores da ordem das 2 g CQO L⁻¹ dia⁻¹ a correção ao efluente parece não se justificar, considerando que quer o valor do pH obtido (7,1) quer a remoção de CQO (93%), estão próximos dos valores com correção de pH e nutrientes. Este valor está de acordo com o referido na bibliografia.

Como corolário destes resultados podemos dizer que a correção do efluente pode ser vantajosa, em alguns casos em que se pretenda utilizar um sistema de tratamento intensivo com reduzido tempo de retenção hidráulica, pois permite operar eficazmente com cargas volúmicas mais elevadas, diminuindo assim o volume e o tempo necessários ao tratamento.

Apesar da elevada taxa de remoção de CQO e da redução dos valores dos SST, SSV e compostos fenólicos (CF), o sistema de LA não permitiu, mesmo na modalidade Com Correção (CC), obter um efluente tratado em condições de ser diretamente descarregado em meio hídrico, sendo por isso necessário submetê-lo a um tratamento de acabamento (p. ex. leito de macrófitas). Este facto dever-se-á em princípio à existência de compostos dificilmente biodegradáveis ou refratários à degradação da matéria orgânica do efluente vinícola utilizado, nomeadamente os CF na modalidade CC, e também ao pH muito baixo na modalidade Sem Correção (SC).

5. Referências bibliográficas

- [1] Pirra, A. - Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro. Tese de Doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro: Vila Real, 2005.
- [2] Monteiro, A. - Caracterização das águas e otimização do funcionamento de ETARs vitivinícolas. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia do Porto, 1996.
- [3] Rochard, J. - Gestion des effluents vinicoles. Centre technique interprofessionnel de la vigne et du vin. Unité de Reims:1998.
- [4] Jourjon, F.; RACAULT, Yvan; ROCHARD, Joel - Effluents vinicoles: Gestion et traitements. Bordeaux: Editions Féret, 2001. ISBN 2-902416-72-5.
- [5] ITV France - Gestion des effluents des petites et moyennes caves. France: Les cahiers itinaires d'ITV n° 8, 2004. ISBN 2-906417-24-6
- [6] Vieira, R. - Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes da indústria vinícola. Tese de Mestrado. Universidade de Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa, 2009.
- [7] Rosario, A. - Caracterização de populações microbianas em reatores "jet-loop" para tratamento de efluentes agro-industriais. Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa: Faculdade de Ciências, 2009.
- [8] Petruccioli, M.; Duarte, J.; Eusébio, A; Federici, F. – Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. Process Biochemistry 37, pp 821 – 829, 2002.
- [9] Braz, R; Pirra, A; Lucas, M; Peres, J. – Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. ScienceDirect. Desalination 263, pp 226 - 232, 2010.
- [10] Petruccioli, M.; Duarte, J.; Federici, F. – High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized active sludge. Journal of bioscience and bioengineering n° 4, pp 381-386, 2000.
- [11] Arienzo, M.; Christen, E.; Quayle, W. – Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment. Journal of hazardous materials 169: pp 94-99, 2009.
- [12] Torrijos, M.; Moletta, R. - Effluents vinicoles et filières de traitement. Oenologie: fondements scientifiques et technologiques. Paris : Editions TEC & DOC, 1998. ISBN 2-7430-0243-3.