



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Tratamento Biológico de Efluentes Vinícolas através do Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na
Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Vanessa Ferreira Cardoso

Júri

Presidente: Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Vogais: Doutor Rui Carlos Cardoso Martins

Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta Ferreira

Orientadores: Professora Doutora Rosa Maria de Oliveira Quinta Ferreira

Professor Doutor Luís Miguel Castro

Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra, Julho, 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha cara companheira de laboratório Andreia Santos, por todo o tempo dispensado e toda a ajuda e disponibilidade que mostrou em ajudar-me a concretizar este trabalho e gostaria também de agradecer à Rita Varelas pelo apoio dado e pela ajuda no meu trabalho.

Aos meus pais, por apoiarem as minhas escolhas e estarem presentes na minha vida, e porque sem eles não teria chegado até aqui, um enorme obrigado. Também aos meus irmãos Cecília Cardoso e Hugo Cardoso, por serem quem são e pela força dada ao longo destes 5 anos.

Aproveito para agradecer ao meu companheiro da vida, Pedro Vicente por existir na minha vida e por todo o interesse mostrado, apoio e incentivo que me deu durante estes meses para continuar a trabalhar.

À minha tia Aida Ferreira e prima Eva Silva, que é uma irmã para mim, por estarem sempre presentes na minha vida.

Às minhas enormes amigas Rita Dias, Daniela Alves e Anita Leite, pelo apoio também dado e por nunca me deixarem desanimar nos piores momentos.

Também aos meus orientadores, Professora Doutora Rosa Quinta Ferreira e Professor Doutor Luís Miguel Castro pelo tempo disponibilizado e pela orientação que me foi dada ao longo do trabalho.

Às colegas de laboratório pela companhia e disponibilidade.

Resumo

A produção industrial de vinho gera um grande volume de águas residuais, que devido à sua composição, causa um grande impacto ambiental. Os efluentes vinícolas (EVs) gerados pelas adegas variam particularmente com a época do ano, possuindo uma elevada carga orgânica e um elevado teor em ácidos, causando a eutrofização das águas onde são descarregados e o conseqüente impacto ambiental do meio aquático.

Têm sido testadas diversas tecnologias no tratamento dos efluentes vinícolas como a digestão aeróbia, anaeróbia, coagulação/floculação, sistema de lamas ativadas, entre outros. No presente trabalho estudou-se a viabilidade do tratamento do efluente da indústria vinícola por MBBR “Moving Bed Biofilm Reactor” (Reator Biológico de Leito Móvel). Este processo apresenta inúmeras vantagens, entre elas destacam-se a possibilidade de se poder operar com alta concentração de biomassa, apresenta uma boa eficiência de remoção de compostos orgânicos, maior estabilidade a choques de carga, etc. No âmbito desta dissertação estudou-se e avaliou-se o processo MBBR, para tratar um efluente vinícola, quanto à remoção de parâmetros importantes para a caracterização de efluentes, sendo estes a carência química de oxigênio (CQO), a carência bioquímica de oxigênio (CBO₅) e os sólidos suspensos totais (SST).

Utilizaram-se dois reatores, sendo que ao reator 1 (R1) foi alimentado efluente por tratar e ao reator 2 (R2) efluente tratado. O efluente tratado passou por um sistema de lamas ativadas, para o seu tratamento. O sistema MBBR foi operado durante 94 dias, obtendo-se uma remoção máxima de CQO de 77% para o R1 e 67% para o R2. Foi analisada a remoção de CBO₅ para o reator 1, concluindo-se que, num período de 7 dias, houve uma remoção de 67%. Verificou-se que o efluente vinícola por tratar possui um baixo valor de azoto (10,3 N-NH₃/L) e uma baixa biodegradabilidade. Conclui-se também que o uso de suportes plásticos no bioreator têm um papel fundamental na remoção de matéria orgânica.

Palavras-chave: Efluente Vinícola; Tratamento Biológico; MBBR
CQO; CBO₅; SST.

Abstract

The industrial production of wine generates a large volume of wastewater, which due to their composition, causes a large environmental impact. The effluents generated by wine cellars vary particularly with the time of year, having high organic load and being rich in acid, causing the eutrophication of waters where they are unloaded and the consequent death of living creatures, especially aquatic. Various technologies have been tested in the treatment of wine effluents as aerobic digestion, anaerobic, coagulation / flocculation, activated sludge system, among others. This study investigated the possibility of treating the wine industry effluent by MBBR "Moving Bed Biofilm Reactor". This process presents numerous advantages, among which we highlight the possibility of being able to work with high biomass concentration, good removal efficiencies of organic compounds, bigger stability to loads shock, etc. In this work it will be studied and evaluated the MBBR process for treating a winery effluent, for the removal of important parameters for the effluent characterization, which are the chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅) and total suspended solids (TSS).

For the experience were used two reactors, with the reactor 1 (R1) containing untreated effluent and the reactor 2 with treated effluent. The treated effluent passed through a system of activated sludge, for his treatment. The MBBR system was operated for 94 days, with a maximum removal of COD from 77% to R1 and 67% to R2. It was analyzed the removal of BOD₅ in reactor 1 concluding that, in a period of 7 days, was removed 67%. It was found that the untreated winery effluent has a low nitrogen value (10.3 NH₃-N/L) and a low biodegradability. It is also concluded that the use of plastic carriers in the bioreactor have a key role in removing organic matter.

Keywords: MBBR; Winery Effluent; COD; BOD₅; SST.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
LISTA DE SIGLAS	viii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO	4
2.1. Revisão da literatura	4
2.2. Indústria Vinícola	8
2.2.1 Caraterização da atividade vinícola	8
2.2.2 Processo de vinificação	9
2.3. Efluentes Vinícolas	13
2.3.1 Caraterização dos efluentes vinícolas	13
3. METODOLOGIA	34
3.1. Caraterização do efluente e das lamas	34
3.2. Caraterização do sistema reacional	36
3.3. Meios suportes utilizados	37
3.4. Parâmetros avaliados e frequência analítica	38
3.5. Métodos Analíticos	38
3.5.1 Carência Química de Oxigénio (CQO)	38
3.5.2 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅)	39
3.5.3 Oxigénio Dissolvido (OD), Temperatura e pH	41
3.5.4 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	42
3.5.5 Azoto	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Remoção de CQO	45
4.2. Remoção de CBO ₅	51
4.3. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis	52
4.4. Oxigénio Dissolvido, Temperatura e pH	54
4.5. Determinação de Azoto	56
4.6. Formação de biofilme nos suportes	57
5. CONCLUSÕES	58
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICE	69
ANEXO	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de produção de vinho tinto (à esquerda) e de vinho branco (à direita).	12
Figura 2 – Diferentes etapas do processo de produção de vinho: época alta ;.....	13
Figura 3 - Processo de eutrofização causado pelo lançamento de efluentes vinícolas.....	15
Figura 4 - Esquema de reator MBBR em sistema: (a) aeróbio e (b) anaeróbio.	21
Figura 5 – Configuração de MBBRs em série com remoção de matéria orgânica e nitrificação.	22
Figura 6 – Suportes plásticos usados em MBBR: a) Kaldnes K1; b) Anéis plásticos tipo Pall Ø 25 mm; c) Degremont; d) Kaldnes K3; e) Aqwise.	23
Figura 7 - Diagrama de diversas aplicações do MBBR.	24
Figura 8 – Etapas envolvidas na remoção de matéria orgânica do efluente.....	25
Figura 9 – Etapas de formação do biofilme.....	29
Figura 10 – Representação do percurso efetuado pelos EVs antes de serem descarregados em meio natural.	34
Figura 11 – a) Bidão com Lamas b) Bidões com efluente vinícola tratado e por tratar.....	35
Figura 12 - Representação sistema reacional do MBBR: a) Bomba de ar AC-9602; b) Reator 1 e 2.....	37
Figura 13 – Suportes Kaldnes K1 utilizados no processo MBBR.	37
Figura 14 – Fotómetro utilizado para a medição de CQO.	39
Figura 15 – Tanque para medição de CBO ₅	41
Figura 16 – a) Aparelho medidor de temperatura e oxigénio dissolvido; b) Medidor de pH.	41
Figura 17 – a) Aparelho de digestão VELP SCIENTIFICA DKL; b) Aparelho de destilação VELP UDK 129.	44
Figura 18 - CQO nos dois reatores (R1 e R2) adicionando diferentes volumes de efluente.	45
Figura 19 - CQO no sistema MBBR para o R1 com diferentes volumes de efluente.....	46
Figura 20 - CQO no sistema MBBR para o reator 2 com diferentes volumes de efluente.	47
Figura 21 – Eficiências de remoção de CQO nos reatores 1 e 2.	48
Figura 22 – Reatores: 1 – Sistema com suportes; 2 – Sistema sem suportes.	49
Figura 23 - CQO medido para o Reator 1 e Reator 2.....	50

Figura 24 - Valores dos Sólidos Suspensos Totais.....	52
Figura 25 - Valores Sólidos Suspensos Voláteis.....	53
Figura 26 – Crescimento microbiano em função do tempo.	53
Figura 27 – Representação dos valores medidos de pH.	55
Figura 28 - Representação dos valores medidos de oxigénio dissolvido em R1 e R2	55
Figura 29 - Representação dos valores medidos de temperatura em R1 e R2	56
Figura 30 - Aderência das lamas aos suportes	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resíduos gerados no processo de produção de vinho.....	9
Tabela 2 – Composição química de EVs por diferentes autores.	14
Tabela 3 – Configurações de alguns suportes utilizados em processo MBBR.	23
Tabela 4 – Valores limite de descarga e percentagem mínima de redução de poluente das águas residuais urbanas.	31
Tabela 5 – Valores limite de exposição (VLE) de alguns constituintes das águas residuais.	32
Tabela 6 - Caraterísticas físico-químicas iniciais dos efluentes vinícolas.....	35
Tabela 7 – Frequência de medição de alguns parâmetros no processo MBBR.....	38
Tabela 8 – Volume de amostra a utilizar conforme a gama de CQO em que o EV se encontra.	40
Tabela 9 – Eficiências de remoção de CQO em R1 e R2.....	48
Tabela 10 – Valores medidos de pH, oxigénio dissolvido e temperatura nos dois reatores (R1,R2).	54

LISTA DE SIGLAS

CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
COV	Carga Orgânica Volumétrica
COS	Carga Orgânica Superficial
CQO	Carência Química de Oxigênio
DL	Decreto-Lei
DR	Decreto Regulamentar
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EVs	Efluentes Vinícolas
MBBR	Reator Biológico de Leito Móvel
OD	Oxigênio Dissolvido
RBS	Reator Descontínuo Sequencial
RBBS	Reator Biológico Descontínuo Sequencial
SAU	Superfície Agrícola Útil
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
VMA	Valor Máximo Admissível
VLE	Valor Limite de Emissão
V_R	Volume total do reator
V_S	Volume de suportes no reator

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A água é um recurso natural indispensável à vida no planeta Terra. Possui um grande valor ambiental, económico e social e é também responsável por cobrir a maior parte deste planeta. Nas últimas décadas, a procura de água cresceu 35 vezes estando este aumento associado ao crescimento da população humana, levando a um aumento do uso de água na agricultura, na criação de animais, nas indústrias, bem como para fins sanitários em áreas urbanas (Nascimento, 2004). Na sociedade em que vivemos, a água passou a ser vista como recurso hídrico e não mais como um bem natural, disponível para a existência humana e das demais espécies. Passamos a usá-la indiscriminadamente, encontrando sempre novos usos, sem avaliar as consequências ambientais em relação à quantidade e qualidade da água (Bacci *et al.*, 2008).

A indústria de vinificação é caracterizada por diferentes atividades/etapas ao longo do ano, cada uma produzindo efluentes com características qualitativas e quantitativas diferentes, variando segundo a região, as tecnologias usadas, o consumo de água, o tipo de vinho produzido (branco ou tinto, de mesa ou licoroso, etc.) e a dimensão da instalação (Pirra,2005). A elaboração de vinhos de qualidade está, por razões de higiene, associada ao consumo de um volume significativo de água. Esta, depois de utilizada nas diferentes operações de lavagem e/ou desinfecção constitui uma fonte de poluição significativa, particularmente no período da vindima (60 a 70% do volume total anual de efluentes produzidos) e durante as trasfegas e filtrações (Oliveira,2012). As águas rejeitadas contêm uma elevada carga orgânica em termos de carência química e bioquímica de oxigénio e de sólidos suspensos devido à presença de componentes das uvas, do mosto e do vinho (grainhas, películas, terra, açúcares, ácidos, álcoois, polifenóis, leveduras, bactérias), de produtos de destarização e ainda de produtos intervenientes na vinificação como meios filtrantes e colas (Pirra, 2005). Vários são os problemas ambientais causados devido à descarga destas águas, como a eutrofização, toxicidade, consumo de oxigénio, o que poderá levar posteriormente à morte de alguns seres vivos. Torna-se fundamental, por estas razões, remover estas substâncias através do tratamento das águas.

Em Portugal, existem várias leis que estão em vigor e que visam a gestão integrada dos recursos hídricos, assim como a preservação do ambiente, das quais se destaca o Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto, que visa a proteção da saúde pública e a preservação e proteção das águas dos efeitos das descargas dos efluentes e que define, entre outros, as condições de descarga dos efluentes industriais no meio hídrico.

Existem vários tipos de tratamentos de efluentes, entre eles o tratamento biológico, que é um dos mais utilizados para tratar este tipo de efluentes, pois é um dos mais económicos e eficientes. Neste contexto insere-se o processo com Reatores Biológicos de Leito Móvel, usualmente conhecido como MBBR, sigla que expressa o termo inglês: *Moving Bed Biofilm Reactor*. Esta tecnologia pode ser aplicada em sistemas aeróbios e anaeróbios e foi desenvolvida no final da década de 1980 e início da década de 1990. Segundo Zilli (2013), esta tecnologia avançada surge como uma excelente alternativa a outros processos de tratamento secundário. Este processo utiliza elementos suportes para fixação do biofilme, mantidos em suspensão no reator através de sistemas de aeração ou agitadores mecânicos, empregando microrganismos em suspensão e aderidos aos meios suportes, aumentando a quantidade de biomassa contida no reator. São inúmeras as razões pelas quais estes reatores com biofilme têm sido alvo de preferência em detrimento a outros processos convencionais com biomassa dispersa. Algumas delas são a possibilidade de se poder trabalhar com alta concentração de biomassa, o que por consequência, permite operar o reator com maior carga; boas eficiências de remoção de compostos orgânicos; maior estabilidade a variações da composição do afluente e a choques de carga, entre outras (Bassin *et al.*, 2008). Este processo biológico desenvolve-se tal como um sistema de lamas ativadas, sendo que a maior diferença é a menor quantidade de lamas produzidas pelos MBBR's. Outra diferença é que, ao contrário das lamas ativadas, esta tecnologia não necessita de reciclo das lamas, visto que o crescimento da biomassa se dá nos suportes, que se movem livremente dentro do reator.

Neste trabalho irão ser abordados diversos temas, começando-se por uma revisão da literatura nesta área de estudo, no Capítulo 2, seguida de uma caracterização da indústria e da atividade vinícola, assim como dos efluentes gerados. Ainda no Capítulo 2, apresentam-se e descrevem-se alguns tipos de tratamento físico-químicos e biológicos para os EVs, introduzindo-se o conceito de MBBR. Após a descrição dos parâmetros mais relevantes neste processo, é feito um levantamento da legislação mais importante neste ramo, que visa a proteção das águas e da saúde pública. Posteriormente, no Capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada, no Capítulo 4 os resultados obtidos juntamente com uma discussão, finalizando-se com as principais conclusões retiradas do trabalho realizado.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste projeto é estudar e avaliar a eficiência do processo biológico avançado que integra o reator MBBR em efluentes vinícolas provenientes de uma ETAR portuguesa, à escala laboratorial.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência de remoção de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), carência química de oxigénio (CQO) e o comportamento dos sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV);
- Avaliar a adesão dos microrganismos aos suportes e consequente formação de biofilme;
- Analisar o processo MBBR num efluente por tratar e num efluente tratado, comparando as eficiências de remoção;
- Comparar a eficiência do reator com e sem suportes plásticos;
- Avaliar a necessidade de remoção de azoto.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1. Revisão da literatura

Este é um tema estudado e abordado na literatura, sendo o MBBR uma tecnologia de aplicação recente. Neste capítulo serão então apresentadas algumas das publicações correntes nesta área de estudo, citadas por diferentes autores, destacando-se conceitos, procedimentos, resultados, discussões e conclusões relevantes.

Odegaard *et al.* (1994) afirmam que o processo de leito móvel foi desenvolvido na Noruega durante o final do ano de 1980 e o início de 1990. Concluíram que o MBBR representa uma abordagem diferente no tratamento de águas residuais, sendo esta tecnologia operada de um modo semelhante ao processo de lamas ativadas, mas com a adição de pequenos suportes móveis que se moviam livremente no reator. Esta é a principal diferença entre os dois processos. De acordo com Odegaard e co-autores (2000), a característica fundamental deste tratamento é o recurso aos suportes móveis, sendo a sua geometria, tamanho e material de construção especialmente concebidos para aumentarem a eficiência do processo. No processo MBBR, verificou-se que a área de superfície podia ser aumentada, através da utilização de suportes com maior área específica ou introduzindo um maior volume de suportes no reator, oferecendo esta solução uma maior flexibilidade para futuras atualizações de capacidade de tratamento, sem ser necessário a adição de reatores adicionais.

Já **Rusten *et al.* (1995)** reuniram dados de pequenas estações de tratamentos de águas residuais à escala industrial, com incorporação de sistemas MBBR. No entanto, mais tarde, foram desenvolvidos tratamentos MBBR para remoção da matéria orgânica e hoje em dia, estes sistemas com biofilme podem ser aplicados por si só, ou em combinação com outros processos de modo a aumentar a eficiência do tratamento.

Processos de tratamentos eficientes de águas residuais foram estudados por **John (2013)**, selecionando este processo MBBR devido ao sucesso que teve no tratamento de águas residuais comparando com aplicações para tratar resíduos de indústrias farmacêuticas. Estudou um sistema que operou com dois reatores em série projetado para tratar um efluente com uma concentração em CBO_5 de $3197 \text{ mgO}_2/\text{L}$, tendo obtido um afluente com CBO_5 menor que $75 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Tavares et al. (1995) investigaram a influência da velocidade superficial do ar na formação e aderência do biofilme aos suportes de um sistema de leito fluidizado trifásico. Utilizaram um efluente sintético, com carga orgânica de $8 \text{ kg CQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e verificaram que à medida que a velocidade do ar aumentava ($0 - 20 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$), diminuía a quantidade de biofilme formado nos suportes. Verificou-se que velocidades do ar dentro do reator demasiado elevadas causavam turbulência e devido aos choques dos suportes contra as paredes e contra outros suportes, o biofilme desprendia-se, havendo acumulação de uma maior quantidade de sólidos suspensos no fundo do reator.

Jahren et al. (2002) avaliaram um processo MBBR relativamente à sua eficiência de remoção de matéria orgânica num efluente de uma indústria de papel. O sistema foi operado em escala laboratorial, operando o reator em sistema aeróbio termofílico (55°C), com uma fração de enchimento de 58% com suportes Kaldnes K1 e com um TRH entre 13 e 22 horas. Este apresentou uma eficiência de remoção de CQO solúvel de 60 – 65%.

Maurer (2001), realizou uma investigação detalhada sobre a desnitrificação numa instalação em grande escala para um tratamento biológico de leito móvel. Foram usados dois tipos diferentes de suportes (cubos de espuma e Kaldnes) num processo de lamas ativadas, tendo os dois apresentado uma boa capacidade de desnitrificação, mas tendo armazenado mais substrato os cubos de espuma em relação aos suportes do tipo Kaldnes, sendo os primeiros mais indicados para usar neste tipo de tratamento biológico, pois gera menor produção de lamas por as lamas estarem contidas nos suportes.

Hosseini e Borghei (2005) avaliaram um sistema MBBR no tratamento de um efluente sintético contendo fenol. As condições experimentais foram: razão V_s/V_r (razão entre o volume de meio suporte e o volume do reator) de 70%; Tempo de retenção hidráulico (TRH) = 8, 12, 16, 20, 24 h; CQO do efluente = 200, 400, 620 e $800 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Durante os testes a razão entre a concentração de CQO referente ao fenol e a concentração de CQO total foi variada de 0,2 a 1,0. Observou-se uma eficiência máxima de remoção com uma razão entre $\text{CQO}_{\text{Fenol}}$ e $\text{CQO}_{\text{Total}}$ de 0,6, concluindo-se que este processo é afetado pelo TRH e tem uma boa resistência à mudança brusca daquela variável, atingindo o estado estacionário após um período correspondente a 2 ou 3 vezes o tempo de retenção hidráulica.

Kermani *et al.* (2008) realizaram um estudo em laboratório utilizando o sistema MBBR para avaliar a remoção de matéria orgânica e nutrientes de águas residuais sintéticas. Para a remoção de nutrientes, o processo com biofilme foi aplicado em série, em sistemas aeróbios e anaeróbios/anóxicos em 4 reatores separados. Este sistema foi operado continuamente, com a adição constante de diferentes cargas de nutrientes (azoto e fósforo). Em condições ótimas, o sistema teve uma eficiência de remoção de N (azoto) de 99,72%, no reator aeróbio. Os resultados da concentração do CQO do efluente em cada reator mostraram que o processo de desnitrificação no segundo reator anóxico consumiu a maior parte da matéria orgânica biodegradável. Em condições ótimas, as remoções de CQO, azoto total e fósforo total foram respetivamente, 96,9%, 84,6% e 95,8%. Este estudo mostra que o reator biológico de leito móvel pode ser usado como uma opção eficiente para a remoção de nutrientes de águas residuais.

Delnavaz (2008) sugeriu que o processo MBBR é uma alternativa adequada ao processo de lamas ativadas no tratamento de águas residuais domésticas e industriais em escala comercial. Três reatores MBBR, com forma cilíndrica e com diâmetro interno de 10 cm e efetivo de 60 cm, foram usados para tratar águas residuais que continham compostos aromáticos de amina. Os reatores foram operados em sistema aeróbio e contínuo e preenchido com suportes móveis, com uma fração de enchimento de 50%. A evolução da eficiência foi feita com diferentes tempos de retenção hidráulica, nomeadamente 8, 24, 48 e 72 horas com um afluente que continha um CQO=100-3500 mg O₂/L. A eficiência máxima de remoção de CQO obtida foi de 90% (CQO afluente=750 mg O₂/L), 87% (CQO afluente=1000 mg O₂/L) e 75% (CQO afluente=750 mg O₂/L).

Ahmet (2008), estudou o MBBR, onde a biomassa estava agarrada a pequenos suportes que se moviam livremente dentro do reator, e testou a eficiência de remoção de matéria orgânica com cargas orgânicas diferentes. Foi utilizado um reator à escala laboratorial, com um volume de 2L, que foi alimentado continuamente com água residual e teve uma fração de enchimento de 50% com suportes Kaldnes K1. O TRH do reator e do decantador foi respetivamente, 8 e 4 horas. O período de arranque de 4 semanas para o crescimento do biofilme nos suportes foi de seguida acompanhado durante 10 semanas de períodos de teste. As cinco diferentes cargas orgânicas aplicadas foram de: 6, 12, 24, 48 e 96 g CQO/m².d e as respetivas eficiências de remoção de matéria orgânica foram 95.1%, 94.9%, 89.3%, 68.7% e 45.2%, concluindo-se que à medida que aumenta a concentração de matéria orgânica, diminui a SUA eficiência de remoção.

Levstek e Plazl (2009) estudaram a influência de diferentes tipos de suportes utilizados num processo MBBR à escala laboratorial para a nitrificação. Usaram-se dois tipos diferentes de suportes: AnoxKaldnes K1 e PVA gel. O primeiro tem a forma cilíndrica e é feito em polietileno de alta densidade (PEAD) e o segundo possui uma forma esférica e é composto por álcool polivinílico. Concluíram que é difícil comparar as eficiências dos suportes porque estes foram usados com diferentes frações de enchimento (67% do reator para K1 e 15% para PVA gel) e em reatores com o mesmo volume. Ambos revelaram aproximadamente uma máxima nitrificação, para o suporte K1 valores acima dos 3.5 gNH₄-N/m² e para o suporte PVA gel valores acima dos 3.1 gNH₄-N/m².

Rouhallah (2012), efetuou um estudo que teve como objetivo o tratamento de águas provenientes de uma refinaria contaminadas com compostos de petróleo. Durante o período de estudo foi utilizado um reator à escala laboratorial com um volume líquido total de 550 L, que foi preenchido com 85% de compostos de poliuretano (PU), ocupando 3% do volume líquido do reator. As condições utilizadas na experiência para foram as seguintes: T=15-25°C; pH=6.7-7.5; oxigénio dissolvido=4.5 mg/L e TRH=240 minutos. Os resultados mostraram que o sistema de desnitrificação que precedeu o processo MBBR em condições aeróbias, o processo de filtração e de carvão ativado ocorreu, e o sistema de pré-desnitrificação na filtração consumiu a maior parte da matéria orgânica biodegradável. No caso das remoções de hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH), formaldeídos e fenóis, obtiveram-se valores de 96, 79 e 94% respetivamente.

O estudo sobre a tecnologia MBBR é recente, e tem sido muito estudada por vários autores, sendo que alguns incidem mais nuns parâmetros, como o dimensionamento dos reatores, o formato e o tamanho ideal dos suportes plásticos, as diferentes condições operacionais, etc. Porém, no que respeita à remoção de azoto, e principalmente à remoção de fósforo, ainda pouco se sabe sobre a eficiência de remoção destes compostos.

2.2. Indústria Vinícola

A indústria vinícola é uma indústria de particular importância no nosso país, devido às raízes culturais, à sua extensão geográfica no território nacional, e à sua dimensão socioeconómica (Vieira, 2009). A nível mundial, a União Europeia detém cerca de 45% da área de vinha. Nos onze principais países produtores mundiais de vinho da campanha de 2005/06, encontram-se 5 países da união europeia, estando Portugal no décimo primeiro lugar neste ranking (Vinhos, 2008). Em 2005, Portugal tinha uma superfície agrícola útil (SAU) de 3 679 587 ha, dos quais 238 647 ha (6,5%) correspondiam à área de produção de vinha, sendo apenas ultrapassado pela área de produção de cereais e pelos olivais (Estatística, 2008).

Tradicionalmente as pequenas adegas não se preocupavam com o tratamento dos Efluentes Vinícolas (EVs), que apesar de muito poluentes (cerca de 100 vezes mais que os efluentes urbanos) originavam pequenos focos de poluição muito dispersos que se julgava não terem grande impacto ao nível regional (Pirra,2005). Contudo, nas últimas décadas este problema agravou-se dado que se assistiu ao desaparecimento de um grande número de pequenos produtores e à concentração da produção em algumas grandes adegas, frequentemente cooperativas, com o conseqüente aumento exponencial do impacto destas unidades sobre o meio ambiente onde se inserem (Petruccioli *et al.*, 2000).

2.2.1 Caracterização da atividade vinícola

As atividades relacionadas com a produção vinícola constituem um sector de elevada importância para Portugal, tanto pela sua influência significativa a nível económico e cultural, como também pelo seu impacto a nível ambiental. Com o aumento das preocupações ambientais que se tem verificado, a preocupação associada à finalidade dada aos efluentes e aos resíduos sólidos resultantes desta atividade tem aumentado (Vieira,2009). Os efluentes vinícolas, constituídos maioritariamente por açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, entre outros, têm um impacto negativo sobre o ambiente, mais precisamente no ambiente aquático. Airolodi *et al.* (2004) citados por Pirra (2005) estimam que uma adega produz cerca de 1,3 a 1,5 kg de resíduos por cada litro de vinho produzido, sendo 75% de águas residuais vinícolas, 24% de subprodutos de vinificação e 1 % de resíduos sólidos.

Na tabela abaixo (Tabela 1), encontram-se os principais resíduos formados durante o processo de vinificação.

Tabela 1 – Resíduos gerados no processo de produção de vinho
Fonte: Airoldi G. *et al.* (2004).

EVs	Resíduos sólidos	Subprodutos de vinificação
- Águas de lavagem de:		
. Equipamentos enológicos	- Embalagens	- Engaço (pedúnculos de cacho)
. Cubas e contentores	- Paletes	- Bagaço (cascas e grainha de uva)
. Pavimento e paredes	- Cartão	- Borras
	- Filme plástico	- Resíduos de filtração e
- Águas de arrefecimento	- Vidro partido	centrifugação (terras e borras)

2.2.2 Processo de vinificação

O processo de produção do vinho é um processo moderno, formado por diversas etapas desde a receção da uva até ao engarrafamento, onde a quantidade e qualidade dos efluentes líquidos produzidos é muito variada. Este processo é próprio de cada produtor, fator este que contribui para a qualidade de cada vinho produzido. Apesar deste facto, existem operações básicas que são comuns na grande maioria das adegas.

a) Receção das uvas

A qualidade da uva tem enorme influência sobre o sabor e qualidade do vinho por isso a vindima deve ser realizada no tempo certo. Uma vindima antes do tempo resulta num vinho aguado, com baixa concentração de açúcar e, conseqüentemente, de álcool. Se a vindima for tardia, a uva produzirá um vinho rico em álcool, mas com pouca acidez (Wikipédia, s.d.). Segundo Peynaud (1981), a uva poderá ser recebida em contentores de grande dimensão (cerca de 1 tonelada) ou em caixas de 20-30 kg. Existem diversos métodos de fazer chegar as uvas à adega, sendo sempre importante ter em consideração alguns cuidados. Deverá ser evitada a contaminação microbiana que pode ocorrer se as uvas estiverem parcialmente esmagadas e a temperatura elevada, sendo portanto importante garantir a chegada das uvas à adega inteiras e a temperatura não muito elevada (Pirra, 2005).

b) Esmagamento/Desengação

Este processo no passado era feito com os pés, tradição mantida até hoje apenas em algumas poucas regiões. Hoje em dia, em geral, o processo é totalmente mecanizado, quase sem contato humano (Wikipédia, s.d.). O esmagamento provoca a rutura da película e a extração do mosto sem no entanto originar esmagamento da grainha ou, eventualmente laminagem da película. Esta operação visa a libertação do mosto, provocar um ligeiro arejamento, colocar as leveduras em contato com o mosto e facilitar a manipulação das massas. O desengação é um processo recomendado, pois influencia a qualidade do vinho, e pode ser parcial (vinhos brancos e roses) ou total (vinhos tintos) (Pirra,2005).

c) Sulfitagem do mosto

Logo de seguida ao esmagamento, durante a decantação que precede a fermentação, ou na prensagem é adicionado ao mosto uma certa quantidade de desinfetantes normalmente sulfurosos (Vieira, 2009). O anidrido sulfuroso ou dióxido de enxofre é, há muito tempo empregado como desinfetante. O enxofre é acrescentado ao mosto antes de sua fermentação, com algumas finalidades:

- Inibir crescimento de bactérias e leveduras indesejáveis;
- Antioxidante para proteger o mosto do ar;
- Efeito seletivo da flora microbiana. O enxofre inibe o crescimento das leveduras não produtoras de álcool, deixando o campo aberto para as produtoras de álcool;
- Facilitar a dissolução das matérias corantes, permitindo obter vinhos mais coloridos;
- Ativar a reação de transformação do açúcar em álcool e dióxido de carbono, quando empregado em doses baixas, favorecendo a produção de um vinho com maior teor alcoólico e com menos açúcar (Santos *et al.*, 2007).

d) Fermentação alcoólica/Remontagem/Maceração

Com a colocação do mosto desinfetado e corrigido nas cubas de fermentação (até cerca de 80% do seu volume) e após adição facultativa de leveduras e/ou enzimas, inicia-se a fermentação alcoólica propriamente dita, com duração muito variável podendo ir até 15 dias ou mais (Viaud *et al.*, 1998). A fermentação alcoólica consiste fundamentalmente na degradação dos açúcares da uva (glicose e frutose), transformando-os essencialmente em etanol e CO₂. As leveduras mais utilizadas no processo de fermentação alcoólica são espécies do género *Saccharomyces* sendo uma das principais a *Saccharomyces cerevisiae*. Pode haver uma segunda fermentação, chamada malolática, quando há uma redução controlada da acidez total do vinho, que dura entre uma e sete semanas (Vinitude, 2013).

A remontagem, principalmente utilizada no vinho tinto, visa, através de um sistema de bombagem, misturar o mosto de forma a homogeneizar a distribuição das leveduras e da temperatura.

A maceração consiste em promover o contato das cascas e sólidos com o vinho, onde o álcool age como um solvente para extrair a cor, taninos e aromas das cascas (Pirra, 2005).

e) 1ª Trasfega/Decantação/Prensagem

Após a fermentação, segue-se a trasfega do mosto fermentado das cubas de fermentação para as cubas de decantação e a prensagem das massas. A trasfega consiste na transferência do vinho de um para outro recipiente. Existem vários processos de manipular as massas e que dependem do tipo de adega ou tecnologia de vinificação utilizada (Rochard *et al.*, 1998). A decantação consiste em separar o vinho líquido dos depósitos sólidos que o constituem. Este processo é dependente das características das partículas, como o tamanho e diâmetro e também da natureza do vinho e do tipo de recipiente.

Durante a prensagem, o objetivo é extrair o mosto residual pela pressão exercida sobre as uvas esmagadas, originando o enxugamento do bagaço.

Nas uvas brancas geralmente faz-se depois do esmagamento, e nas tintas após a fermentação (Pirra, 2005).

f) Tratamento de estabilização e acabamento

Antes do engarrafamento do vinho, este está sujeito a algumas transformações finais, de modo a corrigir o pH e o SO₂ nele contido. Posteriormente, e consoante o produtor e as necessidades, os vinhos podem ser submetidos a uma colagem e/ou refrigeração de maneira a haver a precipitação de alguns compostos. Estas operações geram efluentes vinícolas na lavagem de equipamentos e através das perdas de vinho, originando também borras ou terras de filtração extremamente poluentes (Pirra, 2005).

g) 2ª e 3ª Trásfegas

Nos casos em que existe, a 2ª trasfega é realizada após a fermentação malolática, no período do Inverno (Janeiro/Fevereiro). A 3ª trasfega é feita imediatamente antes do engarrafamento após os tratamentos de estabilização e homogeneização (Vieira, 2009). Segundo Pirra (2005), estas operações têm como objetivo passar o vinho a “limpo”, ou seja, afastar o contato do vinho com as borras originadas quer pela fermentação malolática, quer pelos tratamentos de estabilização e acabamento.

h) Engarrafamento

Neste processo, o vinho é depositado em garrafas de vinho, devidamente rotuladas e fechadas com rolhas, normalmente feitas de cortiça. Há que ter em atenção alguns cuidados, de forma a evitar casos como a oxidação do vinho devido à sua exposição momentânea com o ar e as contaminações microbiológicas. Após o engarrafamento o vinho tem como finalidade a expedição e comercialização (Especialização em produção enológica, 2008). Na Figura 1 esquematizam-se os passos necessários para a produção de vinho tinto e de vinho branco.

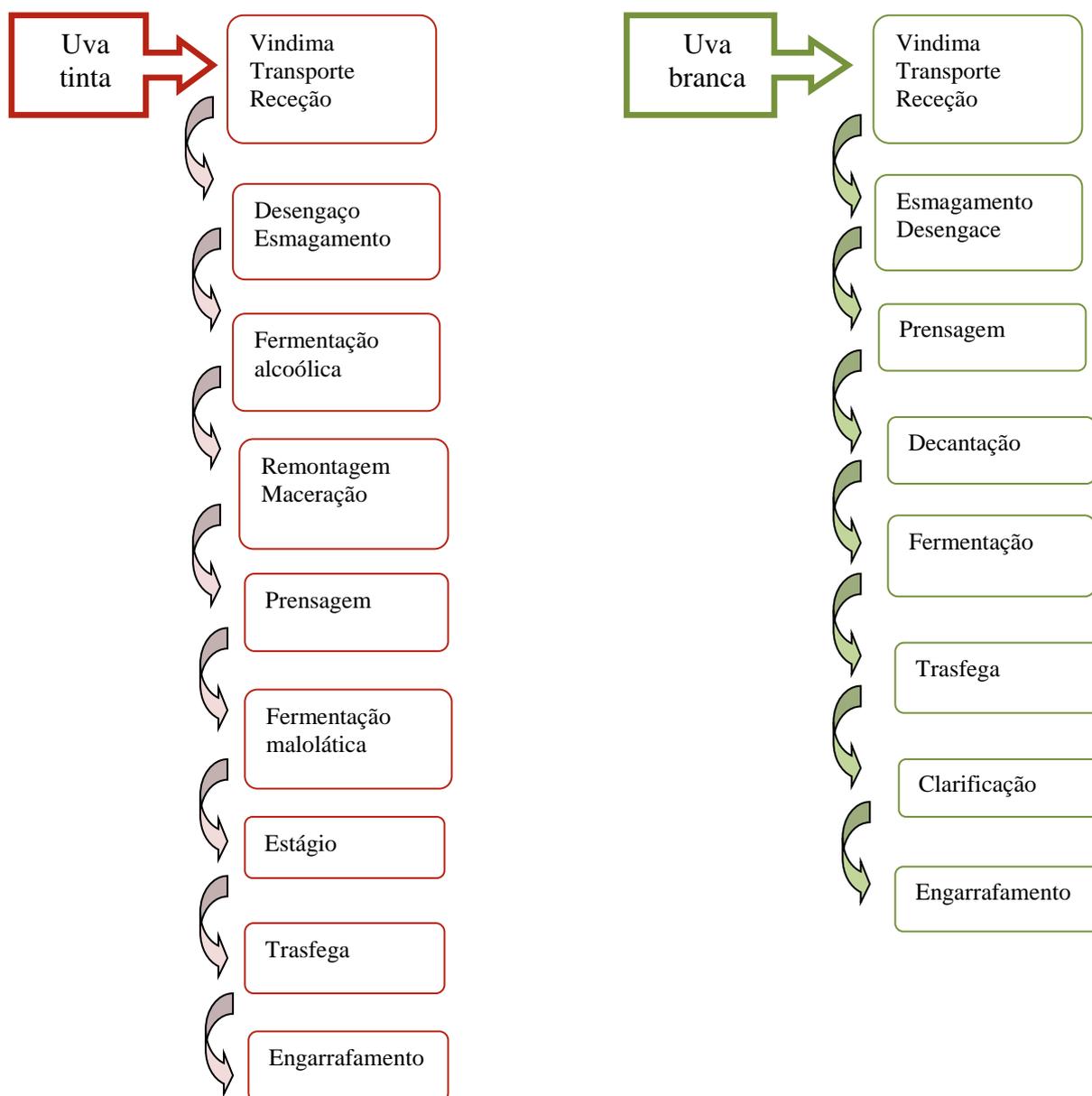


Figura 1 – Processo de produção de vinho tinto (à esquerda) e de vinho branco (à direita).

Fonte: Adaptado de Infovini.

2.3. Efluentes Vinícolas

2.3.1 Caracterização dos efluentes vinícolas

O termo “efluentes” refere-se a líquidos mais ou menos espessos produzidos numa exploração agrícola ou unidade industrial, cujo responsável tem a obrigação e o dever de lhes dar um destino de forma ambientalmente correta (Pirra, 2005). Os efluentes vinícolas são caracterizados pelas variações sazonais, em quantidades e características distintas, que correspondem à vindima e às várias operações durante o ano. Estes são gerados principalmente devido às operações de lavagem de equipamentos constituintes das adegas e são compostos essencialmente por açúcares, gliceróis, álcoois, esterres, ácidos orgânicos (tartárico, málico, láctico, acético) e substâncias fenólicas (antocianinas e taninos). São compostos por duas fases: fase solúvel e insolúvel. A fase solúvel é aquela que é facilmente biodegradável (substâncias orgânicas e minerais provenientes da uva, do vinho, dos produtos enológicos e dos produtos de limpeza), enquanto que a fase insolúvel se caracteriza pela sua baixa biodegradabilidade (partículas orgânicas e minerais grosseiros). Além de ricos em matéria orgânica, são também ácidos e contêm diferentes microrganismos, essencialmente leveduras e bactérias.

Como já referido anteriormente, e segundo Rodrigues *et al.*(1998) podemos encontrar variações na produção de efluentes vinícolas, a nível do caudal e da carga orgânica dependendo do período de trabalho e das tecnologias utilizadas. Neste tipo de atividade, é usual fazer-se a distinção de dois períodos de laboração durante o ano (Figura 2) o primeiro, designado por época alta (vindimas/ vinificação), que ocorre entre Agosto e Novembro, e um segundo a que se chama época baixa (armazenamento e engarrafamento), que decorre durante os restantes meses do ano (Freitas, 2014).

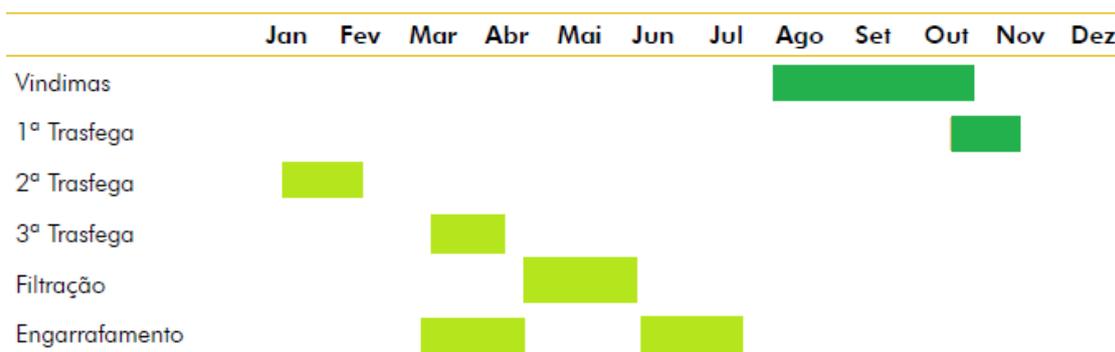


Figura 2 – Diferentes etapas do processo de produção de vinho: época alta ■; época baixa □.

Fonte: Adaptado de Peres *et al.* (2011).

Na Tabela 2, representam-se os principais parâmetros que caracterizam a carga poluente dos efluentes vinícolas segundo alguns autores (Vieira, 2009; Rodrigues, 2014; Peres *et al.*, 2011; Peixoto *et al.*, 2006):

Tabela 2 – Composição química de EVs por diferentes autores.

Fonte: Vieira, 2009; Rodrigues, 2014; Peres *et al.*, 2011; Peixoto *et al.*, 2006.

Referência		CQO	CBO	SST	pH	N	P
Unidades		mg O ₂ /L	mg O ₂ /L	mg/L		mg/L	mg/L
Peres <i>et al.</i> 2011	Época Alta	2000-20000	4500-15000	500-15000	4-5	20-40	1-15
	Época Baixa	1000-4000	500-2000	100-2000	5-11	5-15	0-5
Berardino <i>et al.</i> 2001	Época Alta	2070	700	190	7,9	12,7	10,6
	Época Baixa	1900	700	367	7,7	18,8	5,6
Brito <i>et al.</i> 2006		1200-10266	130-5320	385-5200	5,7	12-93	23
Fumi <i>et al.</i> 1995		2000-9000	1200-6000	200-1200	7-13	25-70	5-10
Rodrigues, 2014		500-20000	500-15000	100-15000	3-5	-	-
Vlyssides <i>et al.</i> 2005		3112-3997	1740-1970	3900-4100	6-6,2	67-71	7-8,5

Como se pode observar, os efluentes vinícolas em época baixa apresentam um menor de valor de CBO₅ e CQO, assim como dos restantes parâmetros. Isto deve-se ao facto, de na época baixa serem produzidos efluentes com menor carga orgânica, pois estes derivam da lavagem das adegas e dos equipamentos que operaram em época alta (vindima).

2.3.2. Impacte Ambiental causado pelos EVs

A avaliação da poluição de uma adega faz-se normalmente pelo processo clássico utilizado para os estabelecimentos industriais que consiste em determinar a carga poluente no ponto de rejeição global durante um ou vários ciclos de 24 horas (Moreira *et al.*,1996). Os EVs provocam um grande impacte ambiental nos locais de descarga, devido à sua composição. Como já referido, estes têm uma elevada carga orgânica e são constituídos por açúcares (principais responsáveis pelo CQO), álcoois, compostos fenólicos, bactérias e leveduras, entre outros. Além disso, estes efluentes contêm também metais pesados, como ferro, zinco, iões metálicos como Ca^{2+} , K^+ e Na^+ e sulfatos (Melamane *et al.*, 2007). Quando descarregados num meio natural, como um rio, a matéria orgânica é degradada pelos microrganismos, que consomem o oxigénio presente na água, indisponibilizando-o para a fauna em geral, nomeadamente invertebrados e peixes (Desenne *et al.*, 2003). São também responsáveis por causar alterações de pH, temperatura e limpidez do meio de descarga. Além destes impactes ambientais, a poluição pelos EVs tem outras consequências no meio natural como a eutrofização dos rios devido ao excesso de nutrientes (carbono, azoto, fósforo) que impede a luz solar de chegar às plantas aquáticas fotossintéticas (Figura 3). Estas deixam de renovar o oxigénio dissolvido e causam o empobrecimento do meio em oxigénio provocando a anoxia e morte dos peixes e das plantas, ocorrendo a consequente libertação de substâncias tóxicas e odores desagradáveis. O pico de produção de carga poluente (vindima) coincide com o período de estiagem (final do Verão), em que os caudais dos rios e riachos são menores, o que agrava o impacto sobre o meio ambiente (Desenne *et al.*,2003).

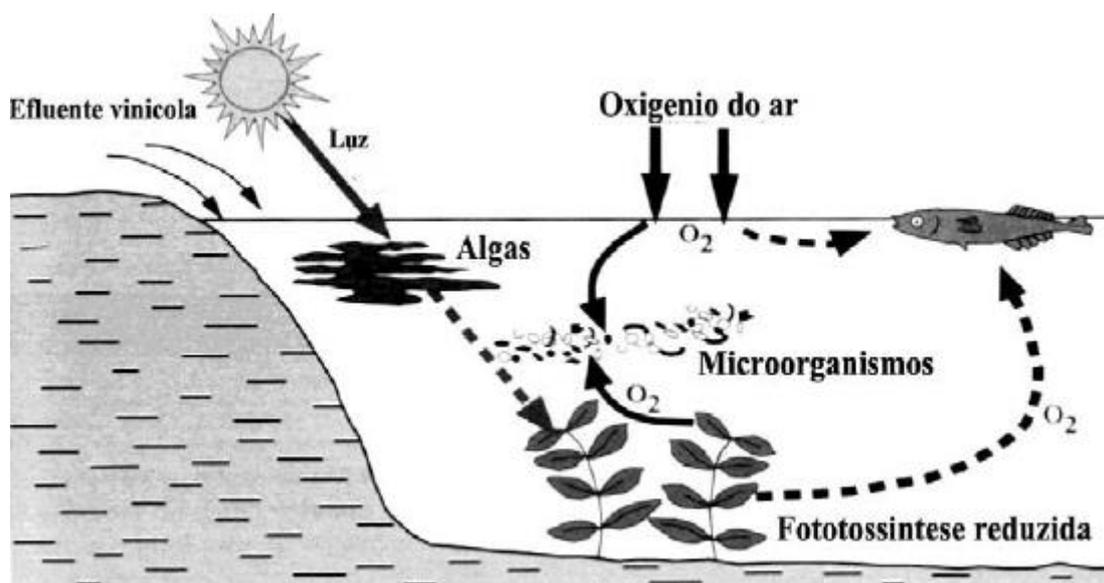


Figura 3- Processo de eutrofização causado pelo lançamento de efluentes vinícolas.

Fonte: Pirra, 2005.

2.3.3. Tratamento dos EVs

Os efluentes vinícolas resultantes das atividades das adegas contêm inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas e o seu impacto ambiental é notável, principalmente devido à sua elevada carga orgânica e inorgânica, aos grandes volumes produzidos e à sua variabilidade sazonal (Ioannou *et al.*, 2014). São inúmeras e variadas as tecnologias testadas para o tratamento deste tipo de efluentes, não podendo ainda definir-se um processo de tratamento “ideal”. Na maior parte das estações de tratamento de águas residuais industriais, os sólidos suspensos são removidos por tratamento físico, como grades, desareadores, flotores e decantadores. Já a remoção das substâncias dissolvidas, tem de sofrer um tratamento químico e/ou biológico (Najafpour *et al.*, 2005).

Processos Físico-Químicos

Os tratamentos físico-químicos são eficazes na remoção dos compostos de alto peso molecular, cor, toxicidade, sólidos suspensos e CQO. Entretanto, além de muitos deles serem onerosos, apresentam baixa eficiência na remoção de CBO_5 e moléculas de baixo peso molecular (Barthel, 1998). Adsorção, coagulação/floculação, oxidação avançada e filtração por membrana são considerados importantes métodos de tratamento importantes para a redução da carga orgânica residual presente no efluente vinícola. A combinação de tratamentos físicos, químicos e biológicos também tem sido estudada para estes efluentes.

- **Adsorção**

A adsorção é um fenómeno superficial, em que as moléculas da fase fluida (adsorvato) são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças de Van der Waals, formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas. O processo da adsorção é tanto mais eficiente quanto maior for a superfície do adsorvente, maior a concentração do adsorvato e menor a temperatura, já que é um processo exotérmico.

- **Coagulação/Floculação**

O processo de coagulação/floculação é usado quando se pretende remover elementos coloidais e partículas finas em suspensão, que não são possíveis de remover por sedimentação. Geralmente é adicionado um agente coagulante com o objetivo de destabilizar a carga superficial das partículas coloidais. Segue-se uma mistura do líquido que promove o choque das partículas coloidais destabilizadas que resulta na floculação, ou seja formação de flocos que vão aumentando o seu tamanho até poderem ser

removidas por filtração ou sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003). Apesar do efeito positivo na redução das partículas suspensas (33%-98% remoção de SST), os resultados na redução de carga poluente são pouco expressivos na maioria dos casos (1-53% da remoção de CQO). Estes resultados devem-se ao facto de a maior parte da carga poluente se encontrar na forma solúvel (Chrobak & Ryder, 2004).

- **Oxidação avançada**

Os processos de oxidação avançada (POAs) são métodos eficientes no tratamento de águas residuais caracterizadas por uma elevada carga orgânica. Estes processos, utilizados em EVs e que pode utilizar peróxido de hidrogénio (H₂O₂), reagente de Fenton, ozono, radiação UV ou combinação destes processos são também uma alternativa possível, apesar de serem técnicas economicamente difíceis de implementar (Peres, 2001; Bolzonella *et al.*, 2004). Entre os reagentes mencionados, o Fenton é um oxidante poderoso ambientalmente aceitável que permite oxidar a matéria orgânica presente no efluente, facilitando a decantação da matéria orgânica em suspensão e dos compostos fenólicos (Pirra, 2005). Apesar de produzirem lamas inorgânicas e ser um processo que envolve alguma complexidade, é eficaz na descoloração do efluente, tendo também uma elevada eficiência de remoção da toxicidade.

- **Filtração por membrana**

A filtração por membrana é uma técnica que utiliza uma barreira física, sob a forma de membrana porosa ou filtro, para separar as partículas num fluido, conforme a sua forma e o seu tamanho (EUFIC, 2005). É utilizada para atender a requisitos especiais em processos de separação de líquidos, através da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração ou osmose reversa (Métodos de filtração, 2010).

Processos Biológicos

Segundo Gonard (1992), citado por Pirra (2005), as águas residuais vinícolas têm um teor reduzido em elementos coloidais e partículas finas em suspensão, o que limita de uma forma geral a ação dos tratamentos físico-químicos, sendo substituído muitas vezes por tratamentos biológicos. O principal objetivo de um processo de tratamento biológico é a remoção de poluentes presentes nas águas residuais, tais como sólidos em suspensão, compostos orgânicos biodegradáveis, azoto, e fósforo, utilizando microrganismos que estão presentes no reator. Os processos biológicos podem ser divididos em 4 fases (Lemos, 2011):

1. Oxidação de substâncias orgânicas (CBO,CQO)

Substância orgânica + O₂ + enzima → CO₂ + H₂O

2. Crescimento bacteriano

Substância orgânica + O₂ + nutrientes (P;N) → Bactéria + CO₂ + H₂O

3. Decomposição de bactérias

Bactéria + O₂ → CO₂ + H₂O + nutrientes (P,N)

4. Atividade biológica

O aumento da velocidade de reação está relacionado com o aumento da temperatura, pelo qual é muito importante controlar este parâmetro. Temperaturas acima dos 37 °C podem causar problemas às enzimas, que embora não participem no desenvolvimento dos microrganismos, funcionam como agentes catalíticos que promovem o começo da reação.

Entre os diversos processos biológicos aplicáveis a efluentes vinícolas é possível destacar: digestão anaeróbia, lagoas arejadas, sistemas de lamas ativadas e reator biológica de leito móvel (Lucas & Peres, 2011).

A digestão anaeróbia é um processo que produz poucas lamas e consiste na decomposição da matéria orgânica por bactérias num meio onde não há a presença de oxigénio gasoso. É particularmente adequado para o tratamento de efluentes vinícolas, devido ao seu elevado conteúdo orgânico e pode tornar-se rentável através da co-geração de biogás. Já as lagoas arejadas e o sistema de lamas ativadas são processos frequentemente utilizados para remover a poluição gerada pelos efluentes das instalações agroindustriais (Lucas & Peres, 2011). As lamas ativadas baseiam-se num método biológico onde uma massa microbiana formada num tanque arejado estabiliza a matéria orgânica presente no esgoto. Nestes sistemas são frequentemente encontradas dificuldades de operação na tentativa de obter uma separação eficaz no sedimentador, assim como uma baixa produção de lamas (Jou & Huang, 2003; Oliveira, 2008). Com o intuito de contornar estes problemas, o reator biológico de leito móvel tem sido alvo de estudo pois surge como uma excelente alternativa a outros processos de tratamento.

2.3.4. Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

O tratamento com recurso ao Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR, *Moving Bed Biofilm Reator*) é um processo biológico altamente eficaz, que foi desenvolvido com base no sistema convencional de lamas ativadas e no processo com biofiltro (Kermani *et al.*, 2008). Pode ser implementado em estações de tratamento já existentes, sendo muitas vezes utilizado para melhorar o desempenho desses processos. Consiste numa tecnologia baseada na combinação de biomassa em suspensão e biomassa aderida (biofilme), tratando-se de um reator biológico híbrido, e foi desenvolvido pela empresa Kaldnes Miljøteknologi em parceria com o instituto de pesquisa norueguês no final da década de 80 (Odegaard, 1999).

Os MBBRs, considerados reatores híbridos, têm apresentado bons resultados quando avaliado o seu potencial na remoção de matéria orgânica e nas etapas de nitrificação e desnitrificação, sendo considerados como uma tecnologia promissora para tratamento de resíduos domésticos e industriais (Almada, 2012). Pode ser composto por um único reator ou vários reatores em série, podendo operar com ou sem a presença de oxigénio (sistema aeróbio ou anaeróbio).

Vantagens e Desvantagens

Cada vez mais, este processo é utilizado ao invés das lamas ativadas, devido a variadas razões tais como (Odegaard, 1999):

- ✓ Requer menos espaço para operar;
- ✓ Não é necessária de reciclo de lamas;
- ✓ A eficiência do tratamento é pouco dependente das características de separação das lamas, uma vez que a concentração da biomassa a ser separada é pelo menos 10 vezes menor do que a de sistemas convencionais;

Além destas, possui outras vantagens como (Dezoti & Bassin; Jahren *et al.*, 2002; Rusten *et al.*, 2006; Salvetti *et al.*, 2006; Vanzetto, 2012; Schneider, 2010):

- ✓ Estabilidade operacional;
- ✓ Flexibilidade de operação;
- ✓ Utilização de todo o volume útil do reator para o crescimento dos microrganismos;
- ✓ Elevada área de contato entre o biofilme e os substratos;
- ✓ Alta resistência a choques de carga orgânica e hidráulica;
- ✓ Redução de custos de implantação por dispensar etapas existentes nos processos convencionais de tratamento;

- ✓ Menor perda de carga quando comparado com os bioreatores com biofilme em leito fixo;
- ✓ Não está sujeito a problemas de entupimento ou colmatação do leito como nos biofiltros
- ✓ O biofilme aderido aos suportes é mais resistente a variações na composição do afluente, choques de carga, pH, temperatura e toxicidade.

Apesar das várias vantagens referidas, o processo MBBR apresenta algumas desvantagens como o elevado consumo energético associado ao sistema de aeração, responsável pelo fornecimento de oxigénio ao sistema e movimentação dos suportes no reator. Também o investimento inicial na construção do reator e a aquisição dos suportes móveis patenteados é referido por Almada (2012) como uma desvantagem do processo, pois dificulta a sua implementação.

2.3.4.1. Método de funcionamento do MBBR

Este processo avançado consiste num reator biológico híbrido, no qual organismos decompositores são mantidos tanto em suspensão no meio líquido, como também aderidos aos meios suportes plásticos. Estes suportes, de baixa densidade, ficam sujeitos à agitação promovida por sistemas de aeração ou de mistura, apresentando uma elevada superfície específica para a adesão dos microrganismos e proporcionando que sejam atingidas altas concentrações de biomassa e elevado tempo de retenção celular no reator (Zilli, 2013). Consequentemente, num mesmo volume de reator biológico é possível manter maior quantidade de biomassa e assim aportar maior quantidade de substrato para biodegradação (Oliveira, 2008). Para retenção dos meios suporte na saída do reator são utilizadas peneiras retangulares ou cilíndricas (Soler, 2013).

Como já anteriormente mencionado, os reatores MBBR podem operar com ou sem a presença de oxigénio. Nos sistemas aeróbios, os aeradores desempenham dupla função, isto é, são responsáveis pela oxigenação e pela manutenção dos suportes em movimento no meio reacional. O projeto adequado dos aeradores é de fundamental importância para o melhor desempenho do processo (Rusten *et al.*, 2006; Odegaard *et al.*, 1994). Já nos sistemas anóxicos/anaeróbios, é necessária a utilização de um agitador mecânico de forma a evitar a sedimentação de sólidos e promover a movimentação dos meios suportes, como se pode observar na Figura 4 (Schneider, 2010):

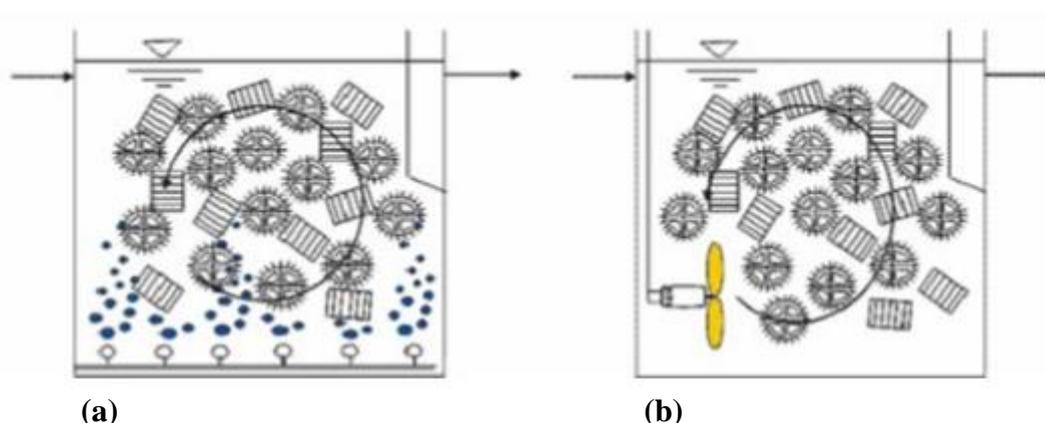


Figura 4 - Esquema de reator MBBR em sistema: (a) aeróbico e (b) anaeróbico.
Fonte: Veolia, 2008.

O desempenho do processo depende da disponibilidade dos suportes e da consequente formação do biofilme. Além disso, a carga orgânica volumétrica (COV) e a carga orgânica superficial (COS) são também fatores importantes no processo. A COV corresponde à carga orgânica aplicada ao reator biológico dividida pelo volume do mesmo, expressa em $\text{kg DBO ou DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e a COS é definida como a razão entre a carga orgânica afluyente e a área superficial total do meio suporte, sendo expressa em $\text{kg DBO ou DQO} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, (Rusten *et al.*, 1996).

Nos projetos de sistemas de tratamento com MBBR, pode utilizar-se um tanque de grande dimensão, com a degradação da matéria orgânica e a possibilidade de nitrificação no reator biológico, ou vários tanques em série. O tempo de retenção hidráulica (TRH) é um fator importante no processo, caso se pretenda a nitrificação através do MBBR. Com um TRH muito baixo, o desenvolvimento das bactérias nitrificantes fica comprometido, especialmente se a concentração de material orgânica for elevada, não podendo ocorrer o processo de nitrificação. Já um elevado TRH permite o crescimento e desenvolvimento de bactérias quimiolitotróficas responsáveis pelo processo nitrificante. Para um equilíbrio de remoção de matéria orgânica afluyente e TRH, e ainda de maneira a favorecer a nitrificação, pode utilizar-se processos multi-estágios ao invés da configuração com um tanque único. Deste modo, dispõem-se de vários bioreatores em série, onde a remoção da matéria orgânica é realizada nos primeiros tanques, onde a concentração é maior, sendo que nos últimos tanques grande parte da matéria orgânica já foi metabolizada, podendo realizar-se a nitrificação, como se observa na Figura 5 (Dezotti *et al.*, 2011):

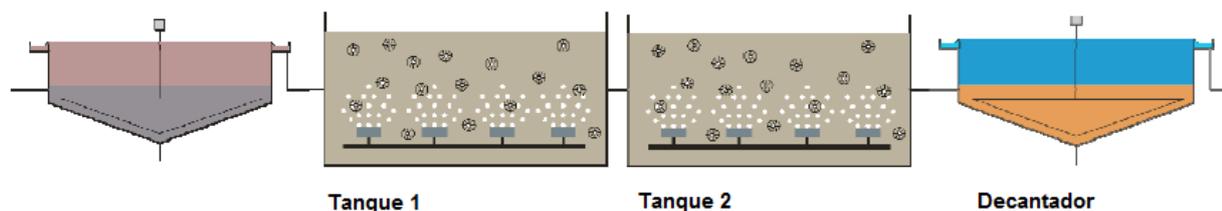


Figura 5 – Configuração de MBBRs em série com remoção de matéria orgânica e nitrificação.

Fonte: Oliveira, 2008.

2.3.4.2. Meios de suporte utilizados em sistemas MBBR

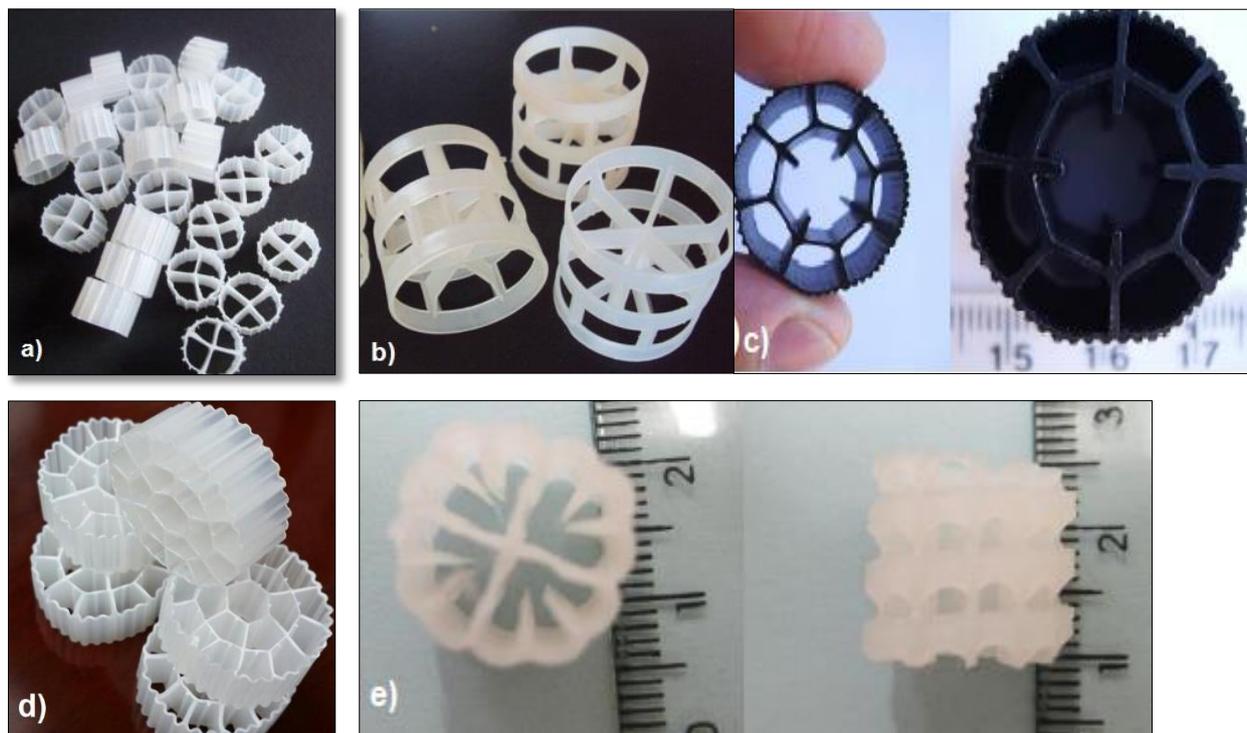
O MBBR utiliza suportes plásticos, também denominados de *biomédias*, fabricados geralmente em polietileno de alta densidade (PEAD) ou polipropileno (PP), utilizados para maximizar a área superficial disponível para o crescimento do biofilme ativo nos reatores (Rusten *et al.*, 2006). A densidade do meio suporte deve ser da ordem de $0,95 \text{ g/cm}^3$, permitindo uma fácil movimentação dentro dos reatores (Odegaard *et al.*, 2000). Devido à proximidade entre a densidade dos suportes e a da água, o leito de suportes possui fácil agitação e em condições em que a massa líquida não está em movimentação, estes tendem a flutuar (Haandel & Marais, 1999; Raandel & Lubbe, 2012). Existem diversos tipos de suportes para MBBR no mercado; entretanto os mais utilizados são os suportes desenvolvidos pela empresa AnoxKaldnes®, concebidos para o crescimento ativo do biofilme, mantidos em suspensão dentro do reator (Anoxkaldnes, 2014). Segundo Rusten *et al.* (2006), o modelo K1 da AnoxKaldnes® é o mais utilizado, provavelmente devido ao seu formato, que permite uma boa hidrodinâmica dentro do reator.

Os suportes têm tamanhos e formatos distintos, sendo a forma cilíndrica a mais empregada, com 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura, contendo corrugações externas e divisões internas (Dias, 2011). O desenvolvimento mais recente da tecnologia aponta para suportes na forma de disco. Um dos principais parâmetros para seleção do suporte empregue no processo MBBR é a área superficial específica, a qual é definida como a razão entre a totalidade da área do meio suporte e o volume por ele ocupado (Zilli, 2013). Na Tabela 3 estão representados diferentes tipos de suporte utilizados no processo MBBR.

Tabela 3 – Configurações de alguns suportes utilizados em processo MBBR.**Fonte:** Oliveira, 2008; Reis 2007; Raandel & Lubbe, 2012; Rusten *et al.*, 2006.

Meio suporte	Forma	Densidade (g/cm ³)	Material	Diâmetro (mm)	Área superficial específica (m ² /m ³)
Kaldnes (K1)	Cilíndrica	0,95	PEAD	9,10	500
Kaldnes (K3)	Cilíndrica	0,95	PEAD	25	500
Kaldnes (K5)	Cilíndrica	0,95	PEAD	25	800
AMBIO	Cilíndrica	0,99	PEAD	25	500
BiofilmChip P	Cilíndrica	-	PEAD	45	900
Anel Pall	Cilíndrica	0,95	PEAD	16	1050

Na Figura 6 estão representados alguns dos suportes utilizados no processo MBBR.

**Figura 6** – Suportes plásticos usados em MBBR: a) Kaldnes K1; b) Anéis plásticos tipo Pall Ø 25 mm; c) Degremont; d) Kaldnes K3; e) Aqwise.**Fonte:** Oliveira, 2008; Salvetti *et al.*, 2006; Reis, 2007.

2.3.4.3. Aplicações

A tecnologia MBBR pode ser utilizada no tratamento de efluentes para diversas finalidades, como remoção de matéria orgânica (CBO,CQO), nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo.

Os sistemas MBBR podem ser utilizados com distintas configurações, podendo também ser combinados com processos físico-químicos, dependendo do objetivo a ser alcançado com o tratamento, conforme descrito a seguir (Figura 7).

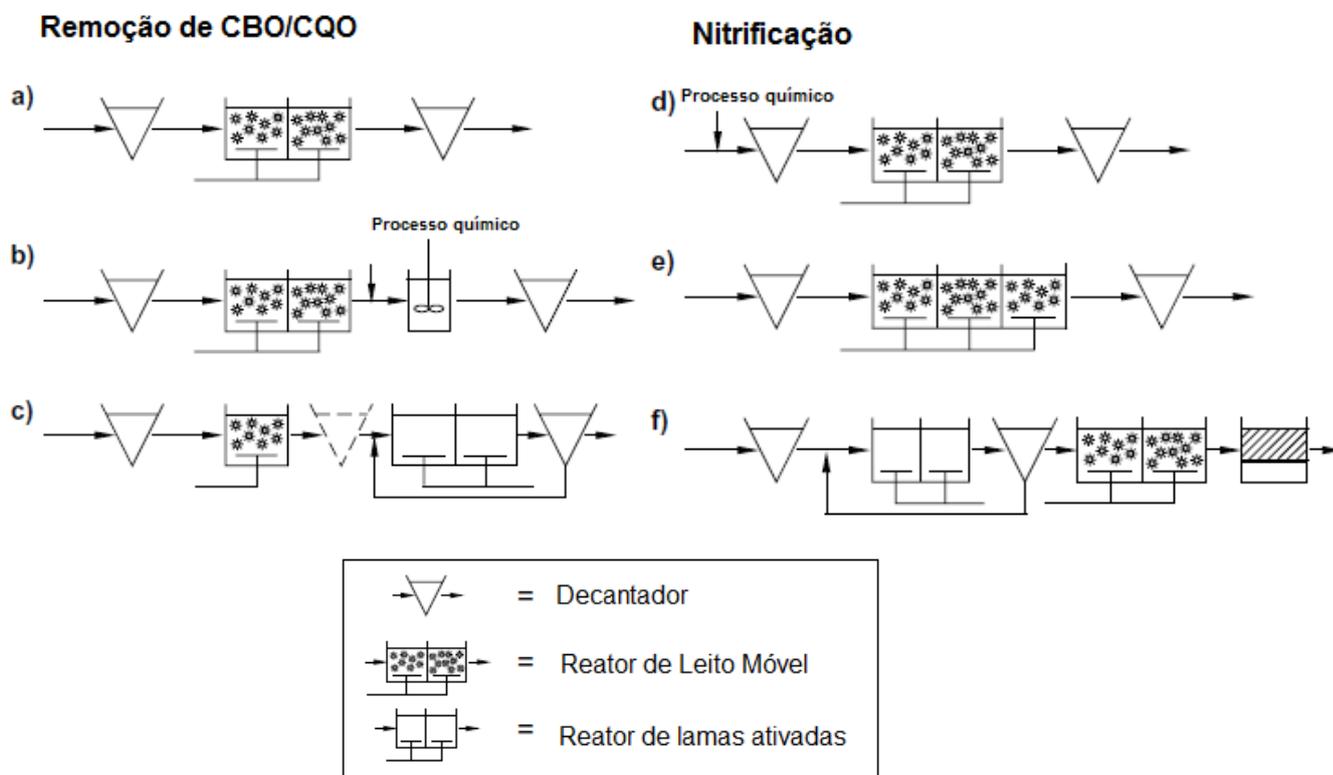


Figura 7- Diagrama de diversas aplicações do MBBR.

Fonte: Odegaard, 1999.

Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica do efluente como o CBO e CQO, é um dos passos mais importantes e relevantes no processo de tratamento. Os processos com biofilme, em geral, apresentam grande capacidade para depuração da matéria orgânica. O MBBR, particularmente, tem a possibilidade de operar em condições mais adversas, como por exemplo, elevadas cargas orgânicas de entrada (Reis, 2007). Um dos parâmetros que

apresenta maior influência no desempenho de processos biológicos que tenham como objetivo a remoção da matéria orgânica é a carga volumétrica de alimentação. O tempo de residência também é um fator a ter em consideração, e geralmente este assume valores baixos, entre os 15-90 minutos, dependendo também da carga orgânica aplicada (Bassin & Dezotti, 2008). Na Figura 8, encontra-se um esquema representativo das várias etapas presentes na remoção de matéria orgânica do efluente no processo MBBR.

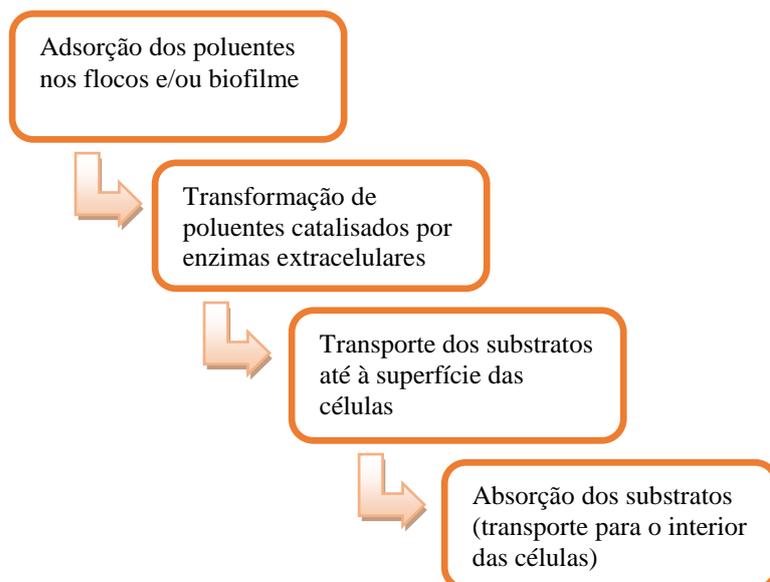


Figura 8 – Etapas envolvidas na remoção de matéria orgânica do efluente.

Fonte: Adaptado de Sant’Anna Jr, 2010.

Como já referido anteriormente, a tecnologia MBBR pode ser combinada com outros processos com o intuito de melhorar o desempenho de unidades de tratamento biológico já existentes. Na Figura 7b) podemos observar a combinação da tecnologia MBBR com processos de tratamento químico (coagulação/floculação), quando se pretende a remoção de fósforo. Já na Figura 7c) podemos analisar a aplicação de MBBR como pré-tratamento para o sistema de lamas ativadas, de modo a aumentar a eficiência do processo. Outra vertente destes reatores híbridos é a combinação de reatores de leito móvel com biofilme com reatores descontínuos sequenciais, *Sequential Batch Reactor* (RBS), dando origem ao reator representado pela sigla RBBS, (Reator Biológico Descontínuo Sequencial), que também tem sido usado na remoção de matéria orgânica, mas mais particularmente na remoção de nutrientes, como o azoto, isto porque este sistema propicia o desenvolvimento de bactérias de crescimento lento (bactérias nitrificantes). As eficiências de remoção de matéria orgânica de águas residuais em sistemas MBBR descritas na literatura são semelhantes às do processo convencional de lamas ativadas, atingindo valores equivalentes a 95% (Bassin & Dezotti, 2008).

Nitrificação/Desnitrificação

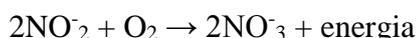
A descarga de nutrientes, como o azoto, nos cursos de água tem consequências adversas quer para o ambiente, quer para o Homem, pelo que tem de ser removido das águas residuais antes de serem descarregadas nos cursos de água. A remoção biológica do azoto é feita através da nitrificação e consequente desnitrificação, ocorrendo a libertação de azoto para a atmosfera sob forma de gás quase inerte (N₂) (Almstrand, 2012).

A nitrificação é nome dado ao processo de formação de nitratos, a partir de amoníaco (NH₃), na presença de dois géneros de bactérias quimiosintetizantes, denominadas de bactérias nitrificantes e em condições estritamente aeróbias. Este processo desenvolve-se em duas fases:

1. Transformação de amoníaco em nitrito

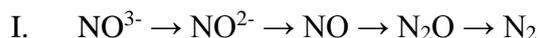


2. Conversão de nitritos para nitratos

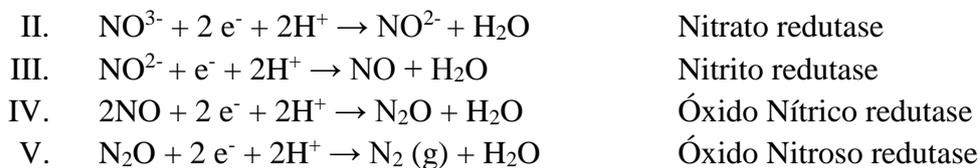


As bactérias presentes na reação 1 denominam-se *Nitrosomas* e *Nitrosococcus* e na reação 2 entram as bactérias denominadas *Nitrobacter*. Estas são autotróficas e utilizam carbono inorgânico (CO₂) para a síntese celular. O produto final destes processos, o nitrato, fica assim disponível no solo para as plantas (Infopédia). Este processo é influenciado pelos mesmos fatores ambientais de outros processos aeróbios, como: carga de matéria orgânica aplicada, temperatura, pH, alcalinidade, concentração de oxigénio dissolvido no reator, concentração total de azoto no meio, toxicidade causada por compostos orgânicos ou metais pesados e também pelo histórico do biofilme (Metcalf & Eddy, 2003; Temido, 2010).

A desnitrificação é a redução biológica do produto final da nitrificação (nitrato) a azoto, tendo o material orgânico como redutor, onde há a transformação de NO₃ para N₂, como representado na equação I (Temido,2010). Este processo é realizado por diversas bactérias do solo, que podem ser anaeróbias facultativas ou anaeróbias sendo, entre outras, as dos géneros *Pseudomonas*, *Bacillus* e *Achromobacter*.



De forma mais detalhada, cada uma das reações e as enzimas catalisadoras estão representadas nas Equações II, III, IV e V (Dezotti, 2011).



As taxas de nitrificação e desnitrificação são influenciadas pela carga orgânica aplicada, concentração de oxigénio dissolvido no reator, quantidade de azoto, temperatura, pH e alcalinidade (Rusten *et al.*, 2006).

2.3.4.4. Aspetos Operacionais

Razão de recheio (V_S/V_R) ou fração de enchimento (%)

Este parâmetro refere-se à quantidade de suportes plásticos que são introduzidos no reator e define-se como a razão entre o volume ocupado pelos suportes e o volume total do reator (V_S/V_R). No sistema MBBR esta fração de enchimento pode ser modificada conforme desejado, de acordo com a área específica que seja necessária, embora sejam recomendadas frações de enchimento entre os 30%-70% do volume total do reator, de modo a permitir condições adequadas de mistura e propiciar uma boa movimentação dos suportes (Levstek & Plazl, 2009). Estes valores variam de autor para autor, pois segundo Sokól (2003), a razão V_S/V_R recomendada é de 55%, enquanto outros autores afirmam que a fração deve ser maior (60-70%). Quando são utilizadas altas razões de enchimento torna-se difícil proporcionar uma boa movimentação dos suportes, levando a formação de biofilmes mais espessos e, conseqüentemente, a uma queda no desempenho do processo, pois as bactérias que se encontram nas camadas mais profundas do biofilme não conseguem aceder ao substrato e ao oxigénio dissolvido. Nestes casos, uma maneira de melhorar a eficiência do processo é aumentando o caudal de ar dentro do reator, tendo também em conta que serão mais elevados os gastos energéticos. Uma adequada fração de enchimento evita problemas relacionados à hidrodinâmica, que por sua vez apresenta efeito decisivo na espessura do biofilme e conseqüentemente no desempenho do processo.

Hidrodinâmica do reator

As condições de mistura e a hidrodinâmica do reator constituem uma peça chave no projeto de reatores de biofilme, referindo-se este último aspeto ao campo de velocidade no interior do reator, à ocorrência da segregação do suporte, ao surgimento de zonas estagnadas, entre outros fatores (Dias, 2011). A hidrodinâmica pode ser afetada caso a razão de recheio tenha sido superior aos valores estabelecidos como ideais para estes sistemas, gerando regiões com acumulação de suportes no reator. Os agregados microbianos formados em sistemas com biofilme normalmente são densos e geram uma distância difusional relativamente grande, fazendo com que o transporte de solutos do meio líquido para os microrganismos seja lento, quando comparado com as cinéticas de degradação (Bassin & Dezotti, 2008). Desta forma, o biofilme ideal precisa de ter uma espessura fina e estar distribuído uniformemente na superfície do suporte, sendo a espessura recomendada menor do que 100 μm , para que ocorra a completa penetração do substrato. Um fator importante que deve ser tido em conta é a turbulência dentro do reator, pois além de influenciar a transferência de oxigénio dissolvido e de nutrientes aos microrganismos, evita também a formação de zonas estagnadas com a consequente diminuição da eficiência do processo (Odegaard, 2006). Quando esta é muito elevada dá-se o desprendimento do biofilme dos suportes, gerando-se uma elevada concentração de sólidos suspensos (SS) na fase líquida. Há portanto, uma necessidade de se assegurar boas condições hidrodinâmicas de modo a evitar a ocorrência de segregação no suporte e o surgimento de zonas estagnadas.

Formação de biofilme

Observa-se que o desempenho do processo é dependente da disponibilidade do meio suporte e da consequente formação de biofilme. Os biofilmes são sistemas extremamente complexos, constituídos por colónias microbianas, que se desenvolvem dentro do reator aderidos em suportes plásticos, cuja estrutura e composição são funções da idade do biofilme e das condições ambientais e operacionais (Stoodley *et al.*, 2002). Para uma célula microbiana, são inúmeras as vantagens de estar contida num material suporte, particularmente no que se refere à proteção contra agentes agressivos, como compostos recalcitrantes encontrados em alguns efluentes industriais. Devido à elevada hidratação da matriz polimérica, o conjunto microbiano apresenta uma elevada resistência à desidratação e outro ponto a ser tido em conta é que os processos com biofilme, em geral, podem apresentar maior potencial de depuração de matéria orgânica, devido à elevada atividade microbiana (Bassin & Dezotti, 2008). A formação do biofilme nos suportes é normalmente feita com a adição de um inóculo de uma cultura mista de bactérias proveniente de um sistema biológico, grande parte das vezes proveniente de sistemas de lamas ativadas, que tenha um bom desempenho e que não esteja associado a instabilidades operacionais (Almada, 2012). Os microrganismos presentes na formação do biofilme podem dividir-se em dois grupos (Dezotti, 2008; Schneider, 2010):

- ✓ **Decompositores:** representam 95% da população microbiana e ocupam o último nível trófico na cadeia alimentar, sendo responsáveis pela degradação das substâncias presentes no efluente. Os mais importantes organismos decompositores são os fungos e bactérias heterotróficas, também podendo entrar alguns protozoários osmotróficos. Os seres heterotróficos alimentam-se de outros seres vivos pois não conseguem produzir o seu próprio alimento e os seres osmotróficos são aqueles que absorvem alimento, em vez de ingeri-lo.
- ✓ **Consumidores:** São aqueles que se alimentam de bactérias e protozoários, contribuindo também para a degradação de poluentes, sendo os mais frequentemente usados os protozoários fagotróficos e os metazoários microscópicos. Os protozoários fagotróficos, ao contrário dos osmotróficos ingerem alimentos sólidos.

A formação de biofilme pode ser descrita através de três etapas descritas a seguir e representada na Figura 9 (Xavier *et al.*, 2003; Dezotti, 2008):

1. Adesão de algumas células livres aos suportes móveis;
2. Fixação das células bacterianas aos suportes, que se alimentam, crescem e reproduzem, com a presença de nutrientes dentro do reator. Células dispersas e material particulado, presentes no meio líquido, aderem ao biofilme;
3. Perda de material celular e de agregados de maior dimensão.

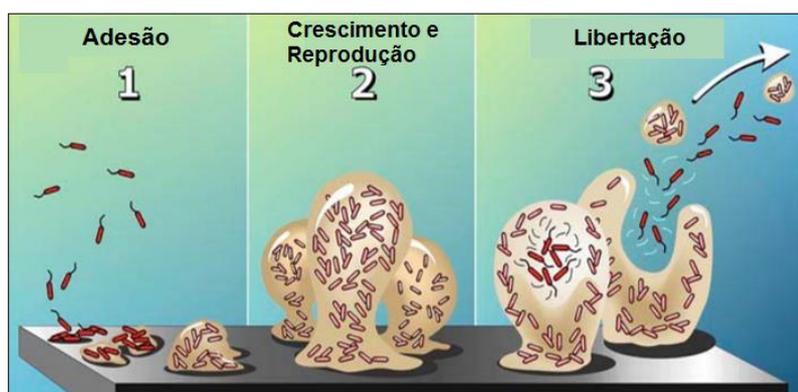


Figura 9 – Etapas de formação do biofilme.

Fonte: (Biofilm bacteria, 2003).

O biofilme formado nos suportes de MBBR destinados à remoção de matéria orgânica é mais espesso do que o biofilme formado em sistemas voltados para a remoção de azoto (nitrificação/desnitrificação) (Dezotti, 2011). Isto deve-se ao facto de que as bactérias autotróficas nitrificantes são bastante sensíveis a alterações do meio, e desse modo, qualquer problema ambiental pode inibir a ação das bactérias e consequentemente a

formação do biofilme. Além disso, a carga de material orgânico é muito superior e a quantidade de microrganismos envolvidos na degradação destes substratos é muito superior em relação ao segundo sistema de nitrificação. Nos casos gerais, a caracterização da biomassa faz-se com base na concentração de sólidos totais (ST), tanto aqueles que estão aderidos aos meios suportes, como aqueles que se encontram em suspensão dentro do reator.

Oxigénio dissolvido

A concentração de oxigénio dissolvido (OD) é um parâmetro que deve ser medido e monitorizado frequentemente no processo MBBR, pois é uma variável limitante no tratamento biológico. Um nível de oxigénio dissolvido entre 2,0 a 3,0 mg.L⁻¹ é suficiente para os organismos removerem a matéria orgânica presente no efluente. Em sistemas aeróbios, o fornecimento de ar desempenha dupla função: fornecimento de oxigénio aos microrganismos e movimentação dos suportes móveis. Alguns sistemas poderão precisar de uma concentração mais elevada de OD devido aos problemas de difusão através do biofilme. No entanto, a utilização de uma concentração muito superior à requerida para a biodegradação aeróbia poderá criar um forte borbulhamento, que posteriormente irá criar choques entre os suportes, dificultando a fixação do biofilme. Os arejadores devem ser projetados para que não ocorra a formação de zonas mortas, arejando uniformemente todo o reator (Rusten *et al.*, 2006).

Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

O tempo de retenção hidráulico é definido como a relação entre o volume do reator e o caudal de alimentação do efluente e refere-se ao tempo necessário de permanência das bactérias no reator para que estas efectuem a decomposição da matéria orgânica e/ou a nitrificação. Este fator depende do tipo de efluente e das condições do sistema, mas geralmente é um valor baixo, estando entre os 1,5h-3h (Odegaard, 2006). Já no processo de nitrificação, os TRH são mais elevados (3h-6h) devido às características das bactérias nitrificantes. Estas bactérias autotróficas apresentam velocidades de crescimento celular bastante reduzidas e são bastante sensíveis a alterações no meio. Sendo assim, em sistemas MBBR onde se pretende a remoção de matéria orgânica e a nitrificação no mesmo reator quem define o TRH ideal é a etapa de nitrificação.

2.4. Legislação

Como já referido anteriormente, a empresa vinícola gera efluentes vinícolas com elevada carga orgânica, que quando descarregados nos meios naturais causam diversos impactes ambientais. A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente de modo a evitar estes problemas de poluição, levou à adoção de leis e regulamentos para as atividades industriais. Em Portugal, existem várias legislações, e assumem particular importância no capítulo da proteção das águas a Diretiva do Quadro de Água, o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, o Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho e o Decreto Regulamentar 23/95 de 23 de Agosto, existindo outras de menor importância.

O Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho (alterado pelos Decreto-Lei n.º 149/2004 de 22 de Junho, Decreto-Lei n.º 348/98 de 9 de Novembro e Decreto-Lei n.º 198/2008 de 8 de Outubro) transpõe a diretiva 91/271/CEE de 21 de Maio relativamente à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático. Este diploma tem como objetivo a proteção das águas superficiais dos efeitos das descargas de águas residuais urbanas nos meios aquáticos em função da sensibilidade do meio de descarga e do tamanho do aglomerado populacional (em equivalentes de população) gerador da descarga. O diploma vem também definir zonas sensíveis e zonas menos sensíveis e os seus respetivos tratamentos para descarga, assim como a imposição de concentrações de descargas que devem ser cumpridas na descarga de águas residuais urbanas, como se pode observar na Tabela 4 (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho, 1997):

Tabela 4 – Valores limite de descarga e percentagem mínima de redução de poluente das águas residuais urbanas.

Fonte: Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho.

Parâmetro	Concentração	% Mínima de redução
CBO₅ (mg O₂/L)	25	75
CQO (mg O₂/L)	125	70-90
SST (mg/L)	35 (10 000 - 100 000 p.e) 60 (mais de 100 000 p.e)	90
P (mg P /L)	2 (10 000 - 100 000 p.e) 1 (mais de 100 000 p.e)	80
N (mg N /L)	15 (10 000 - 100 000 p.e) 10 (mais de 100 000 p.e)	70-80

O Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, que revogou o Decreto-Lei n.º74/90 de 7 de Março, visa a preservação do ambiente e a gestão integrada dos recursos hídricos, estabelecendo normas, critérios e objetivos de qualidade com o objetivo de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Este diploma introduz o conceito de Valor Limite de Emissão (VLE), que pode ser definido como “a concentração ou nível de um parâmetro que não deve ser excedido pela instalação durante um ou mais períodos de tempo na descarga no meio aquático e no solo” (Decreto-Lei nº 236/98, 1998).

Na Tabela 5 estão apresentados alguns VLE dos parâmetros de descarga de águas residuais com maior relevância para a atividade vinícola.

Tabela 5 – Valores limite de exposição (VLE) de alguns constituintes das águas residuais.

Fonte: Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

Parâmetros	Unidades	VLE
pH	Escala de Sorensen	6-9
CQO	mg O ₂ /L	150
CBO₅	mg O ₂ /L	40
SST	mg/L	60
Fenóis	mg C ₆ H ₅ OH /L	0,5
		10
Fósforo Total	mg P /L	3 (afluentes a lagoas ou albufeiras) 0,5 (lagoas ou albufeiras)
Azoto Total	mg N/L	15

O Decreto Regulamentar nº 23/95 de 23 de Agosto, que aprova o regulamento geral dos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e de drenagem de águas residuais (Decreto Regulamentar 23/95, 1995), vem introduzir condicionantes específicas às adegas, referindo no ponto 1 do artigo 196.º que “as águas residuais das indústrias alimentares, de fermentação e de destilaria, só podem ser admitidas nos coletores públicos desde que seja analisada a necessidade, caso a caso, de pré-tratamento” (Pirra, 2005).

O Decreto-Lei n.º58/2005, de 29 de Dezembro transpõe a diretiva 2000/60/CE de 23 de Outubro, e é conhecida como Diretiva Quadro da Água, que é o principal instrumento da política da União Europeia relativa à água (Decreto-Lei n.º58/2005, 2005). Aborda a gestão da água, tendo por base a minimização dos consumos e estabelece um quadro de ação comunitária para a proteção das águas de superfície interiores, das águas de transição, superficiais e subterrâneas (Vieira, 2009).

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização do efluente e das lamas

Para este trabalho utilizaram-se efluentes industriais vinícolas, vindos de uma adega da zona centro de Portugal. Foram usados dois tipos de efluentes vinícolas diferentes: um efluente por tratar (Efluente 1), e um efluente já tratado pelo sistema de lamas ativadas (Efluente 2), ambos originados em etapas realizadas em época baixa. O objetivo desta escolha foi o de avaliar a eficiência de tratamento do MBBR no efluente por tratar, e verificar a possibilidade de tratar ainda mais o efluente já tratado.

Estes EVs efetuam um percurso para o seu tratamento, que começa na saída da adega, em época baixa, sendo conduzidos para uma Estação de Pré-tratamento de Águas Residuais Industriais (EPTARI) onde vão ser tratados de maneira a diminuir a sua carga orgânica, para que de seguida estes possam ser encaminhados para a ETAR Municipal que recebe efluentes domésticos e industriais com uma concentração máxima de $CQO = 700 \text{ mg O}_2/\text{L}$. A Figura 10 pretende ilustrar um esquema representativo do percurso efetuado pelos efluentes vinícolas durante o seu tratamento.

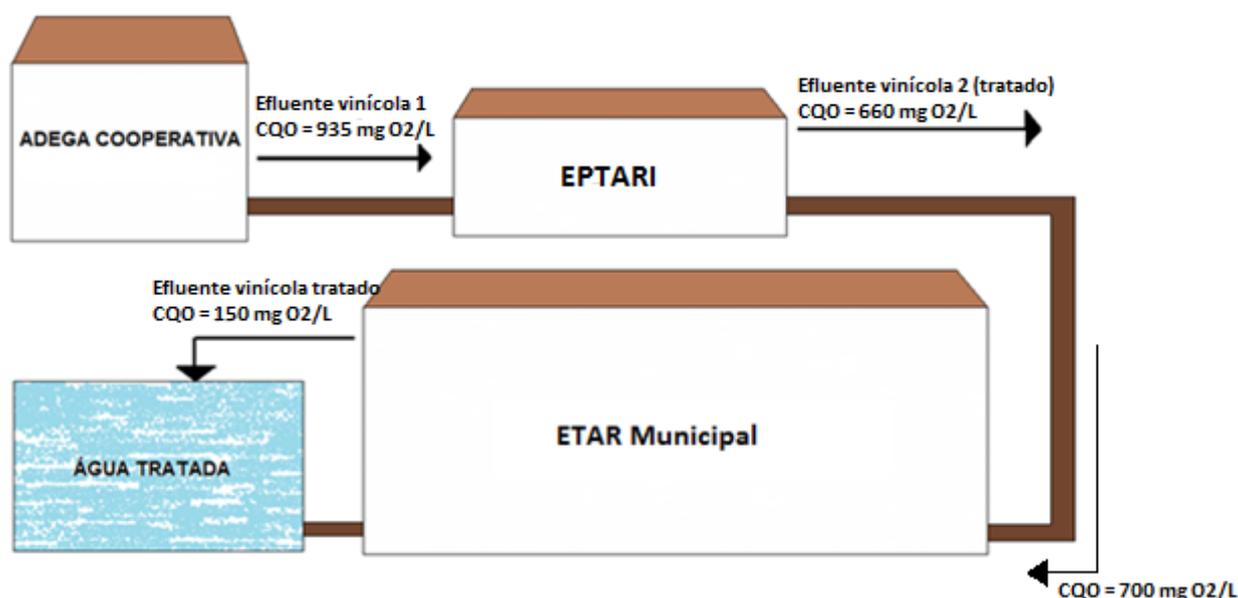


Figura 10 – Representação do percurso efetuado pelos EVs antes de serem descarregados em meio natural.

Estes efluentes foram recolhidos na EPTARI e transportados para o laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química, onde foram preservados num bidão de aproximadamente 20 L à temperatura ambiente, como mostra a Figura 11.

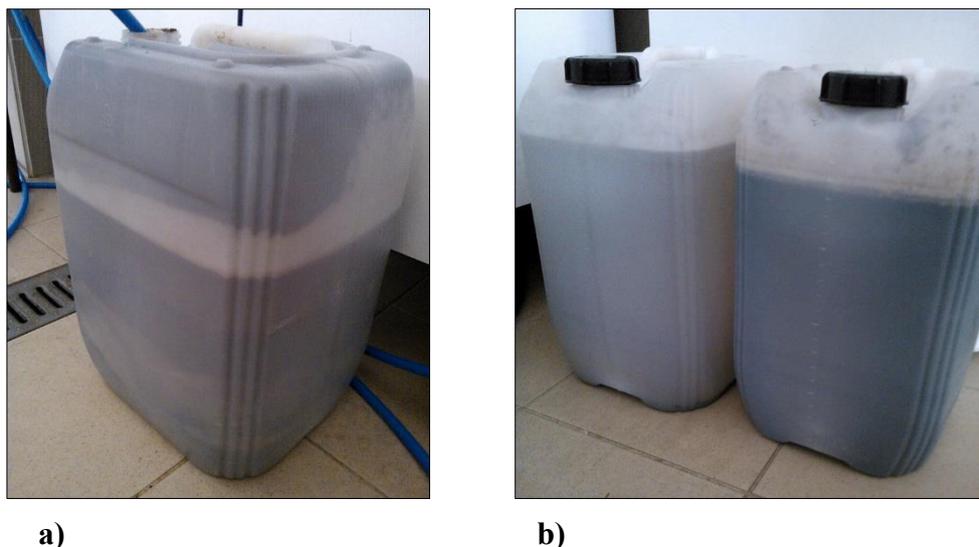


Figura 11 - a) Bidão com Lamas b) Bidões com efluente vinícola tratado e por tratar.

Foi medida a CQO dos efluentes vinícolas, para a sua caracterização e para determinação da sua eficiência de remoção através do processo MBBR. Foram também avaliados outros parâmetros relativos ao efluente, como se pode observar na Tabela 6:

Tabela 6 - Características físico-químicas iniciais dos efluentes vinícolas.

Parâmetro	Efluente 1	Efluente 2
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	157	99,8
CQO (mg O ₂ /L)	935	660
pH	7,78	7,10
SST (mg/L)	2376,7	1603,3
SSV (mg/L)	436,7	298,3
TKN (mg/L)	10,3	-

Com a análise da tabela verifica-se que tanto o efluente tratado, como o efluente por tratar possuem elevados valores de CQO, e portanto estes precisam de passar por um tratamento para poderem ser descarregados num meio natural, sem causar impactes ambientais negativos. Como já referido anteriormente, os valores para descarga final em termos de CQO não devem exceder os 150 mg O₂/L (Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto). Relativamente ao pH da amostra dos efluentes, estes são ligeiramente alcalinos. A análise dos sólidos permite observar um elevado conteúdo de SST, sendo mais elevado o conteúdo no efluente 1, pois este ainda não passou por nenhum processo de tratamento, ao contrário do efluente 2, que já apresenta um menor teor em sólidos.

As lamas utilizadas para o inóculo do sistema foram também provenientes da EPTARI da mesma Cooperativa, estando já aclimatadas ao efluente, isto é, estando já os microrganismos adaptados ao meio que os rodeia. Foi medido o seu CQO e obteve-se um valor de 985 mg O₂/L. Estas foram transportadas e armazenadas em bidões de aproximadamente 20 L e mantidas à temperatura ambiente (Figura 11).

3.2. Caraterização do sistema reacional

Os ensaios para avaliação do desempenho do processo MBBR foram efetuados no laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química (DEQ), onde foram utilizados dois gobelés de vidro de 600 mL cada (Figura 12b)), sendo estes os dois reatores em questão (R1 e R2), e com uma fração de enchimento V_s/V_r (quociente entre o volume dos suportes e o volume total do reator), de suportes K1 da AnoxKaldnes[®], de aproximadamente 20% do volume total do reator, equivalente a aproximadamente 120 mL. O reator 1 (R1) continha o efluente por tratar e o reator 2 (R2) o efluente tratado. O sistema MBBR foi operado em sistema aeróbio, com a utilização de uma bomba *Air Pump AC-9601 e Air Pump AC-9602* (Figura 12a)) para o R1 e R2 respetivamente, que chega ao reator por meio de um difusor poroso de forma a fornecer oxigénio aos microrganismos e a promover a movimentação dos suportes. Fizeram-se experiências com várias concentrações de efluente nos dois reatores, como se pode observar no Apêndice II.

Os sistemas foram alimentados em média uma vez por semana, isto é, sempre que se verificava uma baixa eficiência na remoção de CQO, adicionava-se efluente aos reatores. Para esta adição, era vertido para uma proveta efluente vinícola diretamente do bidão, sendo de seguida colocado no interior do reator, sem retirar sobrenadante, pois parte do líquido sofria evaporação, devido às temperaturas onde estava contido o reator.

Posteriormente testou-se o efeito dos suportes K1 da AnoxKaldnes no efeito da remoção de CQO do efluente 1, comparando um sistema com suportes e um sistema sem suportes, com as mesmas condições iniciais e o mesmo tempo de retenção hidráulico do efluente no reator.



a)

b)

Figura 12 - Representação do sistema reacional do MBBR: a) Bomba de ar AC-9602; b) Reator 1 e 2.

3.3. Meios suportes utilizados

Os suportes utilizados no trabalho experimental para o crescimento do biofilme foram os K1 da AnoxKaldnes®, que segundo Rusten *et al.* (2006) permitem uma boa hidrodinâmica dentro do reator. Estes suportes, feitos em polietileno de alta densidade, têm dimensões de 7 mm de espessura e 9 mm de diâmetro aproximadamente. Têm uma forma cilíndrica, possuem uma área superficial específica (interna) de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e uma densidade de $0,95 \text{ g}/\text{cm}^3$. Em cada um dos reatores foram introduzidos cerca de 100 suportes, que preencheram cerca de 20% do volume total do reator (120 mL em 600 mL). Na Figura 13 podem observar-se os suportes utilizados no processo MBBR.

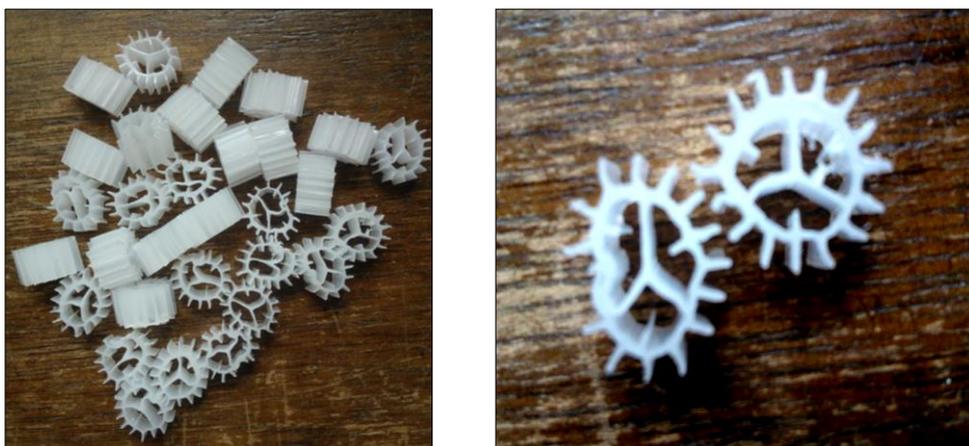


Figura 13 – Suportes Kaldnes K1 utilizados no processo MBBR.

3.4. Parâmetros avaliados e frequência analítica

Foram vários os parâmetros quantificados neste processo, de modo a avaliar as diferentes eficiências de remoção de matéria orgânica no interior do R1 e do R2, que podem ser observados na Tabela 7:

Tabela 7 – Frequência de medição de alguns parâmetros no processo MBBR.

Parâmetros	Frequência Analítica
Carência Química de Oxigênio (CQO)	2 vezes por semana
Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO)	3 vezes (total)
pH	Quase todos os dias úteis
Temperatura	Quase todos os dias úteis
Oxigênio Dissolvido	Quase todos os dias úteis
Sólidos Suspensos Totais (SST)	2 vezes por semana
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	2 vezes por semana
Azoto Total de Kjeldahl (TKN)	1 vez (total)

3.5 Métodos Analíticos

Neste capítulo são descritas as técnicas analíticas utilizadas em laboratório para a medição e determinação de alguns parâmetros intervenientes no processo MBBR.

3.5.1 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio dos efluentes vinícolas, que mede a quantidade de matéria orgânica suscetível de oxidar por meios químicos, é determinada a partir do método colorimétrico 52220 do *Standard Methods*. Para a medição do CQO através deste método, são utilizadas duas soluções: a solução digestão e a solução ácida. A primeira é uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e para a preparação desta solução são medidas 12 g de $K_2Cr_2O_7$ e colocadas num forno durante 2 horas a 105 °C, retirando-se de seguida e deixando-se arrefecer durante 1 hora num excicador. Pesam-se de seguida 11,77 g da mesma substância e adicionam-se cerca de 800 mL de água destilada num balão de 1L. Após esta etapa, adicionam-se 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), completando o resto do volume com água destilada. Para a preparação da solução ácida são medidos 9,6 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) e dissolvidos num litro de concentração de ácido sulfúrico (H_2SO_4), deixando repousar durante 2 dias. Para a aplicação desta técnica, em cada tubo de ensaio adicionam-se 1,5 mL de solução digestão, 3,5 mL de solução ácida e 2,5 mL de amostra e de seguida colocam-se os tubos no termoreator, onde são deixados durante 2 horas a 150°C. De seguida são retirados e arrefecidos. Passado uma hora, estando os tubos já frios, medem-se as absorvâncias a 605 nm, num fotómetro (*Photolab S6 WTW*), cuja

imagem se apresenta na Figura 14. Depois de lidas as absorvâncias, esses valores são convertidos em valores de CQO, através da reta de calibração, feita previamente com base nas diferenças das concentrações de hidrogenoftalato de potássio ou biftalato de potássio (KPH), que corresponde a diferentes valores de CQO em mgO_2/L .

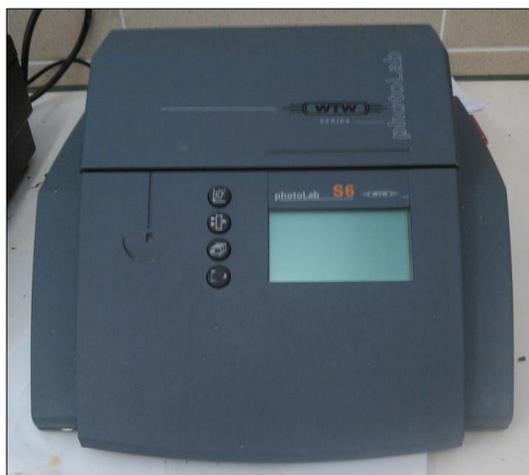


Figura 14 – Fotômetro utilizado para a medição de CQO.

3.5.2 Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅)

A carência bioquímica de oxigênio, definida pela quantidade de oxigênio consumido na degradação da matéria orgânica, durante 5 dias por processos biológicos, é um dos parâmetros importantes a medir, pois tal como o CQO, define o grau de poluição das águas residuais. Para medir este parâmetro é necessário fazer uma diluição de água que contenha cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e uma solução tampão que contenha fosfato monopotássico (KH_2PO_4), dipotássio de fosfato (K_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato dissódico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Após preparar a solução, esta tem que arejar durante 24 horas antes da realização do teste. Num balão de Erlenmeyer de 300 mL, introduzem-se 300 μL de inóculo, água de diluição e um volume de amostra. Para o inóculo, foram utilizadas as mesmas lamas que se usaram para preparar o sistema MBBR, e baseando-se na Tabela 8, determinou-se qual o volume de amostra a usar, dependendo da concentração inicial de CQO do efluente.

Tabela 8 – Volume de amostra a utilizar conforme a gama de CQO em que o EV se encontra.

Volume (mL)	Gama CQO (mgO ₂ /L)
0.02	30 000 – 105 000
0.05	12 000 – 42 000
0.10	6 000 – 21 000
0.20	3 000 – 10 500
0.50	1 200 – 4 200
1.0	600 – 2 100
2.0	300 – 1 050
5.0	120 – 420
10.0	60 – 210
20.0	30 – 105
50.0	12 – 42
100.0	6 – 21
300.0	0 - 7

Após o balão de Erlenmeyer estar cheio, mede-se a concentração de oxigénio dissolvido inicial com o aparelho *WTW inoLab 740*, colocando-se, onde de seguida o balão num tanque termostaticado a aproximadamente 20°C, durante 5 dias, como se observa na Figura 15. Ao fim de 5 dias, volta-se a medir a concentração de oxigénio dissolvido, podendo calcular-se o CBO₅ através da seguinte fórmula:

$$I. \quad CBO_5 = \frac{([O_2]_i - [O_2]_f) - ([O_2]_{bi} - [O_2]_{bf})}{\frac{V_{amostra}}{V_{total}}}$$

Onde [O₂]_i e [O₂]_f representam os valores medidos de oxigénio dissolvido antes do teste e 5 dias após o teste, respetivamente, sendo [O₂]_{bi} e [O₂]_{bf} relativamente ao branco. Os resultados obtidos irão ser apresentados mais à frente neste documento.



Figura 15 – Tanque para medição de CBO₅.

3.5.3 Oxigênio Dissolvido (OD), Temperatura e pH

O oxigênio dissolvido, que deve ser no mínimo 0,5 mg/L, foi medido diariamente em conjunto com a temperatura, através do aparelho *WTW inoLab 74*, representado na Figura 16. Também o pH das amostras foi determinado diariamente, num medidor de pH (*Crison micropH 2002*), previamente calibrado com solução tampão de pH=4,0 e 7,0.



a)



b)

Figura 16 – a) Aparelho medidor de temperatura e oxigênio dissolvido; b) Medidor de pH.

3.5.4 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Para a análise de SSV e SST, é necessário proceder à realização dos seguintes passos. Em primeiro lugar, pesam-se vidros de relógio na balança. Paralelamente, recortam-se filtros para uma posterior lavagem, com uma porosidade de 0,45 (com sistema de vácuo e água destilada), secagem na estufa (105°C) e arrefecimento no excicador, de modo a que não fiquem impurezas retidas nos filtros. De seguida, pesam-se os vidros de relógio com os filtros (massa 1) e, depois de pesados, filtram-se 30 mL de amostra de modo a que a maior parte dos sólidos fiquem retidos no filtro. Após este passo, os filtros são levados à estufa para secarem e para uma pesagem posterior na balança (massa 2). Os SST podem ser determinados através da seguinte fórmula:

$$\text{II. } \frac{\text{mg SST}}{\text{L}} = \frac{(\text{massa 2} - \text{massa 1}) * 1000}{\text{V}}$$

Para medir os SSV, pesam-se cadinhos na balança e de seguida colocam-se os filtros com sólidos dentro deles e volta-se a pesar. Após este passo, colocam-se os mesmos cadinhos com os filtros dentro de uma mufla, que vai até à temperatura de 550 °C e deixam-se lá durante 1 hora, de modo a que tudo o que seja matéria orgânica seja calcinado. Após uma hora, retiram-se os cadinhos e colocam-se num excicador para o seu arrefecimento e posterior pesagem (massa 3). Deste modo, os SSV são calculados através das equações abaixo representadas:

$$\text{III. } \text{SSV} = \text{SST} - \text{SSF}$$

$$\text{IV. } \frac{\text{mg SSF}}{\text{L}} = \frac{(\text{massa 3} - \text{massa 4}) * 1000}{\text{V}}$$

Sendo a massa 4 a massa do filtro dentro do cadinho.

3.5.5 Azoto

A quantidade de azoto total presente no efluente é um dos parâmetros a avaliar, pois este, quando está presente em excesso é um dos principais causadores da eutrofização das massas de água. Para o presente caso, foi medido o azoto apenas uma vez, para caracterizar o efluente 1 (por tratar. Para a determinação deste parâmetro foi utilizado o Método de Kjeldahl, sendo este um método simples e confiável, e seguindo alguns passos, conforme descrito a seguir.

Em primeiro lugar, adicionam-se 50 mL de amostra em cada tubo de digestão, sendo que no presente caso se utilizaram 4 tubos: um para o branco, um para o padrão, e dois para a amostra do efluente vinícola. De seguida adicionam-se, em cada tubo, os reagentes necessários para que ocorra a digestão: 7 g de sulfato de potássio (K_2SO_4), 350 mg de óxido de mercúrio (HgO) e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. A etapa seguinte consiste na digestão, que ocorre no aparelho de digestão VELD SCIENTIFICA DKL, como representado na Figura 17a). Este vai aquecer até 200°C durante 1 hora para promover a evaporação da água, aquecendo de seguida até aos 360°C, durante 120 minutos. Ao fim de 3 horas, deixam-se arrefecer os tubos até à temperatura de 50°C-60°C.

Após a digestão inicia-se o processo de destilação, no aparelho VELD UDK 129, como ilustrado na Figura 17b) O programa para a destilação requer 50 mL de hidróxido de sódio (25–35 % w/w), NaOH e vapor de água ultra pura (100%) , sendo que para destilar cada líquido contido no tubo são precisos 3 minutos. Antes de colocar os tubos na posição, para iniciar a digestão é adicionado em cada tubo 25 mL de H_3BO_3 , ácido bórico (40 g/L). O líquido destilado é coletado num frasco de Erlenmeyer.

O último passo deste processo consiste na titulação do destilado. Para isso, são adicionadas 3 gotas da solução indicadora, sendo esta o indicador de Tashiro, que se faz dissolvendo 0,6 g de vermelho de metilo em 50 mL de 95% de álcool etílico, adicionando de seguida solução azul de metileno (2 g/L). A cor verde corresponde a uma gama alcalina e muda de cinzento para rosa (pH=4,9) num meio ácido, atingido o vermelho quando possui excesso de ácido. Além do indicador, é também adicionado 0,01 M H_2SO_4 onde 1 mL de H_2SO_4 corresponde a 0,028 mg de N-NH₄. Para este método, e como já referido anteriormente, é necessário fazer um branco, utilizando uma amostra de água destilada e uma solução padrão de azoto. Esta solução é obtida pela dissolução de 153 mg de cloreto de amónio em 100 mL de água livre de amoníaco, adicionando de seguida 25 mL da prévia solução com 10 mL de 1 N de ácido sulfúrico, H_2SO_4 e adicionando água livre de amoníaco a um volume de 1 L. A solução final deve conter 0,01 mg de N-NH₃ por 1 mL. A amostra tem de possuir azoto na gama dos 2-150 mg. Os resultados obtidos apresentam-se posteriormente e a respetiva tabela pode ser observada no Apêndice III.

Para os cálculos, considerou-se:

1 mL H₂SO₄ – 0,280 mg N-NH₄

Sendo que para o cálculo da quantidade de azoto se utilizou a fórmula:

$$V. \quad \text{mg (N-NH}_4\text{)/L} = \frac{\text{mg N-NH}_4\text{ (amostra) - mg N-NH}_4\text{ (branco)}}{V\text{ (amostra)}}$$



Figura 17 – a) Aparelho de digestão VELP SCIENTIFICA DKL; b) Aparelho de destilação VELP UDK 129.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo irão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do funcionamento do MBBR. O sistema foi operado durante 94 dias, estudando-se diferentes condições para o desenvolvimento do biofilme dentro do reator. O objetivo principal foi avaliar a eficiência de remoção do CQO, CBO_5 , analisar o comportamento dos SST e a formação de biofilme nos suportes, assim como acompanhar o pH, a temperatura e o oxigênio dissolvido do licor presente no reator.

4.1. Remoção de CQO

Na remoção de CQO estão envolvidas algumas variáveis, como o pH, a natureza e a idade das lamas, o oxigênio dissolvido, entre outras. Isto significa que, se um destes parâmetros não estiver dentro dos limites aceitáveis, pode influenciar a remoção de CQO de maneira negativa. No caso em estudo, aplicaram-se diferentes volumes de efluente (Apêndice II) sempre que se verificava uma baixa eficiência de remoção, tendo-se usado sempre as mesmas lamas. No gráfico abaixo representado (Figura 18), podem observar-se os diferentes valores de CQO medidos nos dois reatores, sendo que o dia 0 corresponde ao dia 23 de Março de 2015.

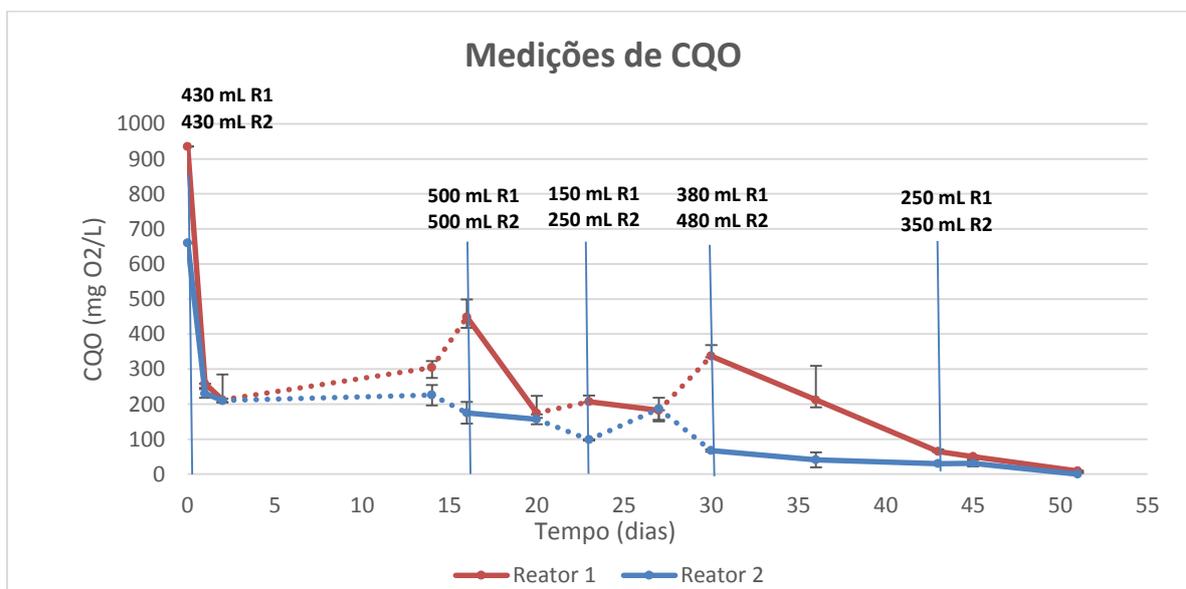


Figura 18- CQO nos dois reatores (R1 e R2) adicionando diferentes volumes de efluente.

Analisando o gráfico verifica-se que, de um modo geral, o CQO diminui ao longo do tempo, exceto algumas situações. Para a preparação de ambos os sistemas foram utilizados: 60 mL de lamas (10% do volume total do reator) e 430 mL de efluente. Inicialmente, os valores são 935 e 660 mg O₂/L, sendo um valor inicial ainda elevado. De dia 2 a 14 nota-se um aumento de CQO sem a adição de efluente, tanto no R1 como no R2. Isto aconteceu devido á provável morte das lamas, que fez aumentar o CQO. Podem ainda observar-se 3 picos mais elevados de CQO no reator 1 (dia 0, 16 e 30), e um aumento no reator 2 (dia 23). No dia 0, 16 e 30 nota-se uma ligeira subida dos valores de CQO devido à adição de um grande volume de efluente. É necessário a adição de efluente ao sistema, pois este contém os nutrientes necessário (P e N) para a ação dos microrganismos e consequente degradação da matéria orgânica. Porém, sempre que se adiciona efluente ao sistema, o CQO deste aumenta, diminuindo nos dias seguintes, conforme a eficiência conseguida. No reator 2, e no dia 23 até dia 27, observa-se uma subida de CQO, na vez de uma descida, que é o que acontece no tratamento biológico. Estes valores devem-se à provável morte das lamas, como já referido anteriormente. Observam-se também o registo de valores de CQO nulos no R2, na última medição do gráfico, isto porque as últimas medições não haveriam de ter sido feitas com a curva de calibração utilizada nas outras medições, sendo que haveria de se ter feito uma nova, pois os valores de CQO neste caso já eram muito baixos. Estas amostras estariam certamente abaixo do limite de quantificação para este método. Apesar de estarem ambos abaixo do limite de quantificação do método, os resultados parecem mostrar, conforme seria de esperar, que no R2 o valor seria ainda inferior que o correspondente no R1. De seguida são apresentados dois gráficos (Figura 19 e Figura 20), relativos também às medições de CQO nos dois reatores, mas separadamente, para uma melhor compreensão e interpretação dos dados.

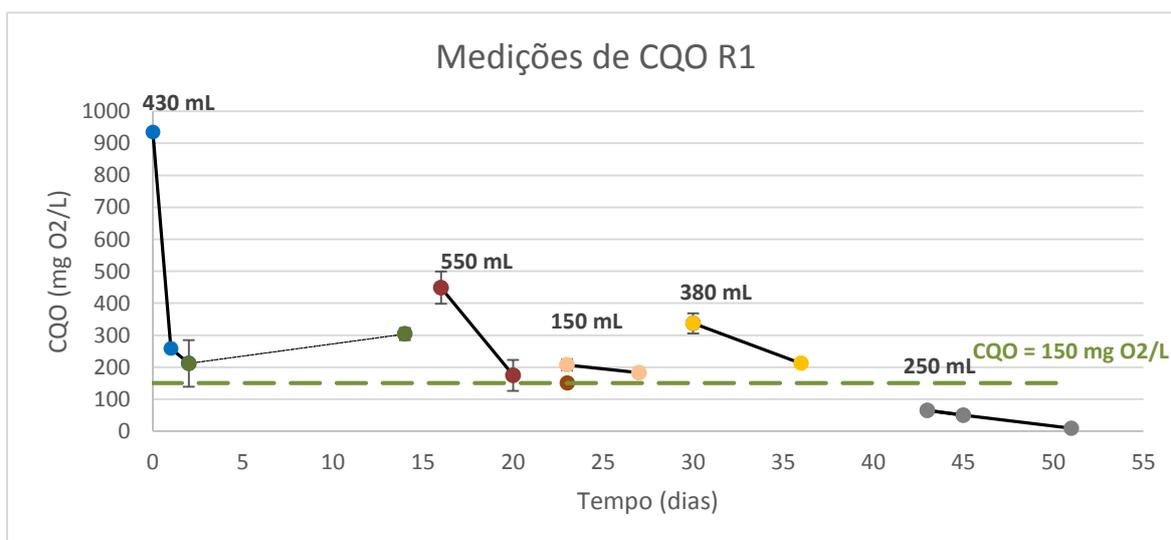


Figura 19 - CQO no sistema MBBR para o R1 com diferentes volumes de efluente.

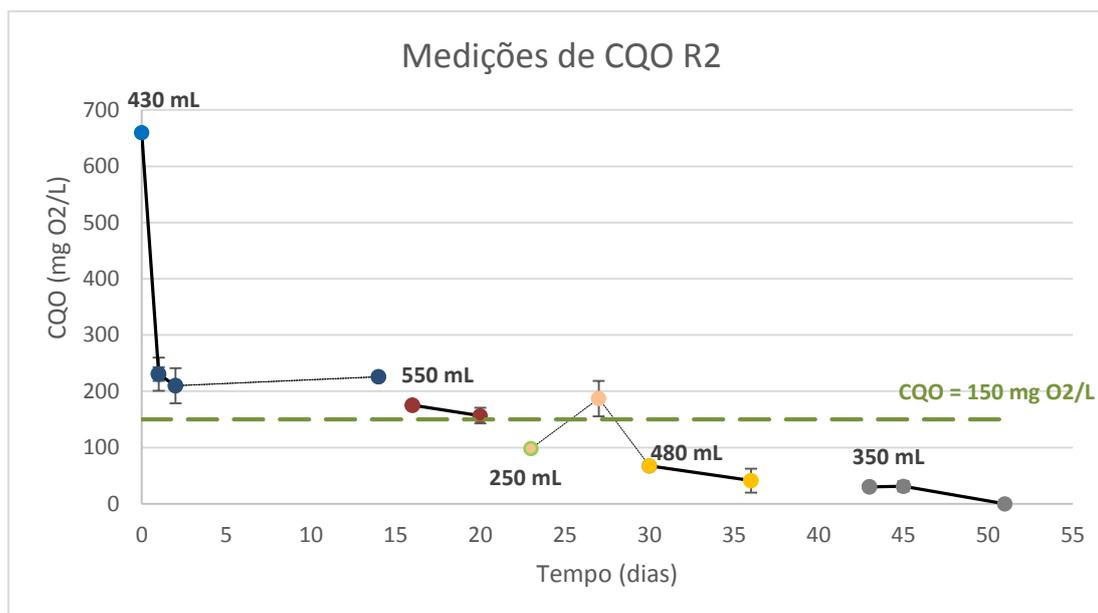


Figura 20 - CQO no sistema MBBR para o reator 2 com diferentes volumes de efluente.

É de notar que desde o dia 0 até ao dia 51 há uma redução do CQO de um modo geral. Isto é, à medida que se adiciona efluente ao sistema, o valor de CQO aumenta, mas a uma dada altura, mesmo com a adição de efluente, o CQO do sistema já não é tão elevado como o inicial. Isto acontece porque o efluente que está contido dentro dos bidões estará provavelmente a ser tratado anaerobiamente, pois estes contém lamas, havendo a degradação por parte de microrganismos anaeróbios. Chegou-se a esta conclusão pois para o bidão 1 (com o efluente inicial) efetuou-se uma medição do CQO do efluente contido no dia 0 e no dia 91, e para o bidão 2 (com o efluente tratado), no dia 0 e no dia 94. O que se obteve foi uma diminuição de CQO ($935 \text{ mg O}_2/\text{L} - 41 \text{ mg O}_2/\text{L}$) no bidão 1, equivalendo a uma eficiência de remoção do efluente igual a 95% e no bidão 2 uma redução de $660 \text{ mg O}_2/\text{L} - 72 \text{ mg O}_2/\text{L}$ (remoção de 89% do efluente).

Pode concluir-se que no reator 1 os últimos três valores medidos já se encontram dentro do limite estabelecido para descarga em meio hídrico, assim como alguns valores medidos também no reator 2, e como se pode observar nos gráficos (Figura 19 e 20).

Estas medições foram efetuadas com a presença de efluente vinícola gerado em época baixa, pois se este fosse gerado em época alta, apresentaria valores muito superiores de CQO. De seguida, é apresentado um gráfico (Figura 21) e uma respetiva tabela (Tabela 9) relativo à eficiência de remoção do CQO, em diferentes períodos de tempo, e com aplicação de diferentes volumes de efluente vinícola.

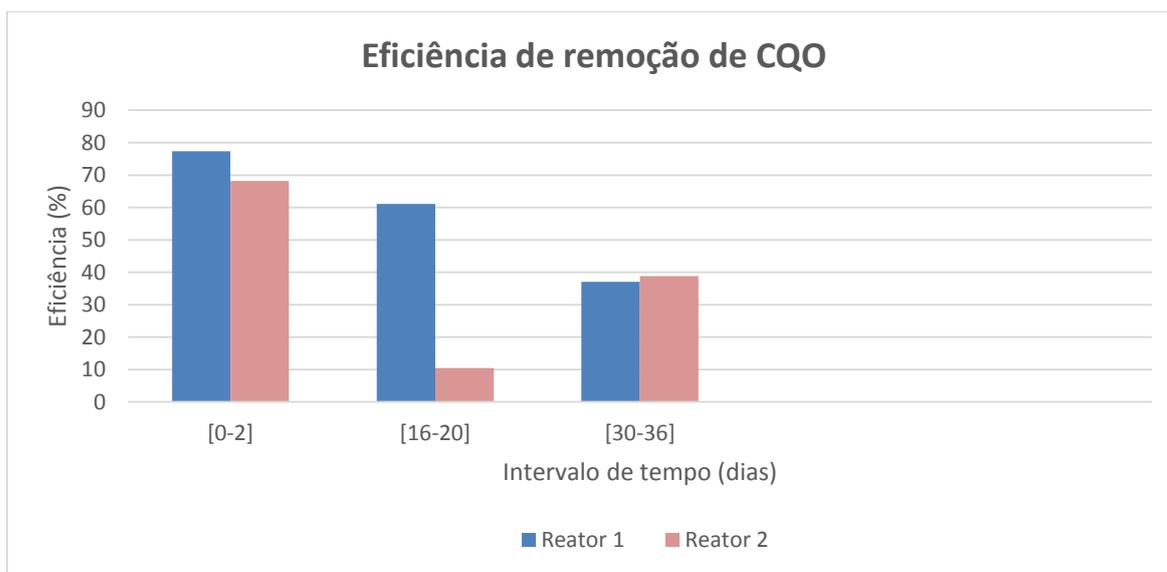


Figura 21 – Eficiências de remoção de CQO nos reatores 1 e 2.

Tabela 9 – Eficiências de remoção de CQO em R1 e R2.

Intervalo de tempo (dias)	Eficiência de Remoção em R1 (%)	Eficiência de Remoção em R2 (%)
0-2	77	68
16-20	61	11
30-36	37	39

Para calcular a eficiência de remoção de CQO no reator, num determinado período de tempo, faz-se a medição do CQO inicial ($CQO[i]$) e final ($CQO[f]$), nesse período de tempo. De seguida é utilizada a seguinte equação:

$$VI. \quad \% \text{ remoção} = \frac{CQO[i] - CQO[f] * 100}{CQO[i]}$$

Relativamente à eficiência de remoção pode concluir-se que no reator 1, alcançaram-se boas remoções de CQO, sendo a máxima de 77% (dia 0 a 2), quando lhe foi aplicado 430 mL de efluente, sendo tratado durante 2 dias. Já no reator 2 as eficiências obtidas foram menores, pois o valor de CQO contido neste reator apresenta já valores baixos, não podendo atingir um muito maior grau de tratamento. A eficiência máxima de remoção deu-se nos dois primeiros dias, tal como em R1, sendo 68%. Mesmo com a adição de efluente ao sistema, este possui valores baixos. Autores como Peres *et al.* (2011) apresentam remoções de CQO de efluentes vinícolas entre os 78%-97%.

Efeito do uso dos suportes na eficiência do tratamento

Esta parte experimental tem como objetivo avaliar e perceber se os suportes contidos no reator apresentam alguma vantagem em termos de eficiência de remoção, quando comparados com um reator sem suportes. Foram então preparados 2 sistemas, com o mesmo volume de efluente (300 mL) e o mesmo volume de lamas (100 mL) (Figura 22). A única diferença foi que no reator 1 se introduziram cerca de 150 suportes K1, preenchendo cerca de 170 mL do reator (30% do volume total do reator). Teve início no dia 18/06, sendo este considerado o dia 0.



Figura 22 – Reatores: **1** – Sistema com suportes; **2** – Sistema sem suportes.

Com um volume de efluente inicial nos dois reatores de 300 mL, e no período de 24 horas, o reator 1 removeu 57% do CQO, e o reator 2 removeu 33% de CQO, estando os valores representados na Figura 23.

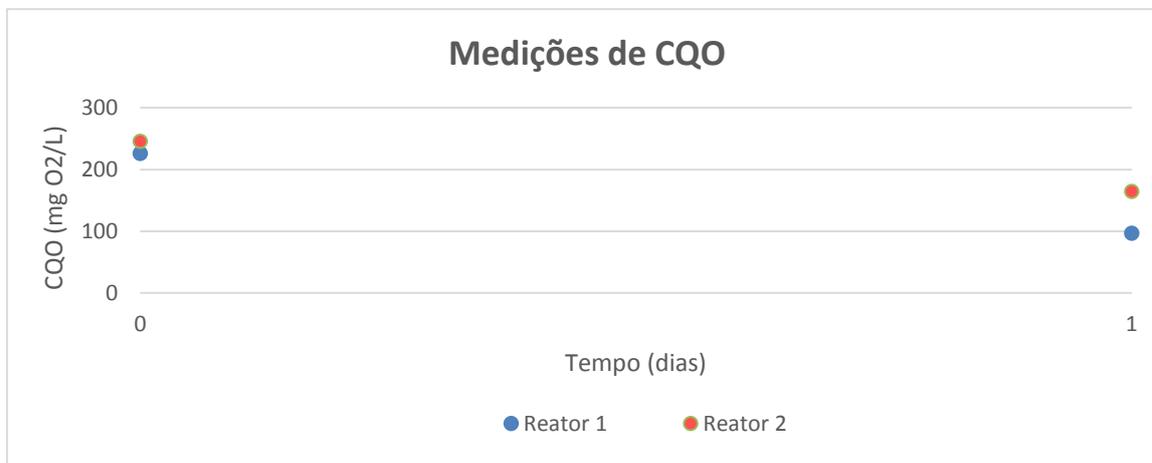


Figura 23- CQO medido para o Reator 1 e Reator 2.

Pode então concluir-se que os suportes têm um papel presente no tratamento biológico por MBBR. Ambos os sistemas possuem uma bomba para arejar o sistema, todavia a aeração não é muito eficiente pois o oxigénio sai apenas por um ponto, não havendo uma distribuição uniforme pelo reator. O facto de haver suportes em movimento dentro do reator 1 promove um maior movimento das lamas fazendo com que as lamas não fiquem todas sedimentadas no fundo do reator. Com isto, as lamas estão mais dispersas, algumas delas até se prendem nos suportes e por isso têm uma maior facilidade para aceder ao oxigénio ficando mais aeradas e aumentando a sua eficiência para tratar o efluente. Já no reator 2, as lamas têm tendência a ficar mais sedimentadas, sendo que as lamas que estão mais profundas não conseguem aceder ao oxigénio e não atuam no processo de tratamento.

4.2. Remoção de CBO₅

Relativamente ao CBO₅, realizaram-se 3 testes, de modo a poder caraterizar o efluente e medir a eficiência de remoção deste parâmetro. Relativamente aos valores iniciais medidos, obtiveram-se valores de CBO₅ de 157 e 99,8 mg O₂/L para o efluente 1 e 2, respetivamente, como se pode observar no Apêndice I.

A eficiência deste parâmetro apenas foi avaliada para o reator 1, pois na altura da realização dos testes já o sistema que tratava o efluente 2 tinha sido concluído. Para avaliar a remoção de CBO₅ no sistema, mediu-se este parâmetro duas vezes (inicial e final) para poder analisar a quantidade removida pela ação dos microrganismos pelo sistema de MBBR. Num período de 7 dias, verificou-se uma remoção de CBO₅ de 67%, sendo o inicial 129 mg O₂/L e o final 42 mg O₂/L. Ainda assim este efluente não poderia ser descarregado em meio hídrico pois ultrapassa o valor imposto pelo DL 152/97.

✓ Avaliação da biodegradabilidade do efluente vinícola

Aplicando a razão CBO₅/CQO, para avaliar a biodegradabilidade do efluente vinícola, obtiveram-se valores de 0,16 e 0,15 para o efluente 1 e 2, respetivamente. Valores CBO₅/CQO menores que 0,2 indicam que o efluente é de difícil tratamento biológico, concluindo-se que ambos os efluentes têm uma baixa biodegradabilidade. A conclusões diferentes chegaram Peres *et al.*, 2011, ao avaliar a biodegradabilidade do efluente vinícola entre os 0,5 e 0,6 em época baixa. Como já citado anteriormente, os EVs podem ser compostos por duas fases distintas: solúvel e insolúvel, sendo que a insolúvel, composta por partículas orgânicas e minerais grosseiros apresenta uma baixa biodegradabilidade. Esta é uma fase mais caraterística da época baixa, pois na época alta, a carga orgânica dos efluentes é muito superior, estando esta associada a uma elevada taxa de biodegradabilidade (cerca de 80% da CBO₅) (Rosário, 2009). Estes valores variam muito de adegas para adegas, em função do volume de água utilizado nas lavagens.

4.3. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis

Os valores dos sólidos suspensos totais, usados como indicadores da qualidade da água, foram medidos ao longo do tempo da experiência, em média 1 a 2 vezes por semana (Figura 24 e Figura 25). Sempre que se adiciona efluente ao sistema (representado no gráfico pelas barras verticais) verifica-se um aumento nos SSV e nos SST, seguido de um decréscimo. A biomassa é frequentemente expressa em termos de sólidos suspensos voláteis (SSV), pois representa a matéria orgânica presente no licor misto do reator.

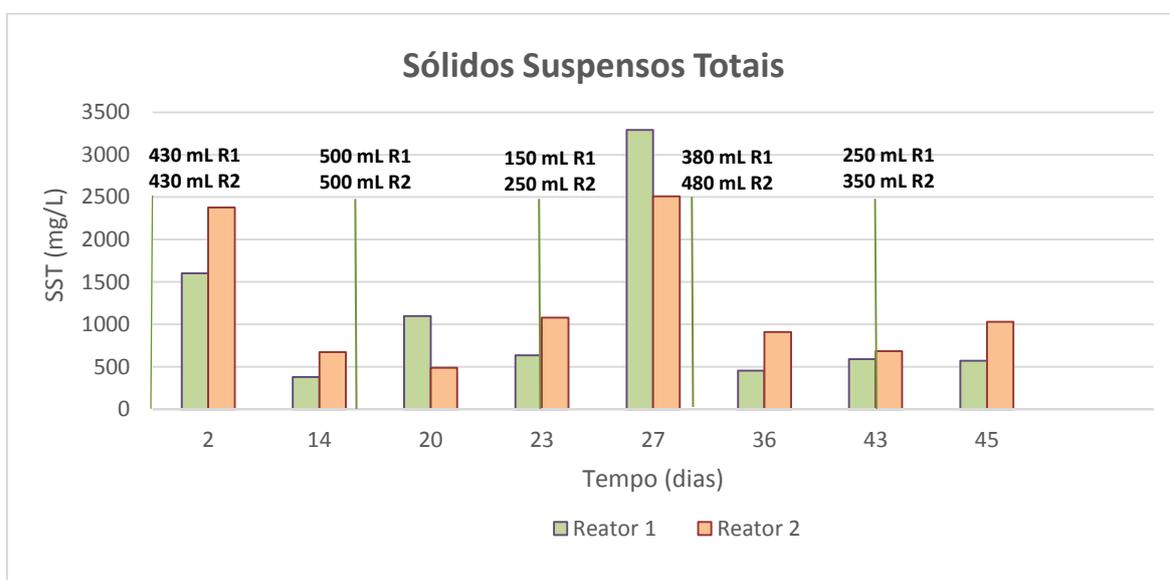


Figura 24 - Valores dos Sólidos Suspensos Totais.

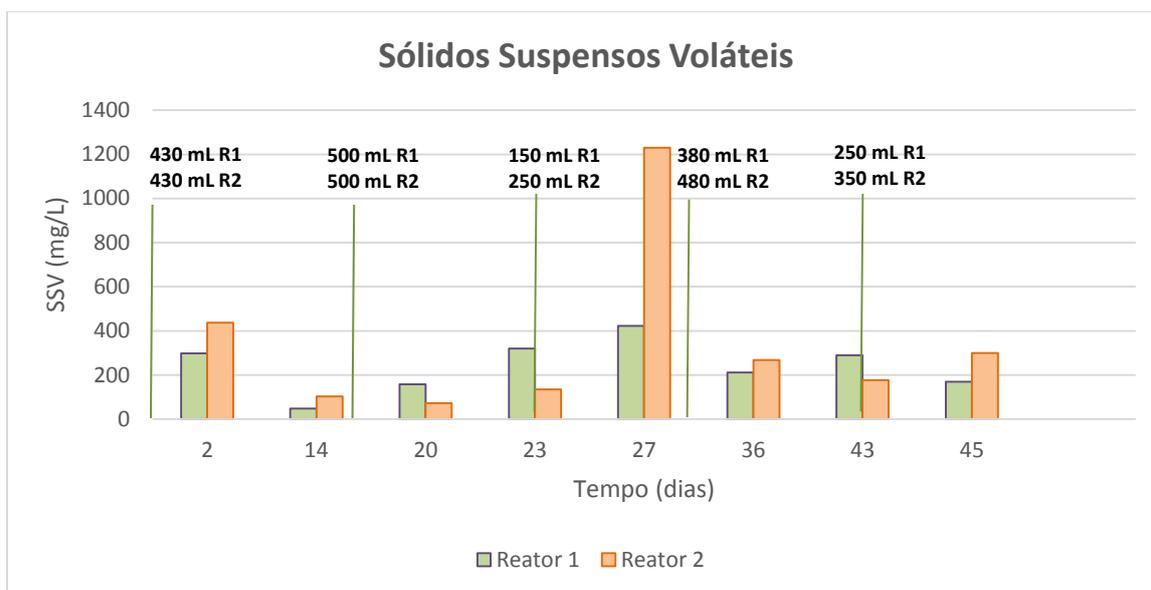


Figura 25 - Valores Sólidos Suspensos Voláteis.

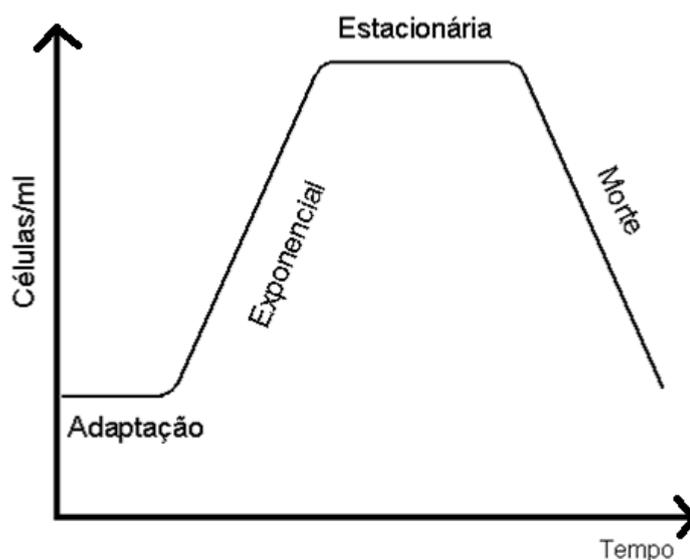


Figura 26 – Crescimento microbiano em função do tempo.

Os gráficos acima representados referem-se aos valores dos sólidos medidos durante os primeiros 45 dias. Foi adicionado efluente ao sistema nos dias 0, 16, 23, 30 e 43. Inicialmente, a concentração de sólidos em suspensão é alta devido à inoculação do sistema, diminuindo com o passar do tempo, visto não ocorrer a recirculação das lamas. Segundo o ciclo de vida microbiano (Figura 26), estes crescem e reproduzem, acabando por morrer, daí os valores de SST e SSV diminuírem, voltando a aumentar quando o sistema é alimentado pois o efluente possui sólidos.

Podem também observar-se valores de SST um pouco elevados. Uma razão para este facto pode ter sido o aumento da potência da bomba, que causou um desprendimento do biofilme, acumulando sólidos sedimentáveis no fundo reator. O valor final dos SST medidos ronda os 573 mg/L para o R1 e 1030 mg/L para o R2, o que segundo o DL 152/97, estes não se encontram dentro do intervalo admissível para descarga em meio natural, tendo de passar por outro processo de tratamento.

4.4. Oxigénio Dissolvido, Temperatura e pH

A medição destes parâmetros também foi fundamental, pois particularmente o oxigénio dissolvido e o pH têm grande influência no processo. Na Tabela 10 podemos observar os valores medidos do pH, ao longo do teste, assim como os do oxigénio dissolvido e da temperatura.

Tabela 10 – Valores medidos de pH, oxigénio dissolvido e temperatura nos dois reatores (R1,R2).

Parâmetro		Nº de análises	Valor Mínimo	Valor Médio	Valor Máximo
pH	R1	19	7,7	8,5	9,3
	R2		7,1	8,1	9,1
Oxigénio Dissolvido (mg/L)	R1	21	2,2	5,8	9,3
	R2		3,1	6,3	9,5
Temperatura (°C)	R1	21	17,9	20,9	23,9
	R2		17,5	20,6	23,7

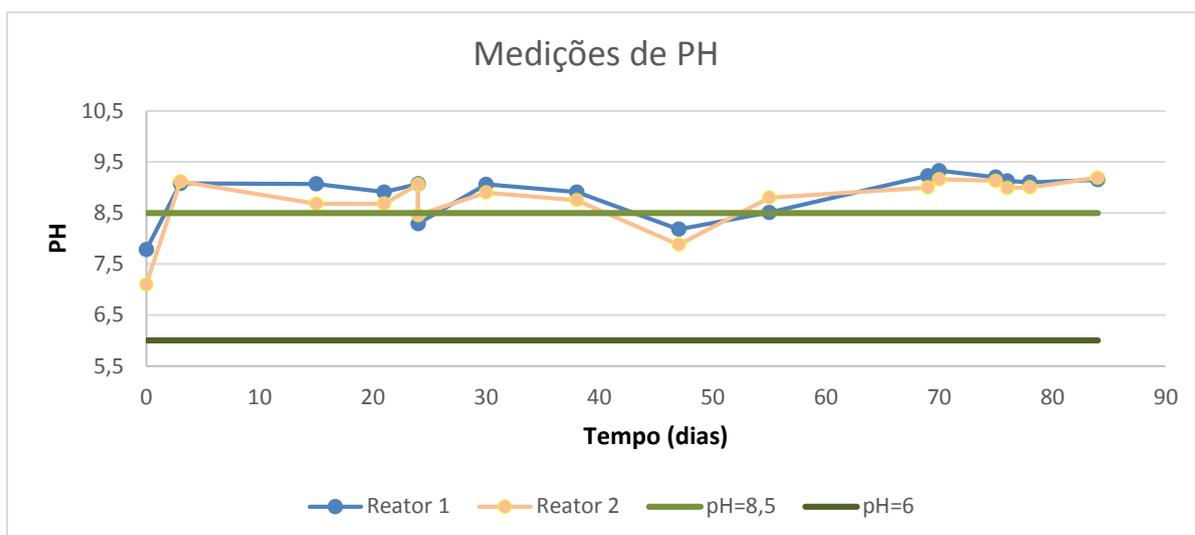


Figura 27 – Representação dos valores medidos de pH.

Como observado na Figura 27, para o reator 1 obtiveram-se valores de pH= [7,7-9,3], OD= [2,2-9,3] e T°C= [17,9-23,9] e para o reator 2 pH= [7,1-9,1], OD= [3,1-9,5] e T°C= [17,5-23,7]. Os valores de pH ótimos para este processo devem estar entre os 6 e 8,5 e como se pode observar, estes estão demasiado elevados, o que prejudica a eficiência do processo. Adicionou-se, por isso, uma solução tampão, de modo a baixar o pH dentro do reator, mas tal não foi eficiente. Como já referido anteriormente, estes efluentes vão passar posteriormente pela ETAR Municipal, e portanto o seu pH deverá ser melhorado, mas mesmo se tal não acontecer, os valores de pH para descarga estarão de acordo com a legislação, pois estes devem estar no máximo entre 6 e 9, segundo o DL 236/98 de 1 de Agosto.

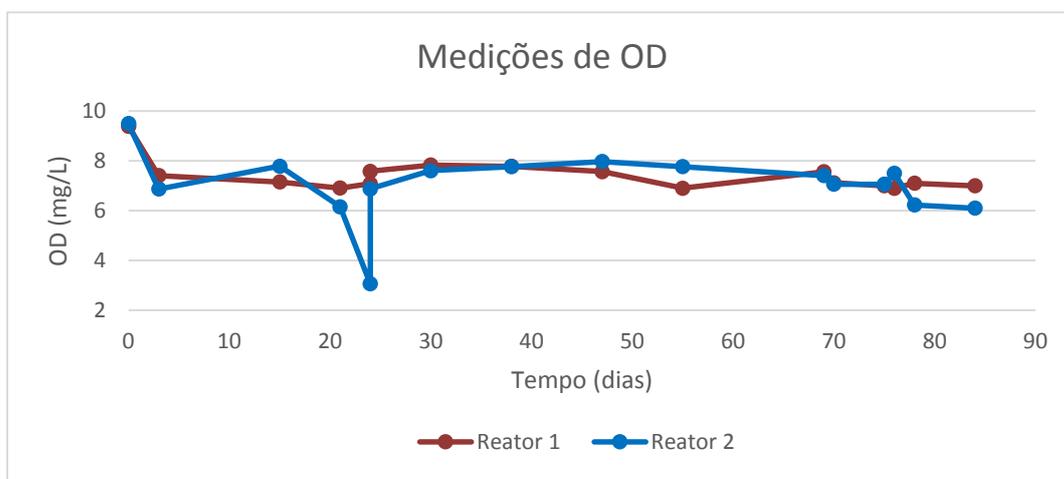


Figura 28 – Representação dos valores medidos de oxigénio dissolvido em R1 e R2.

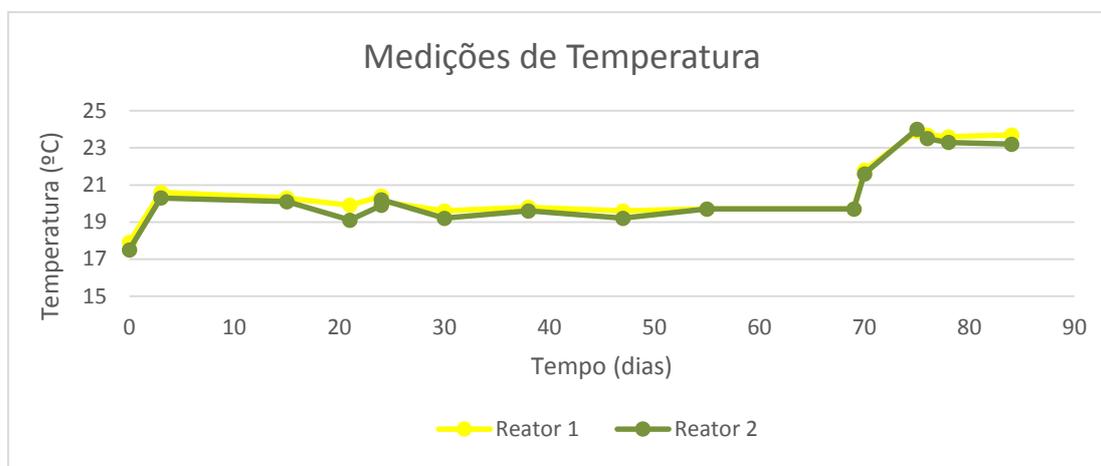


Figura 29 – Representação dos valores medidos de temperatura em R1 e R2.

O oxigénio dissolvido apresenta, periodicamente, valores elevados chegando a atingir 9,5 mg/L, como se observa na Figura 28. Estes elevados valores de OD, estão associados aos fortes borbulhamento dentro do reator, causando o choque entre os suportes contra as paredes do reator e de uns contra os outros, provocando o desprendimento do biofilme nos suportes. A temperatura encontra-se, em geral, dentro da gama de temperaturas admissíveis (15-20°C) como se pode ver na Figura 29, notando-se um ligeiro aumento nos últimos dias de teste, devido ao facto de a temperatura do local onde se encontrava o sistema ter aumentado também.

4.5. Determinação de Azoto

Como já mencionado previamente, o azoto total foi medido no efluente vinícola logo depois da saída da adega para examinar a quantidade deste elemento presente no efluente, e de acordo com o DL 152/97, decidir se seria necessário ou não efetuar nitrificação no sistema. A presença deste elemento varia de acordo com a época do ano, sendo que na época alta este apresenta-se em maiores quantidades do que na época baixa. Utilizando o método de Kjeldahl e seguindo a metodologia descrita anteriormente, obteve-se um valor de azoto total para o efluente de 10,3 mg N-NH₃/L, verificando que este se encontra ligeiramente acima dos intervalos admissíveis para descarga em meio natural (10 mg/L).

A conclusões semelhantes chegou Peres *et al.* (2011), que obtiveram valores de azoto no efluente em época baixa de [5-15] mg/L, assim como Oliveira (2013), que também obteve azoto no valor de 10,3 mg/L. Conclui-se portanto que a nitrificação é um processo de tratamento que não se justifica aplicar neste caso.

4.6. Formação de biofilme nos suportes

Como já descrito anteriormente, muitas são as causas pelas quais há ou não formação de biofilme (pH, turbulência, características das lamas). No caso em estudo, observou-se períodos em que as lamas aderiram aos suportes (Figura 30) mas não estavam fixas neles, não sendo considerado ainda biofilme. Apenas se pode considerar que ocorre a formação de biofilme nos suportes quando depois de agarradas as lamas, estas ficam bem fixas e não se observa desprendimento causado por turbulência ou por outra causa.



Figura 30 – Aderência das lamas aos suportes.

5. CONCLUSÕES

Durante 94 dias foi testado e avaliado a utilização do MBBR no processo de tratamento biológico de efluentes vinícolas produzidos em época baixa. Este processo foi utilizado para a remoção de matéria orgânica do sistema (CBO₅ e CQO), para que o efluente possa ser enviado para a ETAR Municipal contendo um valor de CQO máximo de 700 mg O₂/L, para posterior tratamento e descarga em meio hídrico, sem nunca ultrapassar os limites estipulados pela legislação portuguesa. Além da remoção da matéria orgânica, esta experiência serviu também para avaliar o comportamento de sólidos suspensos totais, parâmetro que é utilizado também para avaliar a qualidade da água.

Os efluentes foram avaliados quanto às suas características físico-químicas, à saída da adega, apresentando valores dentro das gamas citadas por alguns autores, sendo que o efluente tratado apresentava características ambientalmente melhores, visto já ter sido submetido a um processo de tratamento biológico na EPTARI da adega que forneceu os efluentes.

Relativamente à remoção de CQO, obtiveram-se boas remoções por parte dos microrganismos, sendo a máxima alcançada de 77 % no reator 1 e 68% no reator 2. Os valores medidos a partir de dia 1, no reator 1, apresentam todos valores abaixo de 700 mg O₂/L, valor requerido para ser recebido pela ETAR Municipal, sendo que o MBBR se apresenta como um tratamento biológico eficiente, atuando em períodos de tempo baixos. Os valores finais obtidos nos dois reatores, isto é, ao fim de 51 dias, apresentaram-se abaixo dos 150 mg O₂/L, o que significa que poderiam ser descarregados diretamente em meio hídrico em conformidade com a legislação vigente (Decreto-lei 236/98 de 1 de Agosto) e sem ter de passar pela ETAR Municipal, pois já apresentava o grau de tratamento requerido.

Paralelamente ao estudo do MBBR, notou-se um decréscimo do valor de CQO em ambos os efluentes (por tratar e tratado) no interior dos bidões, o que levou a concluir que os efluentes estariam possivelmente a sofrer um processo de tratamento anaeróbio. O CQO do efluente por tratar foi medido três vezes, sendo que no dia 0 tinha 935 mg O₂/L, reduzindo para 798 mg O₂/L ao fim de 81 dias, sendo que ao fim de 91 dias possuía um CQO de 41 mg O₂/L. No reator 2 efetuaram-se duas medições apenas, sendo que no dia 0 tinha um CQO de 660 mg O₂/L e no dia 94 um CQO de 72 mg O₂/L. Porém, deveriam ter-se efetuado medições mais frequentemente para conseguir avaliar e perceber melhor a remoção de CQO em função do tempo. Conclui-se que possivelmente o tratamento que se

efetuou dentro do bidão é maioritariamente anaeróbio, pois este continha algumas lamas vindas da ETAR, não tendo entradas de oxigénio e apresentou uma excelente eficiência de remoção de CQO (95% para R1 e 89% para R2), tendo porém sido alcançada num período muito extenso.

Testou-se também o efeito dos suportes plásticos no reator e a sua influência na remoção de matéria orgânica, relativamente à carência química de oxigénio. Depois de instalados dois reatores (R1 e R2), com o mesmo volume de efluente e o mesmo volume de lamas, preencheu-se o R1 com aproximadamente 150 suportes plásticos K1 da AnoxKaldnes. Durante 24 horas testou-se a remoção de CQO nos dois reatores, obtendo-se uma eficiência de remoção de 57% para o reator com suportes (R1) e 33% para o reator sem suportes (R2), concluindo-se que os suportes têm um efeito positivo na remoção de matéria orgânica. Esta situação deve-se ao facto de o R1 estar sujeito a um maior arejamento devido ao próprio movimento dos suportes plásticos que promove uma maior aeração das lamas, aumentando a eficiência destas no processo de tratamento. É de notar que no R2, as lamas não se dispersam tanto no reator, estando grande parte delas no fundo do reator, sendo que as lamas mais profundas não conseguem ter acesso ao oxigénio dissolvido, inibindo a sua atividade no processo, e diminuindo a eficiência do tratamento biológico.

A CBO₅ também foi medida para testar a sua eficiência de remoção através do MBBR. Obteve-se uma remoção de CBO₅ num período de 7 dias de 67%, sendo o valor inicial de 129 mg O₂/L e o final de 42 mg O₂/L, estando ainda acima do valor estipulado pelo DL 152/97.

Com os valores de CQO e CBO₅ medidos aos efluentes, conclui-se que este possui uma baixa biodegradabilidade, apresentando valores entre os 0,15 e 0,16. Não existe um valor certo para este parâmetro relativo aos efluentes vinícolas, variando de acordo com a composição do efluente e com os processos realizados na adega.

Relativamente à presença de azoto no efluente, este foi quantificado pelo método de Kjeldahl, sendo que este elemento se encontra dentro do intervalo admissível para descarga em meio ambiental, não se encontrando em excesso no efluente.

O pH, a temperatura e o caudal de oxigénio são parâmetros fundamentais de controlo durante todo o processo. Estes foram monitorizados e acompanhados para o efluente 1 e 2. A temperatura dentro dos reatores encontrou-se em geral sempre dentro da gama de valores admissíveis, exceto as últimas medições. Já o valor de pH ultrapassou, na maior parte dos casos, o valor máximo ótimo, mesmo depois da adição de uma solução tampão para o baixar. O controlo do caudal de ar e da velocidade superficial do ar é um dos parâmetros mais importantes, tendo de ser bem controlado para uma boa eficiência do processo. A concentração mínima requerida para uma boa atividade dos microrganismos para remover matéria orgânica é 2 mg/L. No presente caso, e para os dois reatores,

obtiveram-se valores de oxigênio dissolvido entre os 2,2 e 9,5 mg/L, sendo o último valor já muito elevado, pois a saturação do oxigênio em água, a 20°C é 9,1 mg/L. A bomba instalada no sistema aeróbio tinha dupla função: fornecer oxigênio ao sistema e promover a movimentação dos suportes plásticos dentro do reator para uma boa hidrodinâmica. O sistema de arejamento não foi muito eficaz, pois a bomba que se utilizou apenas expelia oxigênio por um ponto, não havendo uma distribuição de oxigênio uniforme dentro do reator. Observou-se que quando a bomba estava com uma potência demasiado elevada, ocorria o desprendimento das lamas que estavam fixas nos suportes, porém, quando se diminuía a potência da bomba as lamas tinham tendência a sedimentar no fundo do bioreator, causando zonas estagnadas no interior deste.

Relativamente aos sólidos suspensos totais e voláteis, efetuaram-se várias medições, concluindo-se que havia um aumento destes valores sempre que se adicionava efluente ao sistema, isto porque o próprio efluente também continha sólidos e nutrientes (N e P) necessários ao crescimento e reprodução dos microrganismos. Notou-se também um crescimento da biomassa no interior do reator, seguido da morte celular, assim como é referido no ciclo de vida dos microrganismos. No fim da experiência os valores de SST eram ainda elevados, não podendo ser descarregados em meio hídrico, contudo estes ainda iriam passar pela ETAR Municipal, onde seriam removidos. No que diz respeito à aderência e fixação das lamas aos suportes e conseqüente formação de biofilme, este não foi observado. As lamas fixavam-se aos suportes e ficavam lá, mas ao agitar o reator para retirar amostras, ou mesmo com a elevada potência da bomba, ocorria o desprendimento destas. O período de tempo de operação talvez não tenha sido suficiente para tal acontecer, pois este processo leva algum tempo, e a forte potência da bomba também não favoreceu o processo.

É de concluir que o tratamento biológico com uso de MBBR é uma boa escolha no presente caso, pois mostra-se eficiente na remoção de matéria orgânica de águas provenientes de uma adega, apenas com o uso de microrganismos e sistemas de aeração. Ainda que não tenham sido testados nesta experiência, o MBBR é também uma excelente opção para a etapa da nitrificação e desnitrificação, removendo a quantidade de nutrientes presentes no efluente final. Se acoplado com outros processos de tratamento, torna-se ainda mais eficiente na remoção de matéria orgânica e nutrientes prejudiciais nos recursos hídricos. Sendo uma tecnologia relativamente recente, é necessário gerar mais conhecimento nesta área, sobre a sua aplicação em efluentes industriais e domésticos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Continuar a experiência nas mesmas condições, mas com um maior período de operação com o intuito de verificar o desenvolvimento do biofilme em maiores períodos de tempo;
- Testar o sistema com diferentes razões de enchimento (V_S/V_R), acima dos 30%;
- Testar o sistema com lamas de natureza diferente, para avaliar a maior/menor eficiência destas no processo de remoção de matéria orgânica;
- Avaliar o efluente quanto à toxicidade e quantidade de fósforo;
- Empregar um sistema de aeração mais eficiente, isto é, de maneira a promover o arejamento de todo o reator e não só num ponto;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adrianus Van Raandel, & Lubbe, J. V. (2012). *Handbook of biological wastewater treatment: design and optimization of activated sludge systems*. Londres.
- Agência Portuguesa do Ambiente. (2015). Obtido de <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=818>
- Ahmet, A. (2008). Influence of High Organic Loading Rates on COD Removal and Sludge Production in Moving Bed. Em *Environmental Engineering Science*.
- Airoidi G., P.Balsari, & F.Gioelli. (2004). *Results of a survey carried out in Piedmont region winery on slurry characteristics and disposal methods*. Universidade de Barcelona, Faculdade de Biologia.
- Almada, R. B. (2012). *Avaliação de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial*. Rio de Janeiro.
- Almstrand, R. (2012). *Biofilms in Nitrogen Removal*. Universidade de Gothenburg, Gotemburgo.
- Anoxkaldnes. (2014). Obtido de <http://www.anoxkaldnes.com/news-resources/technology-information/mbbr.htm>
- APHA (1998). *Standart Methods for the examination of water and wastewater*. American public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.
- Bacci, D. d., & Pataca, E. M. (2008). *Educação para a água*. Obtido de http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142008000200014
- Bassin, J. P., & Dezotti, M. (s.d.). *Reator de Leito Móvel com Biofilme Moving Bed Biofilm Reactor-MBBR*.
- Bassin, J., & Dezotti, M. (2008). *Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes*. Rio de Janeiro.
- Berardino, S., Caetano, L., & Converti, A. (2001). Characterization and Anaerobic Pretreatment of the Effluent from a Wine Cooperative. Em *Engineering Life Science* (pp. 127-131).
- Biofilm bacteria. (2003). Obtido de https://www.google.pt/search?q=attachment+mbbr&biw=1366&bih=667&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ei=VLcyVZO9LsSR7AaE5YHIDg&ved=0CAYQ_AUoAQ#tbn=isch&q=attachment+growth+detachent&imgsrc=O6LNDWIV3BJC6

- M%253A%3B4vJ6LMHYpyH_JM%3Bhttp%253A%252F%252Fmpkb.org%252F_media
- Borkar, R., Gulhane, M., & Kotangale, A. (2013). Moving Bed Biofilm Reactor – A New Perspective in Wastewater Treatment. *Journal Of Environmental Science*, 6, 15-21
- C.J.Jou, & Huang, G. (2003). A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. Em *Advances in Environmental Research* (pp. 463-469).
- C.R.G Tavares, J. G. (1995). The effect of air superficial velocity on biofilm accumulation in a three-phase fluidized-bed reactor. Em *Water Research* (pp. 2293-2298).
- Chrobak, R., & Ryder, R. (2004). *Comparison of anaerobic treatment alternatives for*. U.S.A.
- D.Bolzonella, F.Cecchi, & J.Mata-Alvarez. (2004). *Anaerobic tratment of wine distillery wastewaters in combination with a post azonosation method*. Faculty of Biology, Barcelona.
- Desenne, A., Macary, F., B.Monzie, & P.Mouquot. (2003). *Effluents vinicoles des conaissances et une méthode pour choisir sa filière de traitement*.
- Dias, I. d. (2011). *MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso*. Instituto ALberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Rio de Janeiro.
- E.Peynaud. (1981). *Conhecer e trabalhar o vinho*. Lisboa.
- Especialização em produção enológica. (2008). Obtido de <http://www.aesbuc.pt/twt/ETGI/MyFiles/MeusSites/Enologia/tintos.html>
- Estatística. Instituto Nacional de. www.ine.pt. (2008).
- EUFIC. (2005). Obtido de <http://www.eufic.org/>
- EUR-lex. (s.d.). Obtido de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:31986L0278>
- Freitas, O. d. (20 de Fevereiro de 2014). *BLOG SANEAMENTO*. Obtido de <http://www.saneamento.net/sector-dos-vinhos-de-onde-vem-os-efluentes/>
- Fumi, M., Parodi, G., Parodi, E., & Silva, A. (1995). Optimization of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater. Em *Bioresource Techonlogy* (pp. 45-51).
- H.Odegaard. (1999). The Moving Bed Biofilm Reator. Em *Water Environmental Engeneering and Reuse of Water* (pp. 250-305). Noruega.
- H.Odegaard. (2000). Advanced Compact Wastewater Treatment Based On Coagulation And Moving Bed Biofilm Process. Em *Water Science and Technology* (pp. 33-

48).

- Haandel, A. V., & Marais, G. (1999). *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações*. Campina Grande.
- Hosseini, S., & Borghei, S. (2005). The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. Em *Process Biochemistry* (pp. 1027-1031).
- Infopédia. Obtido de [http://www.infopedia.pt/\\$nitricacao](http://www.infopedia.pt/$nitricacao). Acesso a 3 Maio de 2015.
- Infovini. Obtido de www.infovini.com. Acesso a 29 Abril de 2015.
- Ioannou, L., Puma, G., & Fatta-Kassinos, D. (2014). *Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review*.
- J.B Xavier, C. P., & Loosdrecht, M. C. (2003). Assessment of three-dimensional biofilm models through direct comparison with confocal microscopy imaging. Em *Water Science Technology*.
- Rochard J., F.Desautels, M.Viaud, & D.Pluchart. (1998). Traitement des effluents de cave par stockage aéré: mise en oeuvre et optimisation. Em *Traitement des effluents vinicoles*. Bordeaux (France).
- Jahren, S., Rintala, J., & H.Odegaard. (2002). Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. Em *Water Research* (pp. 1067-1075).
- John, B. (2013). Moving bed biofilm reactor technology – a full-scale installation for treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal Of Environmental Science*, 15-21.
- Jr, G. L. (2010). *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- Kermani, M., Bina, B., Movahedian, H., Amin, M., & Nikaein, M. (2008). Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater. *American Journal of Environmental Sciences*, 682-689.
- L.Barthel. (1998). *Estudo do biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação de mestrado, Florianópolis.
- Levstek, M., & Plazl, I. (2009). *Influence of carrier type on nitrification in the moving-bed*.
- Peres, J.A & Lucas, M. S. (2011). *Processos de Tratamento de Efluentes Vinícolas: Breve Perspectiva*.
- M.Delnavaz. (2008). Biodegradation of aromatic amine compounds using moving bed biofilm reactors. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engeneering*, 243-250.
- M.Levstek, & I.Plazl. (2009). Influence of carrier type on nitrification in the moving-bed

- biofilm process. Em *Water Science and Technology* (pp. 875-882).
- M.Maurer. (2001). Moving-bed biological treatment (MBBT) of municipal wastewater: denitrification. Em *Water Science and Technology* (pp. 337-344).
- M.Viaud, D.Briard, A.Wisser, J.Rochard, & E.Mountcourant. (1998). *Recherches de paramètres de suivi du traitement biologique des effluents vinicoles par stockage aéré*. Bordeaux (França).
- Melamane, X., Strong, P. J., & Burgess, J. E. (2007). Treatment of Wine Distillery Wastewater: A Review with Emphasis on Anaerobic Membrane Reactors. *South Africa Journal Enologic Viticulture*, 25-36.
- Metcalf, & Eddy. (2003). *WasteWater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse*. Boston: McGraw-Hill,.
- Métodos de filtração. (2010). Obtido de <http://www.tiabrasil.com.br/metodos-filtracao.php>
- Moreira, M. C., & Maia, M. O. (1996). *Estratégia do processo de vinificação face à poluição provocada pelos efluentes das adegas*. Minho.
- Najafpour, G., Younesi, H. A., & Zinatizadeh, A. (2005). *Effect of organic loading on performance of rotating biological contactors using Palm Oil Mill effluents*.
- Nascimento, J. F. (2004). *Avaliação de membranas de Osmose Inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reuso*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Odegaard, H., B.Rusten, & T.Westrum. (1994). A New Moving Bed Biofilm Reactor Applications and Results. Em *Water Science and Technology* (pp. 157-165).
- Odegaard, H., Gisvold, B., & Strickland, J. (2000). The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process. Em *Water Science and Technology* (pp. 383-391). Noruega.
- Oliveira, A. M. (2013). *Avaliação da biodegradabilidade aeróbia de efluentes vinícolas da região dos vinhos verdes*. Dissertação de Mestrado em Enologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Oliveira, D. V. (2008). *Caraterização dos parâmetros de controle e avaliação de desempenho de um reator biológico com leito móvel (MBBR)*.
- Oliveira, V. (06 de 02 de 2012). Obtido de Poluição com origem na indústria vinícola - Vinho nosso de cada dia: <http://vinhonossodecadadia.blogspot.pt/2012/02/poluicao-com-origem-na-industria.html>
- Stoodley P., Sauer, K., Davies, D., & Costerton, J. (2002). Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Review Microbiology*, 187-209.

- Peixoto, J., Rodrigues, A., Oliveira, J., Oliveira, J., Nogueira, R., & A.G.Brito. (2006). *Tratamento de efluentes vitivinícolas: uma caso de estudo na região dos vinhos verdes*. Minho.
- Petruccioli, M., J.Duarte, & F.Federici. (2000). High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilised activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* , 381-386.
- Peynaud, E. (1981). Em *Conhecer e trabalhar o vinho*. Lisboa: Litexa Editora.
- Pirra, A. J. (2005). *Caraterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural, Vila Real.
- Pirra, A. J. (2005). *Caraterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro*. Vila Real.
- Qiqi, Y., Qiang, H., & T.Ibrahim, H. (2012). Review on Moving Bed Biofilm Processes. *Pakistan Journal of nutrition*.
- R., B., M., G., & A., K. (2013). Moving Bed Biofilm Reactor – A New Perspective in Wastewater Treatment. *Journal Of Environmental Science*.
- R.Salveti, A.Azzellino, R.Canziani, & L.Bonomo. (2006). Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. Em *Water Research* (pp. 2981-2993).
- Reis, G. G. (2007). *Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*. Dissertação de Mestrado em Ciências de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Reis, G. G. (s.d.). *Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*.
- Rodrigues, A., & A. G. Brito & Melo L.F. (1998). *Fate of Phosphorous Concentration in a SBR Designed for Nitrogen Removal*. Porto, Portugal.
- Rodrigues, E. A.-H. (2014). *Processo de Fenton Homogéneo para Tratamento de Efluentes Vinícolas – Piloto Industrial* . Dissertação de Mestrado, Porto.
- Rosário, A. (2009). *Caracterização de populações microbianas em reatores “jet-loop” para tratamento de efluentes agro-industriais*. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.
- Rouhallah, M. (2012). *Treatment of Contaminated Waters with Petroleum by Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)*.
- Rusten, B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y., & Lygren, E. (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors.
- Rusten B., Hem, L., & H.Odegaard. (1995). Nitrification of municipal wastewater in

- moving-bed biofilm reactors. Em *Water Environmental Research* (pp. 75-86).
- Santos, J., Machado, A., Dias, E., Novais, A., & Ferreira, A. (2007). *Processamento Industrial do vinho tinto*. Coimbra.
- Schneider, E. E. (2010). *Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Soler, C. R. (2013). *Tratamento de efluente de indústria têxtil por reator biológico de leito móvel*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Curitiba.
- Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D., & Costerton, J. (2002). Biofilms as Complex Differentiated Communities. *Annual Review of Microbiology*, 187-209.
- Tavares, C., L., S. J., & Capdeville, B. (1995). The effect of air superficial velocity on biofilm Accumulation in a three phase fluidized-bed reactor. Em *Water Research* (Vol. 29, pp. 2293-2298).
- Temido, J. S. (2010). *Projeto e Exploração de ETAR*.
- Vanzetto, S. C. (2012). *Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft por reator biológico de leito móvel (MBBR)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- Veolia, P. (2008). Presentation on the AnoxKaldnes fixed film biological process and its applications to refinery wastewater treatment. Rio de Janeiro.
- Vieira, R. M. (2009). *Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes da indústria vinícola*. Lisboa.
- Vlyssides, A., Barampouti, E. M., & Mai, S. (2005). *Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries*. Em *Water Science and Technology* (pp. 53-60).
- Vinhos e Aguardentes de Portugal. Instituto da Vinha e do Vinho, I.P., Lisboa. (2008)
- Vitude. (2013). Obtido de <https://www.clubedosvinhos.com.br/producao-do-vinho-como-acontece/>
- W.Sokól. (2003). Treatment of refinery wastewater in a three- phase fluidised bed bioreactor with a low density biomass support. *Biochemistry Engineering Journal*, 1-10.
- Wikipédia. Obtido de <http://pt.wikipedia.org/wiki/Vinho>. Acesso a 20 Abril de 2015.
- Zilli, R. P. (2013). *Influência Do Tempo De Retenção Hidráulica E Da Velocidade Superficial Do Ar No Desempenho De Um Reator De Leito Móvel Com Biofilme (MBBR)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Legislação

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 - I Série A. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho. Diário da República nº 139/97 - I Série A. Ministério do Ambiente. Lisboa.

Decreto Regulamentar 23/95, de 23 de Agosto. Diário da República nº 194/95 - I Série B. Ministério das Obras Públicas, Transporte e Comunicações. Lisboa.

Decreto Lei nº 58/2005, de 29 de Dezembro. Diário da República nº 249/2005 - I Série A. Assembleia da República. Lisboa.

APÊNDICE

Apêndice I - Valores de CBO₅ expressos em mg O₂/L.

	Volume	Média de OD _i (mg/L)	Média de OD _f (mg/L)	V _{amostra}	CBO ₅ (mgO ₂ /L)
Branco	300µL lamas Água diluição	8,8	7,4	-	1,4
Solução Padrão (C ₅ H ₉ NO ₄ / C ₆ H ₁₂ O ₆)	300µL lamas 10 mL amostra Água diluição	9,1	0,2	10	225,6
R1	300µL lamas 2 mL amostra Restante com água de diluição	9,3	6,8	2	157
R2	300µL lamas 2 mL amostra Restante com água de diluição	9,3	7,2	2	99,7

Apêndice II – Valores das concentrações do efluente adicionado ao sistema MBBR e respectivos valores de CQO.

Data	Dia	Reator 1		Reator 2	
		Efluente (mL)	CQO (mg O ₂ /L)	Efluente (mL)	CQO (mg O ₂ /L)
23/03	0	430	935	430	660
24/03	1	-	258,6	-	230,4
26/03	2	-	212	-	210
07/04	14	-	304	-	225,5
09/04	16	500	448,7	500	175,2

13/04	20	-	174,6	-	156,8
16/04	23	150	207,1	250	97,9
20/04	27	-	182,5	-	187
23/04	30	380	337,1	480	67,3
29/04	36	-	212	-	41,15
05/05	43	250	64,86	350	30,09
07/05	45	-	50,1	-	31,15
13/05	51	-	9,02	-	0

Apêndice III – Valores de azoto obtidos pelo método de Kjeldahl.

Unidades	Branco	Padrão	Amostra 1	Amostra 2
ml H₂SO₄	0,53	2,86	6,87	7,30
mg N-NH₄	-	-	9,9	10,6

ANEXO

Anexo I – Composição físico-química de efluentes vinícolas por diversos autores.

Referências	CQO	CBO	SST	pH	Fósforo Total	Azoto Kjeldahl
Unidade	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³		mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Fumi <i>et al.</i> 1995	2 - 9	1,2 - 6,0	0 - 2	0 - 12	5 - 10	25 - 70
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	-	-
Berardino <i>et al.</i> 2001	1,9 - 2,1	0,7	0,2 - 0,4	7,9	5,6 - 10,6	12,7 - 18,8
Petruccioli <i>et al.</i> 2002	0,8 - 12,8	-	0,2 - 1,3	-	5 - 77	-
Andreottola <i>et al.</i> 2005	3,6 - 10,6	-	0 - 1,7	3,9 - 8,2	-	-
Vlyssides <i>et al.</i> 2005	3,1 - 4,0	1,7 - 2,0	3,9 - 4,1	6 - 6,2	7 - 8,5	67 - 71
Rodrigues <i>et al.</i> 2006	9,2 - 17,9	5,5- 11,3	2,0 - 5,8	4,0 - 4,3	16 - 68	74 - 260

