PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS: BREVE PERSPECTIVA

MARCO S. LUCAS, JOSÉ A. PERES*

A produção industrial de vinho gera um grande volume de águas residuais na sua laboração, designadas de efluentes vinícolas. As características destes efluentes variam particularmente com a época do ano, as tecnologias de produção adoptadas e a dimensão da adega. Devido à sua composição específica e à elevada carga orgânica, os efluentes vinícolas representam um sério problema ambiental em todos os países produtores de vinho, especialmente em França, Espanha, Itália e Portugal. Têm sido testadas diversas tecnologias no tratamento dos efluentes vinícolas. Entre os diversos processos de tratamento destacam-se: digestão anaeróbia, lagoas arejadas, sistemas de lamas activadas, coagulação/floculação química e processos de oxidação avançada. Contudo, até ao momento, não há um consenso quanto à melhor tecnologia a adoptar para o tratamento eficiente destes efluentes.

Este trabalho apresenta uma breve revisão sobre o estado da arte e os avanços dos processos biológicos e físico-químicos aplicados ao tratamento de efluentes vinícolas. Na parte final é apresentada uma breve súmula com as principais vantagens e desvantagens dos processos de tratamento descritos neste trabalho.

INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida alcoólica consumida amplamente em todo o mundo. É definido, genericamente, pelo *Office International de la Vigne et du Vin* (O.I.V.) como uma bebida resultante exclusivamente da fermentação do mosto de uvas frescas, sãs e maduras. Esta fermentação é desenvolvida por vários tipos de microrganismos, designadamente pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que transformam bioquimicamente os açúcares presentes no sumo da uva em etanol, dióxido de carbono e numa série de compostos secundários:

Nesta equação química, a fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ indica genericamente os açúcares glucose ou frutose, pois estes dois compostos são isómeros.

A composição do vinho é complexa e variada, dependendo da qualidade das uvas, da data da vindima, das condições em que a colheita é realiza-

da, do modo de vinificação e da idade do vinho. O etanol é, depois da água, o principal componente do vinho, correspondendo a cerca de 9 a 15% em volume. O terceiro componente mais abundante é o **glicerol**. O vinho contém também ácidos orgânicos como o **ácido tartárico**, málico, cítrico e láctico. Possui ainda ácidos fenólicos, compostos fenólicos simples que se encontram na uva na forma de combinação tipo éster que são libertados por hidrólise alcalina. Os **ácidos fenólicos** dividem-se em dois grupos: ácidos benzóicos e ácidos cinâmicos. Os **ácidos benzóicos** (*p*-hidroxibenzóico, protocatéico, vanílico, gálico e sirínico) são os mais comuns. Os **ácidos cinâmicos** incluem os ácidos *p*-cumárico, cafeico e ferúlico. Os taninos presentes no vinho são compostos fenólicos formados a partir da polimerização de moléculas básicas de 3-flavanol (catequinas) e de 3,4-flavanodiol e são designados taninos condensados. As **antocianidinas**

correspondem aos pigmentos de cor vermelha. A malvidina é a principal antocianidina encontrada nos vinhos tintos. Naturalmente, todos estes compostos fazem parte integrante dos efluentes gerados nas diversas operações unitárias envolvidas na produção do vinho.

Neste trabalho são apresentadas, de forma sucinta, as diferentes fases do processo produtivo do vinho indicando as que mais contribuem para a geração de efluentes vinícolas e as suas principais características. Após esta breve contextualização, são discutidas as diferentes opções de tratamento de efluentes vinícolas, tendo em conta critérios como: a versatilidade para lidar com diferentes caudais e cargas poluentes, os investimentos de capital, os custos operacionais, a área de terreno necessária e a eficiência global da solução aplicada. Os métodos de tratamento discutidos incluem processos biológicos (anaeróbios e

Glicerol

Ácido Tartárico

Centro de Química de Vila Real – Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, Apartado 1013, 5001-801 Vila Real
* E-mail: jperes@utad.pt

$R = R_1 = H$ ácido *p*-hidroxibenzóico

$R = OH, R_1 = H$ ácido protocatéquico

$R = OCH_3, R_1 = H$ ácido vanílico

$R = R_1 = OH$ ácido gálico

$R = R_1 = OCH_3$ ácido siríngeo

$R_2 = H$ ácido salicílico

$R_2 = OH$ ácido gentísico

Ácidos Benzóicos

$R = H$ ácido *p*-cumárico

$R = OH$ ácido cafeico

$R = OCH_3$ ácido ferúlico

Ácidos Cinâmicos

$R = R_1 = OH$

$R = OCH_3, R_1 = OH$

$R = R_1 = OCH_3$

$R = OH, R_1 = H$

$R = OCH_3, R_1 = H$

Antocianidinas

aeróbios), processos físico-químicos e outras alternativas adequadas para instalações de pequena dimensão.

A PRODUÇÃO DE VINHO E A GERAÇÃO DE EFLUENTES

A produção global de vinho no mundo é de 282 milhões de hectolitros, dos quais 68% na Europa, 19% na América, 5% na Ásia, 4% na África e 5% na Oceânia. Ao longo das últimas décadas, os impactos negativos dos efluentes líquidos e resíduos sólidos no ambiente tornaram-se numa grande preocupação para a competitividade

de da indústria vinícola [1]. Os efluentes líquidos resultantes da produção de vinho, designados como efluentes vinícolas, são provenientes principalmente das várias operações de lavagem: equipamentos usados no esmagamento e prensagem das uvas, tanques de fermentação, barris, garrafas e outros equipamentos ou superfícies [2]. Os efluentes vinícolas provenientes das várias fases de processamento e limpeza da adega são um grave problema ecológico, especialmente nos países vitícolas, que precisam ser devidamente tratados antes da sua descarga no meio ambiente.

Figura 1 – Esmagamento

Figura 2 – Fermentação

Figura 3 – Maturação

De forma resumida, o processo de vinificação pode ser ordenado nas seguintes etapas [3, 4]:

1. Recepção de uvas: As uvas são colhidas no Outono, entre Agosto e Outubro. São inicialmente recebidas no tegão da adega, pesadas, separadas e após análise do seu grau baurmé (grau alcoólico e qualidade sanitária) passam para o esmagador e para o desengaçador, onde são efectuados o esmagamento e desengace da uva, respectivamente. Os efluentes produzidos nesta fase resultam da lavagem da maquinaria e do piso das adegas.

2. Esmagamento: Este processo consiste em espremer os bagos e quebrar as peles que cobrem o bago da uva, para começar a libertar o seu conteúdo (Figura 1). As uvas são transportadas através de uma prensa pneumática e, através da trituração, obtém-se mosto e resíduos sólidos. A quantidade de mosto produzida é de, aproximadamente, 80 L/100 kg de uva. Os efluentes gerados nesta fase provêm da lavagem da maquinaria e da sala de produção, das perdas de mosto e ainda, numa fase inicial, da pré-lavagem dos recipientes de fermentação.

3. Fermentação: Ocorre nas cubas de fermentação (Figura 2) e dura aproximadamente 15 dias, a partir do momento em que se encontram preenchidos com pelo menos 80% de mosto. A fermentação é um processo bioquímico através do qual as leveduras presentes no mosto convertem o açúcar (glicose, frutose) em etanol e dióxido de carbono, ou seja, o sumo de uva é transformado em vinho.

4. Decantação: Durante a decantação, o vinho é separado das borras e é encaminhado, através de um sistema de bombagem, para tanques vazios que são preenchidos a 100% para posterior estabilização. Os efluentes produzidos nesta fase resultam da lavagem dos tanques de estabilização, da limpeza da bomba de decantação, da lavagem da sala de produção e de algumas perdas de vinho que ocorrem durante todo o processo.

5. Maturação e estabilização: Nesta etapa pretende-se reduzir os cristais de tartarato (geralmente bitartarato de potássio) presentes no vinho. A matura-

ração de um vinho é o período entre o fim da vinificação (marcado pelo fim das fermentações) e o seu engarrafamento. Durante a maturação, o vinho sofre inúmeras alterações acompanhadas por modificações de cor, aroma e sabor.

6. Filtração: O processo de filtração tem como objectivo melhorar a qualidade do vinho, sendo efectuada normalmente recorrendo a filtros de terras diatomáceas. As terras diatomáceas são um pó inerte, proveniente de algas diatomáceas fossilizadas, que possuem dióxido de sílica como principal constituinte. Esta operação tem dois objectivos principais: a clarificação e a estabilização microbiana. Na clarificação são removidas partículas de grandes dimensões que afectam o aspecto visual do vinho. Na estabilização microbiana, os organismos que afectam a estabilidade do vinho são removidos, reduzindo desse modo a probabilidade de ocorrer uma nova fermentação. O efluente gerado nesta fase resulta da lavagem dos tanques de armazenamento, da limpeza dos filtros da bomba de transporte, da lavagem da sala de produção e de possíveis perdas de vinho durante a sua transferência.

7. Engarrafamento e embalagem: O vinho produzido é vendido a granel ou engarrafado, sendo transferido dos tanques para camiões de transporte ou para garrafas. O engarrafamento do vinho tem geralmente a duração de um semestre, sendo iniciado por volta do mês de Março. O efluente produzido é proveniente da lavagem dos tanques de armazenamento, da lavagem da bomba e dos camiões de transporte e da sala de engarrafamento.

De modo geral, estas são as principais etapas do processo de produção vinícola. No entanto, algumas variações podem ocorrer dependendo do tipo de vinho a produzir (ex. branco, tinto ou generoso). Os efluentes vinícolas podem variar significativamente em termos de carga poluente e hidráulica ao longo do ano, em função do período de funcionamento (vindimas, trasfegas, engarrafamento), do tipo de vinho (tinto, branco, espumante ou especial) e dos métodos empregues para a sua produção. Estima-se que uma adega produza cerca de 1.3 a 1.5 kg de resíduos por cada litro de vinho

produzido, sendo aproximadamente 75% de efluentes vinícolas, 24% de subprodutos de vinificação e 1% de resíduos sólidos [5]. A Tabela 1 resume as diversas etapas do processo de vinificação, responsáveis pelo aparecimento de efluentes bem como os períodos de geração dos mesmos.

Tabela 1 – Cronograma das diferentes etapas do processo de vinificação [6]

	Jan	Feb	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Vindimas								■	■	■	■	■
1ª Trasega										■	■	■
2ª Trasega	■	■										
3ª Trasega			■	■								
Filtração					■	■	■					
Engarrafamento			■	■	■		■	■	■			

Uma visão global do total de entradas e saídas de uma unidade de produção de vinho é apresentada na Figura 4. Nesta figura encontram-se representadas como entradas: consumos de água e energia; e como saídas: produção de resíduos, sub-produtos e efluentes líquidos.

Os principais objectivos da gestão de águas residuais passam pela protecção do meio receptor e pela capacidade de reutilização da água. O parâmetro mais importante a monitorizar no tratamento de efluentes vinícolas é a redução da carga orgânica, que pode ser medida em termos de carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) ou de carência química de oxigénio (CQO). O teor em matéria orgânica dos efluentes vinícolas resulta da presença de açúcares muito solúveis, álcoois, ácidos e compostos recalcitrantes de elevado peso molecular (por exemplo, po-

lifenóis, taninos e lenhinas), que são dificilmente removíveis por processos físicos ou por processos químicos.

CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES VINÍCOLAS

Os componentes dos mostos e vinhos estão presentes nos efluentes viníco-

las, em proporções variáveis: açúcares (glicose, frutose, outros), etanol, ésteres, glicerol, ácidos orgânicos (cítrico, tartárico, málico, láctico, acético), compostos fenólicos e uma numerosa população de bactérias e leveduras. Os efluentes apresentam uma grande variabilidade diária, tanto em quantidade como em qualidade, tornando complexa a avaliação do grau de poluição diário de uma unidade vinícola. Em regra, consideram-se duas épocas de produção de efluentes vinícolas: uma alta, entre Agosto e Novembro, referente à vindima e primeiras trasfegas, e uma baixa, no resto do ano, compreendendo os efluentes do armazenamento e engarrafamento. Os efluentes vinícolas têm um carácter ácido na época alta (pH compreendido entre 4 e 6) e um pH geralmente básico na segunda época (pH compreendido entre 8 e 9); têm elevada

Figura 4 – Balanço mássico aplicado a uma adega portuguesa no ano de 2004 (adaptado de [7])

concentração de matéria orgânica (CQO de 1 a 20 g O₂ L⁻¹); teores elevados em sólidos suspensos totais (SST) na gama de 0.1 a 15 g SST L⁻¹ e reduzidas concentrações de azoto (N) e fósforo (P) [4]. A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros que caracterizam a carga poluente presente num efluente vinícola.

Tabela 2 – Características dos efluentes vinícos produzidos em época alta e em época baixa [4, 6, 8, 9]

	Época alta	Época baixa
pH	4 – 5	5 – 11
CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	4500 – 15 000	500 – 2000
CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2000 – 20 000	1000 – 4000
CBO ₅ /CQO	0.6 – 0.7	0.5 – 0.6
SST (mg L ⁻¹)	500 – 15 000	100 – 2000
N (mg L ⁻¹)	20 – 40	5 – 15
P (mg L ⁻¹)	1 – 15	0 – 5

PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES VINÍCOLAS

Têm sido testadas diversas tecnologias no tratamento dos mais variados efluentes industriais. Relativamente aos efluentes vinícolas não pode ainda definir-se uma tecnologia ou processo de tratamento como “ideal”. Por esta razão, a busca de soluções para este problema é um tema de investigação em aberto. Entre os diversos processos biológicos e químicos aplicáveis a efluentes vinícolas é possível destacar: digestão anaeróbia, lagoas arejadas, sistemas de lamas activadas, adsorção em carvão activado e coagulação/floculação química.

Tratamentos biológicos

Tratamento anaeróbio

A digestão anaeróbia é particularmente adequada para o tratamento de efluentes vinícolas, devido ao elevado conteúdo orgânico destes efluentes, e amplamente aceite como um primeiro passo no processo de tratamento [9-12]. A relação CQO/N/P dos efluentes vinícolas (da ordem dos 800/5/1) é especialmente apropriada para bactérias anaeróbias e a actividade sazonal desta indústria parece não influenciar significativamente o processo de *start-up* [10]. Este processo produz poucas lamas e pode tornar-se rentável através da co-geração de biogás [13]. No

entanto, em situações de elevada carga poluente, pode ocorrer a acumulação de ácidos gordos voláteis no reactor, levando a uma redução do valor de pH com a consequente diminuição do rendimento do processo. Para o cumprimento das normas de descarga em águas naturais é necessária a combinação da digestão anaeróbia com um processo de tratamento aeróbio. A indústria vinícola poderá abdicar desta etapa de tratamento aeróbio caso seja possível a descarga do efluente da digestão anaeróbia numa estação de tratamento de águas residuais municipais [7, 11].

Os processos mais promissores para o tratamento anaeróbio de efluentes vinícolas são os reactores *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) com biomassa na forma granular [7, 10]. O sucesso dos UASB depende da formação de grânulos activos e sedimentáveis, que podem ainda ser inoculados com bactérias naturais seleccionadas. As características particularmente atraentes do reactor UASB são a eliminação da mistura mecânica, a reciclagem das lamas e a capacidade de lidar com perturbações provocadas por elevadas cargas orgânicas e flutuações de temperatura [11]. A tecnologia *Anaerobic Sequencing Batch Reactor* (ASBR) e os filtros anaeróbios têm também sido avaliados na sua aplicação ao tratamento de efluentes vinícolas [10, 14].

A opção por lagoas anaeróbias é a solução mais simples para o tratamento anaeróbio de efluentes vinícolas [11]. Um trabalho de investigação pioneiro, realizado por Rao et al. (1972) [15], consistiu na aplicação do tratamento anaeróbio em duas lagoas em escala piloto, obtendo-se uma remoção entre 82 e 92% da CBO₅. Contudo, a elevada área exigida associada a problemas com maus odores e à possibilidade de contaminação de águas subterâneas restringiu a sua aplicação.

Tratamento aeróbio

Os sistemas aeróbios, como as lagoas arejadas ou os sistemas de lamas activadas, são frequentemente utilizados para remover a poluição gerada pelos efluentes das instalações agroindustriais [16]. O processo de lamas

activadas foi desenvolvido em Inglaterra em 1914 por Arden & Lockett e foi assim designado por se tratar da produção de uma massa de microrganismos activos capazes de estabilizar aerobicamente um efluente. Há várias versões do processo original mas, fundamentalmente, são todos semelhantes.

Petrucchioli et al. (2002) [17] descrevem a aplicação de reactores *jet-loop* de lamas activadas como uma tecnologia promissora para o tratamento aeróbio de efluentes vinícolas. No entanto, a difícil sedimentabilidade das lamas é apresentada como uma desvantagem. A utilização de um reactor MBR (*Membrane Bioreactor*) para o tratamento de um efluente vinícola sintético possibilitou uma remoção de 97% da CQO [18]. Devido à elevada sensibilidade dos microrganismos aos compostos fenólicos, a aplicação de um processo biológico é fortemente influenciada pela toxicidade dos efluentes que poderão conduzir a uma inibição parcial da biodegradação. A operação sazonal das adegas pode, também, ser um problema para os sistemas de tratamento aeróbio, uma vez que conduzirão à diminuição da sedimentabilidade das lamas, à desintegração dos flocos e ao aumento do teor em sólidos no efluente final [7]. Para superar estes inconvenientes, durante os períodos temporários de sobrecarga, as estações de tratamento devem ser sobredimensionadas, o que origina um aumento dos custos de gestão e de investimento de capital.

Na Figura 5 é efectuada uma análise comparada das eficiências de diferentes tratamentos biológicos (anaeróbios e aeróbios) aplicados a efluentes vinícolas, apresentando remoções de CQO entre 65 e 98% [19].

Apesar da degradação significativa da matéria orgânica obtida por estes processos, os custos operacionais são relativamente elevados e geram grandes quantidades de lamas que devem ser posteriormente eliminadas [20].

A produção de efluentes vinícolas ocorre principalmente durante a colheita e no período de vinificação. Esta actividade sazonal das adegas

torna a selecção do processo de tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio) muito importante. A questão principal é se os efluentes serão tratados quando estão a ser gerados ou se, por outro lado, serão armazenados e tratados dentro de vários meses. Se for possível criar um tanque de retenção, podem ser aplicados ambos os processos. Mas, não sendo possível construir um tanque para o armazenamento das águas residuais, por exemplo devido à reduzida área de terreno disponível, o tratamento aeróbio pode não ser viável, pois este processo necessita de uma permanente alimentação de água residual durante todo o ano e a actividade sazonal desta indústria não permite essa oferta.

Tratamentos físico-químicos

Vários métodos físico-químicos, tais como adsorção, coagulação/floculação, oxidação e filtração por membranas têm sido testados para reduzir a carga orgânica residual e a cor remanescente após o tratamento biológico dos efluentes vinícolas. Segundo Inanç et al. (1999) [21], a coagulação/floculação com sulfato de alumínio e sais de ferro não é suficientemente eficaz na remoção da cor do efluente, devido à natureza dos compostos responsáveis pela cor: totalmente solúveis e resistentes à degradação. Adicionalmente, estudaram a aplicação de cal a efluentes pré-tratados anaerobicamente. Verificou-se que a dose ideal de cal foi de 10.0 g/L, ocorrendo uma remoção de CQO de 82.5% e 67.6% de redução de cor após um período de 30 minutos. Por outro lado,

Braz et al. (2010) [22], obteve remoções elevadas de turbidez com sulfato de alumínio (92.6%) e de sólidos suspensos totais com cal (95.4%). Contudo, verificou uma reduzida diminuição dos valores de CQO. Posteriormente, optou pela combinação de um processo biológico aeróbio (denominado de armazenamento arejado prolongado) com coagulação/floculação, usando cal. Obteve uma remoção combinada de 84.5% de CQO, 96.6% de turbidez, 98.7% de sólidos suspensos voláteis (SSV) e de 99.1% de SST.

Processos de oxidação avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) são métodos eficientes no tratamento de águas residuais refractárias, caracterizadas por uma elevada carga orgânica. Os POA envolvem a geração de espécies radicalares altamente reactivas, de que são exemplo os radicais hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), que reagem de forma não selectiva com uma grande variedade de compostos orgânicos. A aplicação de POA ao tratamento de efluentes vinícolas é geralmente limitada à destruição dos compostos refractários (polifenóis), procurando tornar o efluente mais viável para o tratamento biológico [23]. Vários autores têm demonstrado a elevada taxa de degradação dos principais compostos presentes no efluente vinícola (álcoois, fenóis, ácidos e açúcares) pela utilização de POA. Beltrán de Heredia et al. (2005) [24] provaram que a concentração de compostos aromáticos e de polifenóis totais nos efluentes vinícolas é significativamente reduzida (remoção >

90%) nos 5 minutos iniciais da reacção com reagente de Fenton. Considerando o pH reduzido do efluente da indústria vinícola (< 5.0), o processo reagente de Fenton pode ser uma opção atractiva de tratamento.

Entre as oxidações químicas, o processo de ozonização tem sido cada vez mais utilizado [25, 26]. O ozono tem propriedades desejáveis para o tratamento de águas, pois é um poderoso oxidante, solúvel em água, prontamente disponível e sem a necessidade de remoção de sub-produtos (excepto no caso do ião brometo estar presente, porque o ozono reage com este ião e produz derivados bromo-orgânicos e bromato). A combinação de ozono com radiação UV-C e peróxido de hidrogénio ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) possibilita, usando uma relação $\text{CQO}/\text{H}_2\text{O}_2 = 2$, uma degradação de 90% da CQO presente num efluente vinícola [28]. Beltran et al. (2001) [27] investigaram o potencial de combinação de ozono com oxidação biológica (sistema de lamas activadas), com o objectivo de alcançar um tratamento com uma melhor relação custo-benefício. A aplicação do sistema de lamas activadas permite uma remoção eficaz da CBO_5 e do azoto (azoto Kjeldahl total). No entanto, a mesma eficácia não se verifica em relação à CQO e ao carbono orgânico total (COT).

Outras aplicações de POA foram testados nos efluentes vinícolas, tendo por base o processo reagente de Fenton. Mosteo et al. (2006) [29] avaliou a utilização do processo foto-Fenton em fase heterogénea no tratamento de efluentes vinícolas simulados. A degradação máxima alcançada foi de 55% do COT, usando amostras sintéticas para simular efluentes vínicos. Uma estratégia semelhante foi utilizada por Lucas et al. (2009) [23] que, usando amostras sintéticas similares, avaliou a capacidade do processo foto-Fenton homogéneo e da fotocatalise heterogénea (com TiO_2) depurar o efluente vinícola em colectores solares compostos (CPC). O processo foto-Fenton permitiu obter uma remoção de 46% e 93% do COT usando como efluente, respectivamente, vinho e sumo de uva diluídos. Após a remoção do etanol (via *air stripping*) de um efluente constituído pela mis-

Figura 5 – Comparação da eficiência dos diferentes processos de tratamento biológico aplicados a efluentes vinícolas [19]

tura de vinho e sumo de uva, foi possível obter uma remoção de 96% do COT.

A principal desvantagem dos processos físico-químicos em relação a outros está no facto de serem menos económicos. Por outro lado, estes processos são normalmente usados como processos aditivos, ou seja, para alcançar a remoção desejada é necessário utilizar outros processos como, por exemplo, os processos biológicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho avaliou diferentes processos de tratamento de águas residuais com o objectivo de sintetizar os principais critérios a ter em conta na escolha da opção de tratamento de efluentes vinícolas que melhor se adequa a cada situação. Considerando a elevada carga orgânica dos efluentes vinícolas e as suas características particulares (por exemplo, a variação sazonal), a opção por tratamentos combinados deve ser seriamente avaliada. A descarga em ETARs municipais após pré-tratamento poderá ser uma boa abordagem.

A oxidação biológica é o processo mais aplicado em estações de tratamento de águas residuais onde a maioria da matéria orgânica é removida. Vários poluentes podem ser totalmente biodegradados pelos microrganismos presentes, ao passo que a maioria dos processos físico-químicos limitam-se à concentração ou transferência dos poluentes de um meio para outro. Infelizmente, nem todos os compostos são biodegradáveis. As águas residuais submetidas à oxidação biológica devem estar livres de substâncias resistentes à biodegradação ou tóxicas para a biocultura. Um caminho possível para superar estes problemas poderá ser a introdução de esquemas de tratamento que associem processos químicos com processos biológicos: um tratamento químico poderá ser aplicado como um pré-tratamento das águas residuais não-biodegradáveis ou tóxicas (uma vez que muitos produtos de oxidação de poluentes refractários são posteriormente facilmente biodegradáveis)

ou um processo químico aplicado como polimento após o tratamento biológico.

A indústria do vinho inclui também os pequenos produtores, cuja produção anual e recursos financeiros tornam inviáveis a aplicação de tecnologias de tratamento avançadas. Nestes casos, onde muitas vezes estão disponíveis grandes áreas de terreno, a aplicação de sistemas de baixo consumo de energia e reduzidos custos de gestão podem ser viáveis. Um exemplo disso é a possibilidade de aplicação de zonas húmidas construídas ao tratamento de efluentes vinícolas [30]. No entanto, para um funcionamento eficiente destas unidades de tratamento é recomendável a prévia remoção de sólidos do efluente vinícola bem como a correcção do pH [31, 32]. Assim, as zonas húmidas construídas poderão ser uma boa opção de tratamento terciário de efluentes vinícolas.

De modo a apoiar a tomada de decisão, para a escolha do processo de tratamento mais adequado, apresenta-se na Tabela 3 uma breve súmula das principais vantagens e desvantagens das tecnologias previamente apresentadas.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Kumar, R. Kookana, (2006) *Impact of winery wastewater on ecosystem health - an introductory assessment*. Final report to Grape and Wine research & Development Corporation Project Number: CSL02/03.
- [2] C. Arnaiz, P. Buffiere, J. Lebrato, R. Moletta, (2007) *Chemical Engineering and Processing* **46** (2007) 1349-1356.
- [3] A.G. Vlyssides, E.M. Barampouti, S. Mai, *Water Science and Technology* **51** (2005) 53-60.
- [4] A. Pirra, *Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da Região Demarcada do Douro*. Tese de doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2005.
- [5] G. Airoidi, P. Balsari, F. Gioelli, *Proceedings of the 3rd International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management*, Barcelona, 2004, 24-26 May, 335-338.
- [6] E.A. Duarte, M.B. Martins, J.P. Ghira, E.C. Carvalho, I. Spranger, S. Costa, M.C. Leandro, J.M. Duarte, *2^{ème} Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles*, (1998), Bordeaux, France, 5-7 Mai, 61-69.

Tabela 3 – Resumo das principais vantagens e desvantagens dos processos de tratamento de efluentes vinícolas

Processo	Vantagens	Desvantagens
Digestão anaeróbia	Relação CQO/N/P apropriada para bactérias anaeróbias, baixa produção de lamas, possível recolha de biogás.	Influência do pH, efluente final com cor, custos de investimento e gestão, formação de melanoidinas.
Processos aeróbios	Eficiente na remoção de CQO e CBO ₅ elevados.	Influência do pH, desintegração de flocos, elevados custos operacionais, inibição da biomassa devido à presença de compostos fenólicos, necessária adição de nutrientes.
Processos de oxidação avançada	Descoloração do efluente, incremento da biodegradabilidade, redução da toxicidade, elevada eficiência de remoção.	Produção de lamas inorgânicas (Fenton e foto-Fenton), complexidade tecnológica.
Leitos de macrófitas	Baixos custos e consumo de energia, capacidade de tratamento de elevadas cargas poluentes, reduzido tempo de adaptação.	Elevado tempo de retenção, grandes áreas, influência do pH, problemas de odores, adequável para áreas com baixa densidade populacional.
Tratamentos físico-químicos (Coagulação/floculação)	Remoção de cor.	Produção de lamas, baixa eficiência.

- [7] G.A. Brito, J.M. Peixoto, J.M. Oliveira, C. Oliveira, R. Nogueira, A. Rodrigues, "Brewery and winery wastewater treatment: some focal points of design and operation" in V. Oreopoulou and W. Russ (Ed.), *Utilization of by-products and treatment of waste food industry*. Springer. (2007) 109-131.
- [8] F. Jourjon, P. Arcanger, Actes du 2^{ème} Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles, Bordeaux, France, Cémagref Ed., (1998) 299-305.
- [9] S. Kalyuzhnyi, M. Gladchenko, V. Sklyar, Y. Kizimenko, S. Shcherbakov, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **90** (2001) 107-123.
- [10] R. Moletta, *Water Science and Technology* **51** (2005) 137-144.
- [11] S. Mohana, B.K. Acharya, D. Madamwar, *Journal of Hazardous Materials* **163** (2009) 12-25.
- [12] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, *Journal of Environmental Management* **86** (2008) 481-497.
- [13] L. Mailleret, O. Bernard, J.P. Steyer, *Water Science and Technology* **48** (2003) 87-94.
- [14] H-Q. Yu, Q-B. Zhao, T. Yong, *Process Biochemistry* **41** (2006) 2477-2481.
- [15] S.B. Rao, *Water Research* **6** (1972) 1275-1282.
- [16] M. Brenes, P. Garcia, C. Romero, A. Garrido, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **75**, (2000) 459-463.
- [17] M. Petruccioli, J.C. Duarte, A. Eusebio, F. Federici, *Process Biochemistry* **37** (2002) 821-829.
- [18] P. Artiga, E. Ficara, F. Malpei, J.M. Garrido, R. Mendez, *Desalination* **179** (2005) 161-169.
- [19] G. Andreotolla, P. Foladori, G. Ziglio, Proceedings of the 5th International specialized conference on sustainable viticulture: winery waste and ecologic impacts management. 30th March – 3rd April, 2009, 35–42.
- [20] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, F.J. Real, T. Gonzalez, *Chemical Engineering and Technology* **22** (1999) 165-172.
- [21] B. Inanc, F. Ciner, I. Ozturk, *Water Science and Technology* **40** (1999) 331-338.
- [22] R. Braz, A. Pirra, M.S. Lucas, J.A. Peres, *Desalination* **263** (2010) 226-232.
- [23] M.S. Lucas, J.A. Peres, Y.L. Bing, G. Li Puma, *Water Research* **43** (2009) 1523-1532.
- [24] J. Beltran de Heredia, J. Torregrossa, J.R. Dominiguez, E. Partido, *Water Science and Technology* **51** (2005) 167-174.
- [25] F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. Torregrossa, J.L. Acero, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74** (1999) 639-646.
- [26] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, J. Garcia, M. Sanchez, *Journal of Hazardous Materials* **101** (2003) 203-218.
- [27] F.J. Beltran, J.F. Garcia-Arayam, M. Alvarez Pedro, *Water Research* **35** (2001) 929-936.
- [28] M.S. Lucas, J.A. Peres, B.Y. Lan, G. Li Puma, *Separation and Purification Technology* **72** (2010) 235-241.
- [29] R. Mosteo, P. Ormad, E. Mozas, J. Sarasa, J.L. Ovelleiro, *Water Research* **40** (2006) 1561-1568.
- [30] J. Vymazal, *Ecological Engineering* **35** (2009) 1-17.
- [31] S.K. Billore, N. Singh, H.K. Ram, J.K. Sharma, V.P. Singh, R.M. Nelson, P. Das, *Water Science and Technology* **44** (2001) 441-448.
- [32] M. Grismer, M. Carr, H. Shepherd, *Water Environment Research* **75** (2003) 412-421.

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

DIÓXIDO DE CARBONO A METANOL

De acordo com um grupo de químicos israelitas, a hidrogenação catalítica de intermediários de carbonato, carbamato e formato, derivados de dióxido de carbono, revela-se como uma alternativa viável para a síntese de metanol a partir de CO₂. A sua abordagem indirecta pode conduzir a um processo industrial mais eficiente de produção de metanol, que apresenta múltiplas aplicações, nomeadamente como combustível em motores de combustão interna ou em células de combustível. Por outro lado, oferece também uma possibilidade de utilização do CO₂ gerado a partir de combustíveis fósseis como uma matéria-prima química.

O metanol é normalmente produzido a partir de gás de síntese (CO e H₂), obtido de fontes de carbono como carvão ou gás natural, através de um pro-

cesso de alta pressão e temperatura, na presença de catalisadores heterogéneos de óxido de cobre-zinco. No entanto, o objectivo seria a produção de metanol por hidrogenação directa de CO₂ barato e facilmente disponível. No entanto, ainda não foi demonstrada a viabilidade deste tipo de processos.

Deste modo, David Milstein e colaboradores do Weizmann Institute of Science teorizaram que um caminho alternativo possível seria a hidrogenação de intermediários comuns de derivados de CO₂ ou CO, sob condições reaccionais suaves. Os investigadores prosseguiram o trabalho anterior realizado no laboratório de Milstein sobre catalisadores homogéneos de ruténio fosfina-piridina, de modo a desenvolverem versões que possibilitassem a catálise de reacções de hidrogenação de intermediários carbonilo. Assim, de

uma forma inovadora, usaram o processo homogéneo para a conversão de metilformato e dimetilcarbonato em metanol, e metilcarbamatos em metanol e uma amina (Nat. Chem., DOI: 10.1038/nchem.1089).

Estas reacções não produzem produtos secundários ou resíduos, e ocorrem em condições neutras e homogéneas, a temperaturas amenas e pressões de hidrogénio não demasiado elevadas, e sem qualquer necessidade de solventes.

(Adaptado do artigo de 01/08/2011 de Stephen K. Ritter: *Detour Takes CO₂ To Methanol*, Chemical & Engineering News – <http://pubs.acs.org/cen/news/89/i31/8931notw3.html>)

Paulo Brito (paulo@ipb.pt)
Instituto Politécnico de Bragança

INSTITUTO
DE TECNOLOGIA
QUÍMICA E BIOLÓGICA
/UNL

Knowledge Creation

26-28
October
2011

2nd

ITQB PhD Students' Meeting

the annual gathering of all the
doctoral students enrolled at ITQB

www.itqb.unl.pt

Keynote Lectures

Helder Maiato IBMC Instituto de Biologia Molecular e Celular

João Gonçalves FFUL/IMM Fac. de Farmácia da Univ. de Lisboa/Inst. de Medicina Molecular

Round Table

"The path ahead from an idea to a start-up company"

António Câmara (Ydreams) | **Carlos Fontes** (NZYTech)

Helena Vieira (Bioalvo) | **Peter Villax** (Hovione)

fundação