Modelo de Resumo

CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE EFLUENTE VINÍCOLA NO VALE DO SÃO FRANCISCO, BRASIL

Introdução

O Brasil é considerado o quinto maior produtor de vinho do hemisfério sul com cerca de 1,1 mil vinícolas distribuídas pelo país. A vinicultura pernambucana/baiana situada no Vale do São Francisco representa atualmente a segunda maior região produtora de vinhos finos do Brasil, representando 15% do mercado nacional sendo este, o único vinhedo do mundo com duas colheitas anuais (Roloff, 2013).

No processo agroindustrial de vinificação são gerados resíduos sólidos como bagaço e engaços (25%) e resíduos líquidos (75%), pois o uso da água é intenso nas vinícolas, de forma que para a cada litro de vinho produzido, são gerados de 2 a 6 L de efluentes (Pirra, 2005; Ros et al., 2017). No Vale do São Francisco dados de Birolo e Zanela (2017) apontam que são produzidos 4 milhões de litros/ano, portanto indicando considerável geração de águas residuárias.

Esses efluentes são originados pela lavagem das uvas e das prensas utilizadas para triturar as uvas pela lavagem de tanques de fermentação e barris. Sua composição é função de peculiaridades como o processo de origem, a variedade da uva, e o tipo de operação da agroindústria, caracterizando-se por apresentar grandes flutuações sazonais de volume e composição (Conradie et al., 2014: Bolzonella et al., 2019). São caracterizadas em geral, por elavada carga de matéria orgânica (açúcares e ácidos orgânicos) e alta salinidade e, na maioria das vezes por seu descarte inadequado (Lucas et al. 2010) e, portanto com potencial poluidor.

Para se relacionar o tratamento adequado a ser aplicado ao efluente faz-se necessário o conhecimento de suas características e suas inter-relações, o qual é base para tomadas de decisão quanto à tratabilidade do efluente, podendo-se utilizar-se para tais estudos as relações entre DQO e DBO como indicadores de biodegradabilidade (Von Sperling, 2005), bem como a análise de componentes principais (ACP) que é um método de análise de dados multivariada amplamente utilizado, sendo útil particularmente para dados com colinearidade e mais variáveis que amostras, facilitando a visualização e a interpretação de grande quantidade dados e separando a informação importante da redundante (Moita Neto e Moita, 1998; Helness et al., 2019).

Tais avaliações de caracterização de efluentes vinícolas gerados no Vale do São Francisco, associados ao seu reaproveitamento ou destinação adequada com devidos tratamentos aplicados ainda são escassos vistos restringindo-se os poucos existentes a região Sul do Brasil a exemplo de estudos de Ortigara et al. (2009) e Guerini Filho et al. (2019), justificando portanto seu estudo para esta região no Nordeste do Brasil.

Objetivo

Objetivou-se neste trabalho caracterizar efluentes líquidos, oriundos de agroindústria da produção de vinho e sucos de uva na região Submédio do Vale do São Francisco, Petrolina, Brasil, sob o ponto de vista físico-químico, de nutrientes e microbiológico, empregando-se a relação DQO/DBO_5 para a prospecção da tratabilidade e a Análise de Componentes Principais (ACP) para investigar qual ou quais variáveis melhor representam a sua composição.

Metodologia

Coleta, caracterização e tratabilidade dos efluentes vinícolas

Os efluentes foram oriundos do processo de lavagem de uvas realizado na vinicultura Quintas São Braz, localizada na Estrada da Tapera, Petrolina- PE (Figura 1). As amostras da água após a lavagem das uvas (Figura 2) foram coletadas diretamente abaixo das esteiras de transporte das uvas, acondicionadas em frascos de polietileno de 2 L e transportadas sob refrigeração aos Laboratórios de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) em Juazeiro, BA e Laboratório de Química Ambiental da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, para posterior processamento analítico.

A caracterização foi realizada no período de janeiro a agosto de 2019, através das análises dos seguintes parâmetros físico-químicos e microbiológicos: turbidez (Tur), cor, pH, condutividade elétrica (CE), demanda química de oxigênio filtrada (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), dureza (Dur), alcalinidade (Alc), nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_3$), nitrogênio total (NT), fósforo total (P), sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) e E. *coli.* Os métodos analíticos seguiram o *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Figura 1 – Processo de lavagem das uvas.

Figura 2 – Amostras da água após a lavagem das uvas

Para a prospecção de adequação ao tratamento, seguiu-se estudo de Von Sperling (2005), no qual dependendo da magnitude da relação DQO/DBO_5, pode-se tirar conclusões sobre a biodegradabilidade do efluente e do método de tratamento utilizado, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Biodegradabilidade e tratabilidade em função da magnitude da relação DQO/DBO_5

DQO/DBO_5 baixa (< 2,5)	- fração biodegradável é elevada - indicação para tratamento biológico
DQO/DBO_5 intermediária (entre 2,5 e 3,5)	- fração biodegradável não é elevada - estudos de tratabilidade para verifica viabilidade do tratamento biológico
DQO/DBO_5 alta (> cerca de 3,5 ou 4,0)	- fração inerte (não biodegradável) é elevada - possível indicação para tratamento físico-químico

Análises Estatísticas

Para agrupar e interpretar os dados da caracterização do efluente utilizou-se a estatística descritiva básica e a técnica multivariada de Análise de Componentes Principais, utilizando-se o software STATISTIC™ 7.0. Os elementos foram organizados numa matriz composta por 8 linhas representando as amostras de efluente e 15 colunas com as variáveis estudadas: Tur, Cor, pH, CE, DQO, DBO, Dur, Alc, $N\text{-}NH_3$, NT, P, ST, STF, STV e E *coli*. obtendo-se agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades.

Resultados e discussões

Caracterização dos efluentes da lavagem das uvas

Os resultados e a análise descritiva dos dados obtidos a partir da caracterização dos efluentes das oito amostras coletadas estão expressos nas Tabelas 2 e 3. Verifica-se que todos os dados apresentaram amplitude a exceção do pH, que apresentou o menor coeficiente de variação (CV) (4%), considerado baixo por Pimentel e Gomes (2009) e portanto apresentando uma média representativa (3,55) caracterizando a água de lavagem como ácida. De fato Bustamante et al. (2008) analisaram diferentes resíduos da indústria do vinho e constataram o caráter ácido dos efluentes (valores médios variaram de 3,8 a 6,8).

Apresentaram CV próximos de 30%, considerado baixo por Pimentel e Gomes (2009) a turbidez, que variou entre 349 e 856, com uma média representativa de 616 visto apresentar CV de 32%, e a CE com CV de 36%. Bustamante et al. (2008) obtiveram valores de CE entre 1,62-6,15 dS m^{-1}. Oliveira et al. (2009) também não observaram variações siginificativas da CE no elfuente vinícola por eles estudados. Os demais parâmetros Cor, ST, STF e STV apresentaram CV superior a 47%, com o valor máximo de 61% para os STV, indicando a não homogeneidade dos dados.

A parcela correspondente aos valores dos sólidos voláteis das águas de lavagem indica elevada fração orgânica também representada pela fração STV/ST as quais estiveram entre 0,85 e 0,94. O baixo CV (4%) demonstra para esse parâmetro homogeneidade nos dados. Com frações orgânicas variando entre 85 e 94%, podendo-se indicar para estes efluentes o tratamento biológico (biodegradação). Ioannou et al. (2015) encontraram frações orgânicas entre 67 e 88%.

Quanto às características químicas e microbiológicas (Tabela 3) verifica-se que houve grande amplitude nos dados, evidenciando a não homogeneidade dos mesmos, observando-se que, os parâmetros referentes à dureza, $N\text{-}NH_3$ e E. *coli* apresentaram os maiores CV. Já os coeficientes de variação obtidos para DQO e DBO estiveram próximos a 50, enquanto a relação DQO/DBO_5 foi 50, sendo classificada como média (Pimentel e Gomes, 2009) quanto à homogeneidade dos dados. O indicador microbiológico mostrou-se ser o de maior heterogeneidade com CV de 158.

Tabela 2 – Caracterização física do efluente da lavagem das uvas.

Parâmetros	**Jan**	**Fev**	**Mar**	**Abr**	**Mai**	**Jun**	**Jul**	**Ago**	**Méd**	**DP**	**Max**	**Min**	**CV**
Tur (NTU)	349	784	560	856	380	716	500	785	616	183	856	349	32
Cor (uC)	351	97	381	680	164	235	174	191	284	174	680	97	66
pH	3,58	3,45	3,42	3,5	3,55	3,9	3,57	3,44	3,55	0,14	3,90	3,42	4
CE (µs/cm)	493	1295	966	969	647	667	489	1130	832	282	1295	488	36
ST (mg L^{-1})	4086	7470	10853	14224	2683	10083	3036	---	7491	4104	14224	2683	59
STF (mg L^{-1})	312	522	693	1128	371	575	449	---	578	253	1128	312	47
STV (mg L^{-1})	3774	6499	10160	13097	2312	9508	2587	---	6848	3880	13097	2312	61
STV/ST	0,92	0,87	0,94	0,92	0,86	0,94	0,85	---	0,90	0,04	0,94	0,85	4

Tabela 3 – Caracterização química e microbiológica do efluente da lavagem das uvas.

Parâmetros (mg L^{-1})	**Jan**	**Fev**	**Mar**	**Abr**	**Mai**	**Jun**	**Jul**	**Ago**	**Méd**	**DP**	**Max**	**Min**	**CV**
DQO	4780	16569	21211	14861	6350	11170	4119	11003	11258	5671	21211	4119	54
DBO	1000	6250	7500	9000	4500	3500	2375	9335	5432	2883	9335	1000	57
Dur	101	880	143	765	111	144	29	...	310	327	880	29	114
Alc	362	962	490	752	426	10	385	...	484	281	962	10	63
$N\text{-}NH_3$	5	5	4	4	3	22	50	...	13	16	50	3	131
NT	19	17	17	27	7	23	15	...	18	6	27	7	59
P	2	20	23	14	3	13	18	...	13	8	23	2	62
E. *coli* (UFC/100 mL)	0	0	5300	600	3650	0	100	...	1379	2017	5300	0	158
DQO/DBO	4,78	2,65	2,83	1,65	1,41	3,19	1,73	1,18	2,43	1,20	4,78	1,18	50

Prospecção da tratabilidade dos efluentes da lavagem das uvas

O valor médio da DQO/DBO foi de 1,18 com um CV de 50%. A literatura mostra variação da DQO/DBO para efluentes vinícolas entre 1,57 e 3,12 com um valor médio de 1,81 (Oliveira et al., 2009; Masi et al., 2015; Ioannou et al., 2015).

Para esse estudo observa-se que do total de oito amostras de efluente, quatro (50,0%) apresentaram relação DQO/DBO_5 menor que 2,5, sendo o valor mínimo obtido de 1,17, o máximo de 1,65 e a média de 1,49. Em três amostras a relação DQO/DBO_5 esteve entre 2,5 e 3,5 (37,5%). Neste caso o valor mínimo foi de 2,65, o máximo de 3,19 e a média de 2,89. Em apenas 12,5% das amostras a relação DQO/DBO_5 foi maior que 3,5 (apenas uma amostra) caracterizando-se por apresentar elevada fração inerte ou não biodegradável indicando-se o tratamento físico-químico. Pontello (2005) estudando efluente da agroindústria da mandioca avaliou especificamente a relação DQO/DBO_5 e seus dados mostram que a relação esteve entre 1,07 a 2,41 e cita que a faixa adequada para o resíduo ser passível de tratamento biológico situa-se entre 1,0 e 3,0, segundo Metcalf & Eddy (2003).

Quanto a prospecção da biodegradabilidade observa-se que seja na interpretação de Von Sperling ou de Metcalf e Eddy 50% das amostras coletadas apresentaram fração biodegradável elevada e indicação para tratamento biológico. Em 37,5% das amostras a fração biodegradável embora não seja elevada, há a possibilidade de estudos de tratabilidade para verificação da viabilidade do tratamento biológico, de forma que 87,5 % das amostras apresentam potencial para biodegradação.

No entanto salienta-se que as concentrações de nitrogênio e fósforo obtidas se mostraram limitantes em comparação com os valores de DQO. A razão COD:N típica está em torno de 50-100 (Bolzonella et al., 2010) para aplicação de tratamentos biológicos.

Análise das Componentes Principais

Utilizando análise de componentes principais, buscou-se investigar qual ou quais variáveis melhor representam a caracterização do efluente oriundo da lavagem de uvas. A matriz total dos dados representados no espaço tem dimensões de 8 amostras e 15 variáveis. As Figuras 1a e 1b apresentam os gráfico dos escores e loadgins da caracterização das diferentes manipueiras para as duas primeiras componentes (CP1 vs CP2).

Os resultados da ACP mostraram que as duas primeiras componentes (CP1, CP2) explicaram 53,17% da informação geral de todos os dados, somando 72,98%. É comum que, com apenas duas ou três das primeiras componentes principais seja obtido entre 80 - 90% da informação estatística, podendo então ser usadas para representá-las (Moita Neto; Moita, 1998).

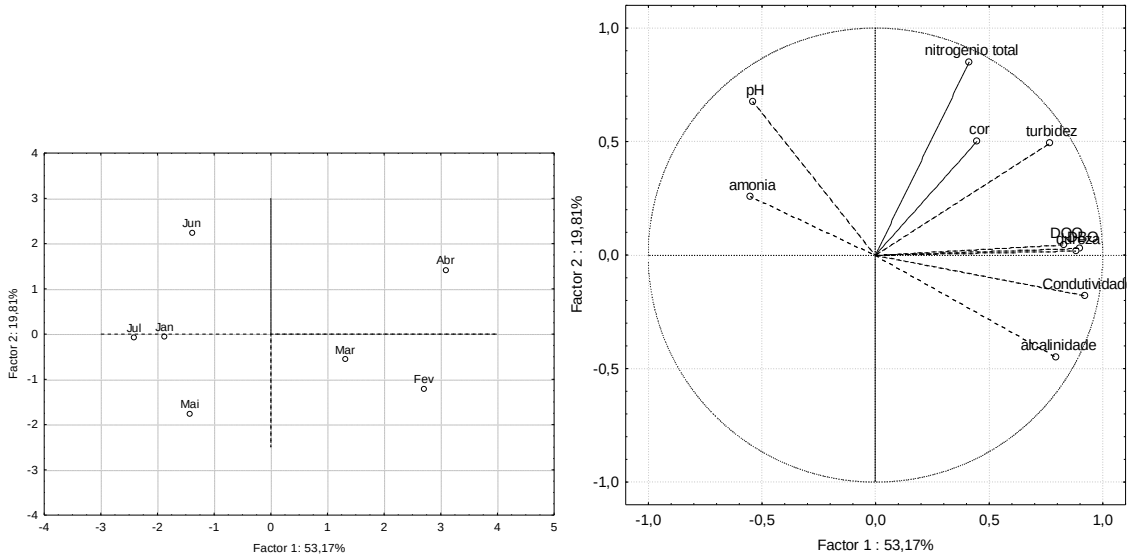


Figura 1 – Gráficos dos componentes principais CP1 *versus* CP2 escores (a) e loadgins (b).

Observando o gráfico dos escores (Figura 1a), os efluentes não apresentaram semelhanças, pois não se observa agrupamento entre elas. As amostras estão dispersas, e isso pode ser atribuído a fatores como a cultivar da uva, visto que não há regularidade quanto ao tipo de uva processado, neste caso.

Em relação ao gráfico dos loadgins, as variáveis que mais influenciaram CP1 positivamente foram Alc e CE, sendo a CP1 responsável por 53,17% de informação. A variável que mais influenciou a CP2 positivamente foi o pH e N-NH_3 totais e negativamente a DQO, DBO e Tur como pode ser observado na Figura 1b. A amostra do mês de abril destacou-se por maiores teores de turbidez, sólidos e NT. Já a amostra de março destacou-se pelo maior teor de DQO (21.211 mg O_2 L^{-1}).

Dessa forma, por meio da ACP pode-se observar a variabilidade das características físico-químicas e microbiológicas da água da lavagem da uva, que em algumas amostras se destacam por variáveis como N-NH_3 e pH e em outras por DQO e DBO. No caso de se priorizar variáveis mais relevantes ou que melhor representem a caracterização deste efluente seriam indicadas as que se destacaram na CP2, DQO e DBO.

Esta variabilidade na composição físico-química e microbiológica do efluente de vinicultura estudado é abordada pela literatura (Ros et al., 2017), sua caracterização tem importância devido não só as suas potencialidades para geração de bioenergia através da produção de biogás pelo processo da digestão anaeróbia em função dos teores de DQO e DBO, como pelos fatores associados à proteção e qualidade ambiental.

Conclusões ou recomendações

A caracterização do efluente vinícola confirmou a variabilidade das variáveis físico-químicas e microbiológicas e afirmou seu potencial poluidor, servindo para identificar as variáveis DBO e DQO como as mais relevantes entre as estudadas, assim como variáveis associadas aos nutrientes (N-NH_3). Caracterizaram-se por ser ácida e embora os valores de DQO tenham sido elevados, as baixas relações DQO/DBO indicam tratabilidade biológica, devido à alta concentração de moléculas simples, facilmente metabolizadas por microrganismos. Portanto, considerando a prospecção de biodegradabilidade recomenda-se estudos de tratabilidade biológica destes efluentes seja por processos aeróbios ou anaeróbios e, nestes casos o incremento de N e P devido aos valores limitantes revelados.

Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington. Estados Unidos. 23º ed. 2012.

BIROLO, F., ZANELA, V. Vinhos Tropicais: um desafio à tradição. Rev. XXI Ciência para a Vida, v.16, 2017.

BOLZONELLA, D., FATONE, F., PAVAN, P., CECCHI, F. Application of a membrane bioreactor for winery wastewater treatment. Water Science and Techn., v.62, n.12, p.2754-2759, 2010.

BUSTAMANTE, M.A., MORAL, R., PAREDES, C., PEREZ-ESPINOSA, A., MORENO-CASELLES, J., PEREZ-MURCIA, M.D. Agrochemical characterisation of the solid byproducts and residues from the winery and distillery industry. Waste Management, v. 28, p. 372-380, 2008.

BUSTAMANTE, M.A., SAID-PULLICINO, D., AGULLÓ, E., ANDREU, J., PAREDES, C. & MORAL, R. Application of winery and distillery waste composts to a Jumilla (SE Spain) vineyard: Effects on the characteristics of a calcareous sandy-loam soil. Agric. Ecosys. Environ. v.140, p.80-87, 2011.

DEVESA-REY, R., VECINO, X., VARELA-ALENDA, J.L., BARRAL, M.T., CRUZ, J.M. & MOLDES, A.B. Valorization of winery waste vs cost of not recycling. Waste Management, v.31, p.2327-2335. 2011.

CONRADI, A. SIGGE, G.O., CLOETE. T.E. Influence of winemaking practices on the characteristics of winery wastewater and water usage of wineries South African J. of Enology and Viticulture., v.35, n.1, p 10-19, 2014.

GUERINI FILHO, M., STEINMETZ, R.L.R., BEZAMA, A., HASAN, C., LUMI, M., KONRAD, O. Biomass availability assessment for biogas or methane production in Rio Grande do Sul, Brazil. Clean Technologies and Environmental Policy, v. 21, p.1353–1366, 2019.

HELNESS, H., DAMMAN, S., SIVERTSEN E., UGARELLI, R. Principal component analysis for decision support in integrated water management. Water Supply, *in press*, Jul, 2019.

IOANNOU, L.A., PUMA, G.L., FATTA-KASSINOS, D. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: a review. J. Hazard. Mater, v.286, p. 343-368. 2015.

LUCAS, M.S., PERES, J.A., LI PUMA, G.. Treatment of winery wastewater by ozonebased advanced oxidation processes (O_3, O_3/UV and O_3/UV/H_2O_2) in a pilotscale bubble column reactor and process economics. Sep. Purif. Technol., v.72, p. 235-241, 2010.

METCALF; EDDY. Wastewater engineering: treatment and reuse. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1771 p. 2003.

MASI, F., ROCHEREAU, J., TROESCH, S., RUIZ, I., SOTO, M. Wineries wastewater treatment by constructed wetlands: a review. Water Sci. Technol., v. 71, n.8, p. 1113-1126, 2015.

MOITA NETO, J.M. & MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. Revista Química Nova, v. 21, n. 4, 1998.

OLIVEIRA, M., QUEDA, C., DUARTE E. Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse Water Sci. Technol., v. 60, n.5, p. 1217-1223, 2009.

ORTIGARA, A. R. C., SEZERINO, P. H., BENTO, A. P., SCARATTI, D. Quali-quantitative characterization and wastewater treatment of a winery located in the mid-west of Santa Catarina state, South of Brazil. Water Sci. Technol., v.60, n.4, p.1025-1031, 2009.

PIMENTEL GOMES, F. Curso de estatística experimental. 15. Ed. Piracicaba: FEALQ, 2009. 451p.

PIRRA, A. J. D. Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro. 2005. Dissertação de doutoramento da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

ROLOFF, M., CAUS, M. Avaliação setorial de 2013. IBRAVIN- Instituto Brasileiro do Vinho. 2017.

ROS, C.; CAVINATO, C.; BOLZONELLA, D.; PAVAN, P. Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. Biomass and Bioenergy, v. 91, p. 150-159, 2017.

Von SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. p. 452.