

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

MARYELEN LECHINHOSKI

**TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO EM EFLUENTE DE VINÍCOLA
DE PEQUENO PORTE**

CURITIBA

2015

MARYELEN LECHINHOSKI

**TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO EM EFLUENTE DE VINÍCOLA DE
PEQUENO PORTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil (Área de concentração: Meio Ambiente. Linha de Pesquisa: Saneamento e Recursos Hídricos).

Orientador: Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Elaborada pela Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

L459t Lechinhoski, Maryelen
Tratamento físico-químico em efluente de vinícola
de pequeno porte / Maryelen Lechinhoski.-- 2015.
130 p.: il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, Curitiba, 2015
Bibliografia: p. 117-130

1. Efluentes - Tratamento. 2. Vinho e vinificação.
3. Química ambiental. 4. Vinho e vinificação - Oxidação.
5. Águas residuais - Purificação - Filtração. 6. Engenharia
civil - Dissertações. I. Freire, Flávio Bentes. II. Passig,
Fernando Hermes. III. Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia
Civil. IV. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º 66

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO EM EFLUENTE DE VINÍCOLAS DE PEQUENO PORTE

POR

MARYELEN LECHINHOSKI

Esta dissertação foi apresentada às 13:30 do dia 15 de junho de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Meio Ambiente, Linha de pesquisa Sustentabilidade, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. A Candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

(aprovado / reprovado)

Prof. Dr. Flávio Bentes Freire
(Orientador - UTFPR)

Prof. Dr. Maria Magdalena Ribas Doll
(UEPG)

Prof. Dr. Karina Queme de Carvalho Passig
(UTFPR)

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
(UTFPR)

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Ronaldo Luis dos Santos Izzo
Coordenador do PPGEC

Dedico este trabalho às pessoas honestas que
trabalham e lutam por um país melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pela saúde mental e física. Obrigada Senhor por me manter forte perante as adversidades e por iluminar o meu caminho.

A minha família, pelo amor incondicional e pelo conforto emocional e acolhedor.

Ao professor Dr. Flávio Bentes Freire, meu orientador, que soube me conduzir com sabedoria, paciência e elegância. Obrigada por acreditar em mim, pelos seus ensinamentos, pelas palavras de motivação nos momentos de desânimo, pela qualidade técnica em suas indicações e pela amizade construída. Meus eternos agradecimentos!

Aos professores Dra. Karina Querne de Carvalho Passig, Dr. Fernando Hermes Passig (co-orientador), os quais me acompanharam nas atividades em laboratório, sempre dispostos para dirimir dúvidas, motivar, apoiar e incentivar a pesquisa.

Ao professor Dr. José Freire, pelo auxílio e doação das colunas de adsorção.

Ao professor Dr. Rodrigo Eduardo Catai, que mais uma vez (assim como no CEEEST), impediu minha desistência no início deste programa, solucionando alguns entraves existentes quando se trabalha e estuda ao mesmo tempo. E aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (UTFPR) por todo conhecimento adquirido.

Aos meus colegas do laboratório de Saneamento e do laboratório de Solos da UTFPR, especialmente à Ellen Baettker e ao Gustavo Macioski pelo apoio nas análises.

A VWS (Veolia) por favorecer minha participação nesta pesquisa durante minhas atividades na referida empresa e ao Eng^o Juliano Novaes que possibilitou minha conciliação dos estudos com o trabalho. E aos profissionais, Diego Luiz Milchin, Jeane Mendes Reis, e Viviane Puchta, que “seguraram a onda” do nosso setor.

A minha amiga e pesquisadora Eloana Janice Bonfleur que me motivou com suas palavras e ações. A Ana Luiza Ayub, minha amiga, que contribuiu muito com a finalização deste trabalho dentro do prazo. Ao meu irmão Giuseppe Lechinowski que me ajudou na coleta dos adsorventes. Aos amigos Carlos Eduardo de Araújo e Nayamim dos Santos Moscal, que tiveram paciência e ouvidos para mim em todos os momentos de desenvolvimento deste trabalho e estão sempre ao meu lado.

Aos demais amigos de longa data, pelo incentivo e companheirismo.

Agradeço a todas as pessoas, que por mais que não indicadas pontualmente, torceram por mim e contribuíram para a realização deste trabalho.

"Enchei as talhas de água". Encheram-nas até a boca. Jesus disse: "Agora tirai e levai ao mestre-sala". E eles levaram. O mestre-sala experimentou a água, que se tinha transformado em vinho. Ele não sabia de onde vinha, mas os que estavam servindo sabiam, pois eram eles que tinham tirado a água. O mestre-sala chamou então o noivo e lhe disse: "Todo mundo serve primeiro o vinho melhor e, quando os convidados já estão embriagados, servem o vinho menos bom. Mas tu guardaste o vinho bom até agora!" Este foi o início dos sinais de Jesus. Ele o realizou em Caná da Galiléia e manifestou a sua glória, e seus discípulos creram nele.

(João 2:1-11)

RESUMO

LECHINHOSKI, M. Tratamento físico-químico em efluente de vinícola de pequeno porte. 2015. 110 f. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2015.

Os efluentes vinícolas apresentam concentração de matéria orgânica que varia entre 1.200 mg.L⁻¹ a 92.000 mg.L⁻¹ de DQO. O pH é ácido, variando entre 3,5 a 5,0. A concentração de compostos fenólicos varia entre 41 a 1450 mg.L⁻¹ C₆H₅OH. Para nitrogênio amoniacal a concentração varia entre 12 a 208 mg.L⁻¹ já para sulfetos entre 50 e 500 mg.L⁻¹S. Com base nestas informações, foi proposto um sistema de tratamento de efluentes físico-químico em batelada, composto por oxidação avançada do tipo Fenton e duas colunas de adsorção preenchidas com adsorventes alternativos: uma com resíduos de olarias (restos de cerâmicas) e outra com resíduos sólidos da construção civil (britados em recicladora). O efluente vinícola foi caracterizado através dos seguintes parâmetros: pH, turbidez, DQO, sólidos, nitrogênio, fósforo e fenol total. Os materiais adsorventes citados foram comparados ao adsorvente convencional, carvão ativado, e caracterizados no que diz respeito a: pH, densidade aparente e relativa, teor de umidade, teor de material volátil e teor de cinzas. No ensaio final para a oxidação do efluente bruto, foi aplicada a concentração de peróxido de hidrogênio de 16 g.L⁻¹ na relação com a H₂O₂/DQO denominada de “z” igual a 3,36, o catalisador da reação foi o sulfato ferroso na proporção de 1:15 (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂). O tempo de reação foi de quatro horas a 30°C em mesa agitadora a 150 rpm. Após a oxidação por Fenton, o efluente foi submetido à adsorção em coluna de cerâmica na taxa de 5m³.m².dia⁻¹, sequencialmente o efluente foi inserido na coluna de resíduos sólidos da construção civil na taxa de aplicação de 4 m³.m².dia⁻¹. O desempenho do sistema foi avaliado em função de DQO, turbidez, nitrogênio, sólidos, fenol total e cor. Ao final do tratamento a eficiência na remoção de DQO foi de 92,25%, atingindo valores de DQO de 369 mg.L⁻¹. Além disso, o sistema de tratamento aplicado se apresentou eficaz na remoção da cor (100%), fenol total (100%), turbidez (100%), sulfatos (98%) atingindo uma concentração de 40,5 mg.L⁻¹, nitrogênio (10%) com 17,25 mg.L⁻¹ e na remoção de sólidos: ST (95% com 2,29 mg.L⁻¹), STF (71% com 0,92 mg.L⁻¹), STV (97% com 1,37 mg.L⁻¹), SST (95% com 0,08 mg.L⁻¹), SSF (96% com 0,01 mg.L⁻¹), SSV (91% com 0,09 mg.L⁻¹), SDT (95% com 2,21 mg.L⁻¹), SDF (67% com 0,9 mg.L⁻¹) e SDV (97% com 1,27 mg.L⁻¹). A vantagem da aplicação de Fenton no efluente bruto consistiu em aproveitar as características ácidas do efluente, condição necessária para que o sulfato de ferro não precipitasse, exercendo assim a função de catalisador da reação. Posteriormente a oxidação, foi necessário neutralizar o pH para precipitação do ferro, condição que ocorreu nas colunas de adsorção com os resíduos sólidos da construção civil, possibilitando a precipitação, filtração e remoção do ferro. A combinação deste sistema facilitou e minimizou o uso de reagentes químicos, possibilitando a aplicação prática em vinícolas de produção sazonal e que não possui grandes áreas para a instalação de sistemas maiores e mais complexos. Conclui-se que, o sistema físico-químico proposto apresenta relevante eficiência quanto à remoção de matéria orgânica, cor, sólidos, nitrogênio, sulfatos e fenol total, possibilitando a disposição em corpos hídricos ou rede pública de esgoto.

PALAVRAS CHAVE: Efluente vinícola – Adsorção – Oxidação Fenton – Eficiência.

ABSTRACT

LECHINHOSKI, M. Physical-Chemical Treatment of small wineries effluents. 2015. 110 f. Masters thesis, Civil Engineering Post Graduation Program, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2015.

The organic matter present on those winery effluents varies from 1.200 mg.L⁻¹ to 92.000 mg.L⁻¹ of COD. The pH is acidic, varying from 3,5 to 5,0. The concentration of phenolic compounds ranges between 41 to 1450 mg.L⁻¹ C₆H₅OH . For ammonia the concentration varies from 12 to 208 mg.L⁻¹. Sulfates have to between 50 and 500 mg.L⁻¹ S. Based on these information, a physical-chemical treatment system was proposed, analyzed into batches, which consisted of the advanced Fenton's Oxidation and two adsorption columns filled with alternated adsorbents: one with pottery residues and the other with residues from building (concrete) sites (crushed on crushing machines). The winery effluent characterization was established according to the following parameters: pH, turbidity, COD, solids, nitrogen, phosphate and phenols. The adsorbents resources were characterized pH, bulk and relative densities, moisture content, volatile material, ash content. The assays began with the oxidation of the raw effluent, followed by the addition of 16 g.L⁻¹ of hydrogen peroxide related to a COD of $z=3,36$ (H₂O₂/DQO). Ferrous sulfate catalyzed the reaction at 1:15 portion (FeSO₄.7H₂O:H₂O₂), on an agitated platform at 150 rpm for four hours at 30°C. Once Fenton's oxidation was concluded, the effluent was applied to the pottery adsorption column, at 5m³/m².day⁻¹, and subsequently applied to the building sites residues column at 4m³/m².day⁻¹. The system's performance was evaluated according to the COD, turbidity, nitrogen, solids, phenols and color. The COD efficiency removal obtained was 92,25%, reaching COD values of 369 mg.L⁻¹. In addition, the chosen applied treatment revealed to be efficient on the elimination of color (100%), phenols (100%), turbidity (100%), sulfates (98%) reaching a concentration of 40.5 mg.L⁻¹, nitrogen (10%) with 17.25 mg.L⁻¹, and on solids removals: ST (95% with values of 2,29 mg.L⁻¹), STF (71% and 0,92 mg.L⁻¹), STV (97% and 1,37 mg.L⁻¹), SST (95% and 0,08 mg.L⁻¹), SSF (96% and 0,01 mg.L⁻¹), SSV (91% and 0,09 mg.L⁻¹), SDT (95% and 2,21 mg.L⁻¹), SDF (67% and 0,9 mg.L⁻¹) e SDV (97% and 1,27 mg.L⁻¹). The advantage of the Fenton application on the raw effluent consisted on taking benefit of the acidic environment of the effluent, environment that gave the right condition to avoid the precipitation of the iron sulfate, becoming the reaction catalyst. Once the oxidation was completed, it was necessary to neutralize de pH to allow the iron precipitation, which took place into the building residues adsorption columns, allowing iron the precipitation, filtration and removal. These methods combined enabled and minimized the use of chemical reagents, allowing it to be easily mounted in wineries with seasonality production and wineries without a large area to install bigger and more complex systems. In conclusion, the physical – chemical system proposed revealed to be efficient on the removal of the organic mass, colors, solids, nitrogen, sulfates and phenols, allowing the discharge of effluent disposal.

KEYWORDS: Winery effluents – adsorption – fenton's oxidation – efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais produtores mundiais de vinho da campanha 2011	21
Figura 2 - Aparelho para esmagamento e desengaço das uvas	24
Figura 3 – Tanques de Decantação de uma vinícola	26
Figura 4 – Retirada da grúspula em um tanque de decantação	26
Figura 5 – Pontos de geração do efluente vinícola.....	30
Figura 6 - Formas de Carvão Ativado: a) CAG e b) CAP.....	39
Figura 7 – Micrografia obtida via MEV da partícula de carvão ativado.....	40
Figura 8 – Desenho esquemático com as etapas desenvolvidas na pesquisa	52
Figura 9 – Tanques de fermentação da Adega Mattiello.....	53
Figura 10 – Amostras da grúspula coletada	54
Figura 11 – Coleta da cerâmica de argila utilizada nas pesquisas.....	56
Figura 12 – Preparação da cerâmica em laboratório	57
Figura 13 – Processo de britagem dos RCCR	58
Figura 14 – Coleta dos resíduos sólidos da construção civil reciclados.....	58
Figura 15 – Materiais adsorventes testados.....	60
Figura 16 – Diluição do vinho para composição aproximada do efluente	66
Figura 17 – Esquema do processo de adsorção. Legenda: 01 recipiente para armazenamento do efluente; 02 sistemas de gotejamento; 03 coluna preenchida com material adsorvente; 04 saída do efluente após adsorção; 05 recipiente de coleta do efluente após adsorção; 06 suporte para fixação do sistema.....	67
Figura 18 – Esquema dos ensaios realizados com as colunas de adsorção por CA e RCCR por fluxo descendente. Legenda: 01) Coluna de CA 02) Coluna de RCCR.....	70
Figura 19 – Representação do ensaio de adsorção por colunas em série	73
Figura 20 – Fluxograma do processo final de tratamento do efluente vinícola	77
Figura 21 – Tratamento físico-químico final: Fenton e colunas de adsorção em série. Legenda: 1) coluna de CE 2) coluna de RCCR e 3) coleta do efluente tratado.	80
Figura 22 – Análise Granulométrica do RCCR.....	88
Figura 23 – Formação de caminhos preferenciais na coluna de adsorção com RCCR.....	90
Figura 24 – Colmatação das colunas de adsorção em escoamento afogado.	91
Figura 25 - Demonstração visual do efluente após adsorção em colunas com RCCR e CA ...	92

Figura 26 – Eficiência na remoção de DQO utilizando carvão ativado em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.....	95
Figura 27 - Eficiência na remoção de DQO utilizando cerâmica em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.....	96
Figura 28 - Eficiência na remoção de DQO utilizando resíduos sólidos da construção civil em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.	97
Figura 29 - Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente carvão ativado em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.....	100
Figura 30- Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente cerâmica em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.....	101
Figura 31 - - Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente resíduos sólidos da construção civil em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L ⁻¹ , 50 g.L ⁻¹ e 100 g.L ⁻¹ . Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.	102
Figura 32 – Amostra do efluente bruto e do efluente tratado em cada etapa	108
Figura 33 – Comparação entre o efluente bruto e o efluente tratado, à esquerda efluente bruto e à direita efluente tratado.	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparativos dos tipos de tratamento para os efluentes vinícolas.....	34
Quadro 2 – Comparações entre adsorção física e química.....	36
Quadro 3 – Experimento do uso do Fenton no efluente vincícola	50
Quadro 4 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada para caracterização do efluente vinícola.....	55
Quadro 5 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada para caracterização do CA, CE e dos RCCR.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de uvas no Brasil, em toneladas.....	22
Tabela 2. Parâmetros de descarte dos efluentes vinícolas	32
Tabela 3. Testes utilizados para remoção de DQO no tratamento de chorume de lixiviado de aterro.....	49
Tabela 4. Série de peneiras Tyler	65
Tabela 5. Dados das colunas de adsorção.....	65
Tabela 6. Dados dos testes preliminares.....	66
Tabela 7. Dados do ensaio em coluna afogada.....	68
Tabela 8. Dados da coluna de adsorção não-afogada.....	69
Tabela 9. Procedimento experimental do teste de adsorção em mesa agitadora.....	71
Tabela 10. Dados do ensaio de adsorção por colunas em série.....	73
Tabela 11. Procedimento experimental do teste de oxidação avançada Fenton em efluente previamente tratado por adsorção em colunas distintas mistas	75
Tabela 12. Procedimento experimental do teste de oxidação avançada Fenton em efluente bruto.....	76
Tabela 13. Procedimento experimental em ensaio final com Fenton em efluente bruto	78
Tabela 14. Procedimento experimental do teste de adsorção em efluente previamente tratado por Fenton.....	79
Tabela 15. Comparativo entre o efluente produzido e a grúspula coletada.....	81
Tabela 16. DQO dos efluentes vinícolas em diluições distintas.....	82
Tabela 17. Média e desvio padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização dos resíduos sólidos da construção civil e da cerâmica.	85
Tabela 18 – Resultados das análises de granulometria do CA	87
Tabela 19 – Resultados das análises de granulometria dos RCCR	88
Tabela 20 – Resultados das análises do efluente bruto e tratado por adsorção com carvão ativado (CA) e resíduos sólidos da construção civil (RCCR)	93
Tabela 21 – Comparativo entre as eficiências alcançadas na adsorção com CA e RCCR.....	93
Tabela 22 – Resultados de remoção de DQO utilizando carvão ativado em mesa agitadora ..	95
Tabela 23 – Resultados de remoção de DQO utilizando cerâmica em mesa agitadora	96
Tabela 24 – Resultados de remoção de DQO com resíduos da construção civil reciclados em mesa agitadora	97
Tabela 25 - Resultados de remoção de cor com carvão ativado em mesa agitadora.....	100

Tabela 26 - Resultados de remoção de cor com cerâmica em mesa agitadora.....	101
Tabela 27 - Resultados de remoção de cor com resíduos da construção civil reciclados em mesa agitadora	102
Tabela 28 – Eficiência de remoção de DQO pelas colunas de adsorção com CE e RCCR ...	104
Tabela 29 – Média da eficiência global do sistema de adsorção quanto remoção de DQO...	105
Tabela 30– Médias de eficiência na remoção de DQO após Fenton em efluente previamente tratado por colunas de adsorção em série	106
Tabela 31 – Eficiências na remoção de DQO pela técnica Fenton em efluente bruto (1:90)	107
Tabela 32 – Ensaio final: aplicação de Fenton em efluente bruto.....	108
Tabela 33 Ensaio final: resultados após tratamento combinado proposto.....	109
Tabela 34 – Padrões de descarte em corpos receptores e redes públicas	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

APHA – *American Public Health Association*;

BAS – Biofiltro Aerado Submerso;

CA – Carvão ativado;

CAP – Carvão ativado em pó;

CAG – Carvão ativado granular;

Cd – Cádmiio;

CE – Cerâmica;

CO₂ – Gás Carbônico;

DAFA – Digestor Anaeróbico de Fluxo Ascendente;

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio, [Mg].[L]⁻³;

DQO – Demanda Química de Oxigênio , [Mg].[L]⁻³;

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos;

FABA - Filtro Anaeróbico de Fluxo Ascendente;

Fe – Ferro;

FeSO₄ – Sulfato de Ferro, [M].[L]⁻³;

H₂ – Hidrogênio;

H₂S₄ – Ácido Sulfídrico, [M].[L]⁻³;

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio, [M].[L]⁻³;

H₂O – Água;

HCl – Ácido Clorídrico, [M].[L]⁻³;

LME – Leito de macrófitas emergentes;

Máx – Valor máximo;

Mín – Valor mínimo;

NaOH – Hidróxido de Sódio;

NH₃ – Amônia;

NBR – Norma Brasileira;

O₃ – Ozônio;

OH – Radical Hidroxila;

Pb – Chumbo;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

Q – Vazão afluyente, $[M^3]. [T^{-1}]$;

POA – Processos Oxidativos Avançados;

RAFA - Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente;

rpm – rotações por minuto;

SBR - *Sequencing Batch Reactors*;

ST – Sólidos Totais, $[M].[L]^{-3}$;

STF – Sólidos Totais Fixos, $[M].[L]^{-3}$;

STV – Sólidos Totais Voláteis, $[M].[L]^{-3}$;

SST – Sólidos Suspensos Totais, $[M].[L]^{-3}$;

SSF – Sólidos Suspensos Fixos, $[M].[L]^{-3}$;

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis, $[M].[L]^{-3}$;

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais, $[M].[L]^{-3}$;

SDF – Sólidos Dissolvidos Fixos, $[M].[L]^{-3}$;

SDV – Sólidos Dissolvidos Voláteis, $[M].[L]^{-3}$;

T – Temperatura, ($^{\circ}C$);

RMC – Região Metropolitana de Curitiba;

RCCR – Resíduos sólidos da construção civil reciclados;

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)*;

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná;

UV – Ultra violeta.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	OBJETIVOS.....	20
2.1	Geral.....	20
2.2	Específicos.....	20
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1	A produção do vinho.....	21
3.2	Processos e efluentes.....	24
3.3	Características do Efluente.....	31
3.4	Tratamentos do Efluente.....	33
3.5	Processos de Adsorção.....	36
3.5.1	Adsorção por Carvão Ativado.....	38
3.5.2	Adsorção por Cerâmica.....	42
3.5.3	Adsorção por resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR).....	43
3.6	Processos Oxidativos Avançados - POA.....	44
3.6.1	Processo Fenton.....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1	Considerações Iniciais.....	51
4.2	Coleta e caracterização do efluente vinícola.....	53
4.3	Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes.....	56
4.3.1	pH.....	60
4.3.2	Massa específica aparente.....	60
4.3.3	Massa específica relativa.....	61
4.3.4	Teor de Umidade.....	62
4.3.5	Teor de material volátil.....	62
4.3.6	Teor de cinzas.....	63
4.3.7	Granulometria.....	64
4.4	Ensaio de adsorção.....	65
4.4.1	Ensaio preliminares de adsorção com RCCR.....	66
4.4.2	Ensaio de adsorção descendente em colunas afogadas.....	68
4.4.3	Ensaio de adsorção descendente em colunas não-afogadas.....	69
4.4.4	Análise do desempenho individual dos adsorventes em mesa agitadora.....	70
4.4.5	Ensaio de adsorção por colunas em série.....	72
4.5	Ensaio com oxidação avançada tipo Fenton.....	74
4.5.1	Ensaio de Fenton em efluente pré-tratado.....	74

4.5.2	Ensaio de Fenton em efluente bruto	75
4.6	Tratamento físico-químico final: aplicação da técnica de oxidação avançada tipo Fenton seguido de colunas de adsorção em série.	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	Caracterização do Efluente.....	81
5.2	Caracterização dos materiais adsorventes	85
5.3	Ensaio de Adsorção	90
5.3.1	Ensaio preliminar com RCCR.....	90
5.3.2	Adsorção descendente em colunas afogadas.....	91
5.3.3	Adsorção descendente em colunas não afogadas	92
5.3.4	Desempenho dos adsorventes em ensaio em mesa agitadora.....	94
5.3.5	Eficiência no tratamento em colunas em série	104
5.4	Ensaio de oxidação avançada tipo Fenton	106
5.4.1	Ensaio de Fenton em efluente previamente tratado	106
5.4.2	Ensaio de Fenton em efluente bruto	107
5.5	Desempenho do tratamento físico-químico final: aplicação do sistema Fenton combinado com adsorção em colunas em série.....	108
6	CONCLUSÕES.....	114
	REFERÊNCIAS	117

1. INTRODUÇÃO

A produção de uvas no Brasil entre 2000 e 2010 cresceu 84%. São mais de 1,1 mil vinícolas espalhadas pelo país, a maioria instalada em pequenas propriedades, média de 2 hectares por família (PROTAS *et al.*, 2011).

O crescimento deste segmento favorece geração de empregos e desenvolvimento da economia. No primeiro semestre de 2013 foram comercializados aproximadamente 107,9 milhões de litros de vinho no Brasil (IBRAVIN, 2013). Como ocorre em quase todo o setor industrial, os impactos ambientais também são intensificados, embora a aplicação de medidas de controle possibilite o desenvolvimento com qualidade ambiental.

Obviamente que o setor desperta o interesse da comunidade científica, sobretudo a busca por inovações tecnológicas que proporcionem qualidade no processo produtivo do vinho, gerenciamento dos resíduos, e no tratamento dos efluentes gerados.

Na atividade vinícola é evidente o consumo de água, segundo Pirra (2005) para cada 1 L de vinho produzido é gerado 1 L de efluente. De acordo com Lucas (2009) esta proporção varia de 1,3 a 1,5 L de efluente gerado por litro de vinho produzido. Nas operações de prensagem e esmagamento até a elaboração dos produtos finais, são consumidos 6 L de água por litro de vinho produzido (LIFE, 2004).

Os efluentes vinícolas apresentam concentrações de matéria orgânica (em termos de DQO) na faixa variável de 1.200 a 17.900 mg.L⁻¹ (LUCAS, 2009). Para Pirra (2005) a relação entre DBO_{5,20}:N:P é de 100:1:0,25 representando concentrações pouco significativas de nutrientes em comparação às concentrações de matéria orgânica. Além disso, constata-se acidez (pH da ordem de 3,5 a 5,0), (PIRRA, 2005).

Os efluentes vinícolas se caracterizam pelo potencial poluidor. Por outro lado, os padrões de descarte de efluentes no Brasil apresentam-se cada vez mais restritivos, evidenciando a necessidade de um eficiente processo de tratamento antes do lançamento nos corpos hídricos. Estes padrões atualmente são estabelecidos nas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357 de 17 de março de 2005 na qual são dispostos sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como são estabelecidas as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL, 2005) e são complementadas e alteradas na Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 na qual são dispostas as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011).

Diferentes formas de tratamento podem ser utilizadas para os efluentes vinícolas e dentre elas destacam-se os processos físicos, químicos e biológicos (ROCHARD; VIAUD, 2000). Entretanto, é possível verificar que as pesquisas envolvendo os processos biológicos são mais evidentes, como por exemplo com reator de leito fixo (ANDREOTTOLA *et al.*, 2005), leito de macrófitas emergentes (PIRRA, 2005), reatores em bateladas sequenciais – SBR (RODRIGUES *et al.*, 2006), reatores em bateladas sequenciais com biofilme (ANDREOTTOLA *et al.*, 2002), reator de lodo ativado tipo *jet-loop* (PETRUCCIOLI *et al.*, 2001), dentre outros.

A combinação do tratamento físico-químico com tratamento biológico também pode ser uma alternativa interessante, pois algumas características do segmento vinícola podem impor certas dificuldades ao tratamento biológico.

Uma primeira contingência é que a geração dos efluentes está ligada intrinsecamente com a safra da uva. No Brasil, as regiões produtoras apresentam safra com colheita única, com exceção do Vale do São Francisco, único vinhedo do mundo com duas colheitas anuais (IBRAVIN, 2013). Além das próprias características dos efluentes (algumas desfavoráveis), a sazonalidade do efluente pode inviabilizar a alimentação contínua de reatores biológicos e, mesmo em reatores com fluxo intermitente (batelada), a biomassa pode ficar inoperante por um período de tempo acima do recomendável, salvo em algumas condições específicas para tratamentos biológicos anaeróbios (PIRRA, 2005).

Grande parte das vinícolas de Curitiba e região Metropolitana exemplificam esse caráter sazonal, pois produzem vinho somente entre os meses de dezembro e fevereiro, único período do ano de colheita e fornecimento de uva (proveniente do Rio Grande do Sul). Após este período, as adegas encerram sua produção, ficando inoperantes a maior parte do ano e, desta forma, o sistema de tratamento de efluentes também é desativado.

Essas particularidades das vinícolas de pequeno porte da Região Metropolitana de Curitiba reforçam a demanda por estudos que envolvam processos físico-químicos de tratamento dos efluentes. No entanto, é importante ressaltar que a seleção do processo tecnológico e o modo de operação do sistema de tratamento são decisões que devem ser tomadas sem excessivas generalizações.

O tratamento de efluentes por adsorção, dentre outras técnicas, é amplamente utilizado, em função da eficiente remoção de compostos orgânicos com peso molecular relativamente baixo, como surfactantes, pesticidas e moléculas aromáticas (JUANG *et al.*, 2002), e também da remoção de cor, característica presente em inúmeros efluentes industriais, dentre eles os efluentes da indústria têxtil. Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão

ativado (CA), vegetal ou mineral. Entretanto, a utilização de materiais alternativos na função de adsorventes pode ser uma alternativa interessante do ponto de vista econômico. Conceição *et al.* (2013) utilizaram cerâmica de argila de entulho da construção civil como material adsorvente no tratamento de solução contendo corante azul índigo da indústria têxtil, obtendo 97% de remoção de cor.

No que diz respeito a efluentes de composição complexa e heterogênea, como os de vinícolas, é usual aplicar a combinação de um processo de tratamento. Nesse aspecto, é crescente o emprego dos processos de oxidação avançada (POA) no tratamento de efluentes vinícolas. A partir do elevado poder oxidativo do radical hidroxila (OH), conforme observaram em Bautista *et al.*(2008) os POA vêm sendo aplicados com sucesso na eliminação ou degradação de poluentes recalcitrantes.

Os autores ainda salientam que dentre as possibilidades de aplicação dos POA, o processo Fenton é uma alternativa frequentemente empregada. Consiste na geração do radical hidroxila, a partir do peróxido de hidrogênio com íons de ferro agindo como catalisador homogêneo, em pH ácido.

Iglesias *et al.* (2015) que utilizara a técnica de eletro fenton para o tratamento do efluente vinícola já SANTOS *et al.* (2014) combinaram tratamento biológico (por leveduras) com a aplicação do Fenton.

Segundo SANTOS *et al.* (2014), o grau de remoção de DQO e polifenóis no efluente vinícola depende diretamente da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizado no processo Fenton, os melhores resultados foram obtidos utilizando a concentração de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Este comportamento demonstra a capacidade do reagente de Fenton degradar a matéria orgânica recalcitrante remanescente em processos de tratamento biológico.

Portanto, nesta pesquisa foi avaliado o tratamento de efluente de vinícola de pequeno porte, situada na região Metropolitana de Curitiba, através de um sistema composto por e processo oxidativo avançado tipo Fenton e colunas de adsorção dispostas em série.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o tratamento de efluente vinícola, proveniente de estabelecimento de pequeno porte (situado na Região Metropolitana de Curitiba), por um sistema composto por etapa de processo Oxidativo avançado tipo Fenton e colunas de adsorção.

2.2 Específicos

- a) Avaliar e comparar o desempenho da adsorção com: carvão vegetal ativado (CA), cerâmica de argila (CE) e resíduo da construção civil reciclados (RCCR);
- b) Avaliar as principais características dos materiais adsorventes (densidade aparente e relativa, pH, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas e distribuição granulométrica);
- c) Avaliar a influência do pH e da temperatura nos ensaios de adsorção;
- d) Verificar o desempenho da adsorção em colunas simples e compostas (dois ou mais adsorventes) em fluxo descendente com coluna afogada e não afogada;
- e) Avaliar a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso na aplicação da técnica Fenton;
- f) Avaliar a melhor combinação da aplicação do Fenton com o sistema de adsorção para tratamento físico-químico de efluente vinícola.
- g) Avaliar o desempenho do sistema no que diz respeito à remoção de matéria orgânica DQO, cor, turbidez, nitrogênio amoniacal, fósforo, sulfetos, fenol total e sólidos (totais, dissolvidos, fixos, voláteis e suspensos).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A produção do vinho

Em 2013 a produção mundial de vinho atingiu 26.743.400 m³ (OIV, 2011). Nos cinco continentes, o mundo da uva e do vinho envolve mais de 40 países. Os maiores produtores de vinho são a França, a Itália, a Espanha, os Estados Unidos e a Argentina (GUERRA *et al.*, 2009).

Na Figura 1 estão representados os volumes de vinho produzidos no ano de 2011, comparando-se a produção entre os maiores produtores, o Brasil e o total mundial no ano de referência.

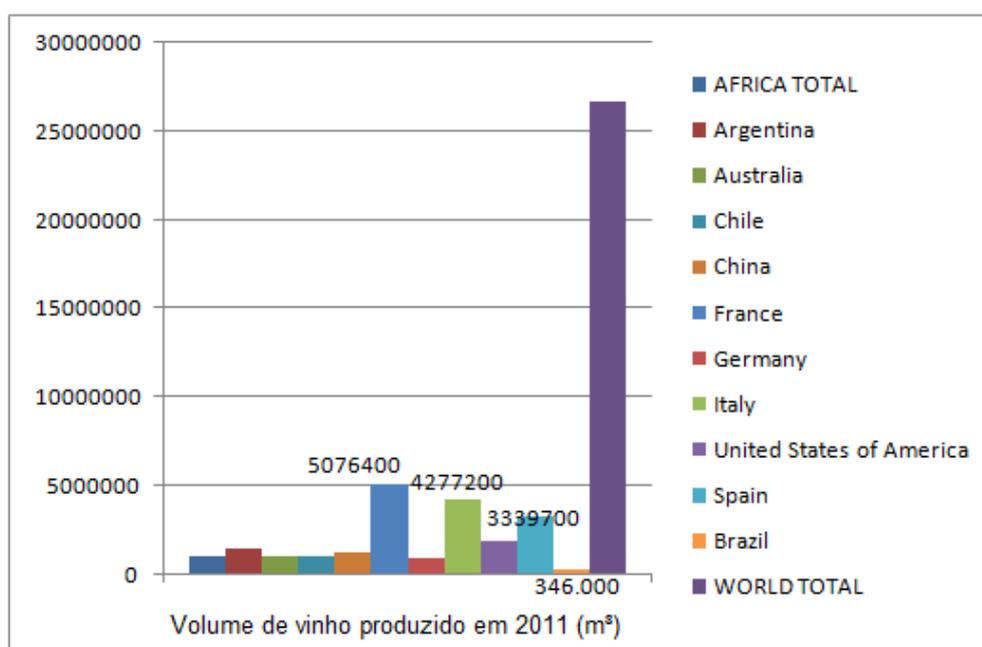


Figura 1 - Principais produtores mundiais de vinho da campanha 2011
(Fonte: Adaptado de OIV, 2015)

De acordo com a FAO, 2012 (Organização das Nações Unidas de Alimentação e Agricultura) os três maiores produtores de vinho do mundo (França, Itália e Espanha) são responsáveis por 84% da produção mundial, nestes países o consumo de vinho está fortemente enraizado, podendo ser considerado complemento alimentar.

Atualmente o Brasil é o 16º produtor mundial de vinho, com regiões produtoras situadas nos paralelos clássicos da viticultura mundial do Hemisfério Sul, como também com vinhedos destinados à elaboração de vinhos na zona intertropical (GUERRA *et al.*, 2009). A produção de vinho no Brasil é relativamente nova e está em ascensão. A produção de uvas no Brasil cresceu 84% nos últimos dez anos. Anualmente são produzidos no Brasil mais de 580 milhões de litros de vinho (PROTAS *et al.*, 2011).

No Rio Grande do Sul, maior polo vitivinícola brasileiro, há quatro regiões de produção, a Serra Gaúcha, a Serra do Sudeste, a Região da Campanha e a Região Central. Segundo o Cadastro Vitícola do Rio Grande do Sul (2005/ 2007), são registrados no Estado 38.505,23 hectares de parreirais, distribuídos em 15.384 propriedades. O Cadastro Vinícola Nacional registrou na safra de 2010, a atividade de 531 empresas que processaram 526,08 milhões de Kg de uva, sendo, destas, 475 na região da Serra Gaúcha, as quais processaram 519,3 milhões quilos da fruta (PROTAS *et al.*, 2008).

Atualmente há diversos estados brasileiros produtores de uva e vinho, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso, Goiás, Espírito Santo, Bahia e Pernambuco (Região do Vale do São Francisco).

Conforme dados coletados por Protas *et al.*(2011) e apresentados na Tabela 1, as regiões sul e sudeste somaram juntas aproximadamente 81,3% da produção de uvas no Brasil em 2011, sendo o Paraná o quarto maior produtor do Brasil.

Tabela 1 – Produção de uvas no Brasil, em toneladas

Estado\Ano	2008	2009	2010	2011
Pernambuco	162.977	158.515	168.225	208.660
Bahia	101.787	90.508	78.283	65.435
Minas Gerais	13.771	11.773	10.590	9.804
São Paulo	184.930	177.934	177.538	177.227
Paraná	101.500	102.080	101.900	105.000
Santa Catarina	58.330	67.546	66.214	67.767
Rio Grande do Sul	776.027	737.363	692.692	829.589
Brasil	1.399.262	1.345.719	1.295.442	1.463.481

Fonte: PROTAS *et al.* (2011).

No Paraná, a viticultura concentra-se na região norte do Estado, em altitudes que variam de 250 a 600 m, com médias de 1.600 mm de precipitação anual, e temperaturas amenas que caracterizam um clima subtropical, ideal para este tipo de cultura (PROTAS *et*

al., 2008). Conta com cerca de 6.000 hectares de videiras e uma produção anual de 105.000 toneladas de uvas. O Estado apresentou aumentos significativos de 3,45% na área de videiras plantadas em 2011 em relação a 2010 e de 3,45% na área de uvas colhidas. Estando bem acima dos aumentos verificados em outros Estados como o Rio Grande do Sul, que apresentou apenas 0,51% e 0,88% respectivamente (PROTAS *et al.*, 2011).

A produção de uva e vinho no Paraná, que começou na década de 40, ganhou um incentivo para alavancar sua produção. Desde 2009, através do projeto "Consolidação da Uva Rústica como Negócio da Agricultura Familiar no Paraná", há isenção do Imposto Sobre Circulação de Mercadoria e Serviços (ICMS) para os produtores de vinhos e derivados caso utilizem uvas produzidas no Paraná.

O Estado também possui uma longa tradição na fabricação de vinhos, devido a colonização italiana que se estabeleceu na região sudoeste no início do século XX. Hoje a região se destaca pela fabricação de produtos de ótima qualidade, como vinhos, sucos e derivados (LAGINSKI, 2011).

A região Metropolitana de Curitiba é tradicionalmente conhecida pela produção de vinhos de mesa, em especial da cultivar Bordô. A importância da região como produtora de uva e vinho foi reconhecida pelo Ministério da Agricultura, ainda na década de 1940, quando criou uma Estação Experimental de Viticultura e Enologia no município de Campo Largo, para dar suporte técnico à vitivinicultura local, atualmente está instalada a Vinícola Campo Largo, uma das maiores do Brasil, (PROTAS *et al.*, 2011).

Diante do exposto e considerando a intensa competição a que é submetida a produção nacional relativamente aos vinhos importados e outros produtos substitutos, fica evidente a necessidade de se intensificar esforços no sentido de organizar as regiões vitivinícolas para a exploração do enoturismo. Um programa que habilite estrutural e profissionalmente as vinícolas para a exploração desta atividade assume papel fundamental para dar competitividade e sustentabilidade ao setor vitivinícola brasileiro.

3.2 Processos e efluentes

Segundo definição constante na legislação vitivinícola do Mercosul (à qual o Brasil é signatário), vinho é exclusivamente a bebida que resulta da fermentação alcoólica completa ou parcial da uva fresca, esmagada ou não, ou do mosto simples ou virgem, com um conteúdo de álcool adquirido mínimo de 7% (GUERRA *et al.*, 2009).

De acordo com Pirra (2005), basicamente a produção do vinho passa pelas etapas relacionadas a seguir. As figuras 2,3 e 4 apresentadas após cada processo foram obtidas durante visitas técnicas em vinícolas de pequeno porte da região metropolitana de Curitiba.

A) Recepção das uvas

Durante o período da safra, conhecido como vindima, as uvas são transportadas das plantações até as vinícolas. Neste processo é importante garantir que as uvas cheguem inteiras e a uma temperatura não muito elevada, a fim de ser evitada a contaminação microbiana pela fermentação natural.

B) Esmagamento/Desengaç

Segundo Pirra (2005), após a recepção e a seleção dos cachos das uvas, os bagos passam por um processo de separação do engaço (parte lenhosa) parcial (vinhos brancos e roses) ou total (vinhos tintos), denominado desengaç. Esse processo influencia a qualidade do vinho. Logo em seguida as uvas são esmagadas e dilaceradas sem que as grainhas ou o engaço o sejam.

O desengaç e o esmagamento muitas vezes são realizados em um único aparelho, como na Figura 2.



Figura 2 - Aparelho para esmagamento e desengaç das uvas

C) Desinfecção

Durante a decantação que precede a fermentação ou durante o próprio esmagamento das uvas, certa quantidade de desinfetantes, normalmente sulfurosos, é adicionada ao mosto. Estes desinfetantes além de matar microrganismos indesejados, retarda o início da fermentação e da oxidação, paralisando assim a tirocinase e lactase, enzimas presentes nas uvas apodrecidas, garantindo a qualidade final do vinho.

A aplicação de anidrido sulfuroso, SO_2 , inibe o desenvolvimento de bactérias que atacam os ácidos gerados durante o processo e favorece a dissolução dos ácidos orgânicos presentes nas células vegetais, como o ácido málico.

D) Fermentação/Remontagem/Levedação/Maceração

O mosto, mistura das uvas dilaceradas e esmagadas com os desinfetantes, é então enviado para tonéis onde se dá início ao processo de fermentação alcoólica. Na fermentação, as leveduras são adicionadas para transformar os açúcares em álcool e anidrido carbônico. O contato das cascas e sólidos com o vinho (maceração) garante a cor, os taninos e o aroma final do produto.

Como existe uma tendência de separação dos produtos com menores densidades, faz-se necessário realizar uma mistura constante através de um sistema de bombeamento, de forma a homogeneizar a distribuição das leveduras e da temperatura. A este procedimento dá-se o nome de remontagem.

E) 1ª Tráfega/Decantação

O mosto fermentado é transferido dos tanques de fermentação para os de decantação, como os da Figura 3, onde o vinho límpido será separado dos depósitos que se formam no fundo dos tonéis. A velocidade deste depósito dependerá do diâmetro e do peso das partículas presentes no mosto, bem como da natureza do vinho e do recipiente.

Os depósitos formados no fundo dos tonéis, chamados de grúspula, adquirem uma consistência pastosa, como pode ser visto na Figura 4.



Figura 3 – Tanques de Decantação de uma vinícola



Figura 4 – Retirada da grúspula em um tanque de decantação

F) Prensagem

A porcentagem de vinho que fica retida pelo bagaço é considerável (em média 100Kg de bagaço retêm 55L de vinho). Portanto, com a finalidade de se aproveitar este vinho retido é realizada a prensagem do mosto que para as uvas brancas normalmente faz-se depois do esmagamento e para o vinho tinto faz-se depois da fermentação.

As prensas mais utilizadas são as pneumáticas, porém as de pistão, horizontais, verticais, mecânicas e manuais realizam a mesma função (DUARTE, 2009).

G) Fermentação maloláctica

Grande parte da produção de vinhos tintos inclui a fermentação maloláctica em seu processo. Ela consiste em transformar o ácido málico em ácido láctico através da ação de bactérias. Esse procedimento diminui a acidez do vinho, melhorando o produto final.

Caso este processo não seja controlado, a fermentação pode ocorrer depois do engarrafamento, provocando a formação de gases no interior da garrafa, tornando o vinho desagradável (DUARTE, 2009).

H) 2º Trásfega/Estabilização/Acabamento

Após a fermentação maloláctica nos vinhos tintos ou após a prensagem nos brancos, inicia-se o processo de estabilização e acabamento do vinho. Este processo normalmente coincide com o início do inverno, pois as temperaturas baixas provocam a precipitação de cristais (sais tartáricos de potássio e de cálcio, como o bitartarato de potássio) e a precipitação de coloidais como as matérias corantes no vinho.

Após a fermentação maloláctica, a estabilização e acabamento são realizados. Estes processos servem para corrigir o pH, o SO₂ e para pararem o processo de precipitação de sais.

O vinho então é refrigerado a uma temperatura próxima do seu congelamento, situada abaixo de 0°C, com valor negativo correspondente a metade da graduação alcoólica. Duarte (2009) afirma que quanto mais rápida é a refrigeração, mais eficiente é a precipitação, por isso são utilizados equipamentos especiais chamados "ultra-refrigerantes". Estes equipamentos trabalham realizando uma expansão direta de amônia, provocando um choque térmico, variando a temperatura de 20°C a aproximadamente -5°C. A fim de se evitar o congelamento do vinho no interior do equipamento, um motor com lâminas que raspam a superfície é instalado.

O processo de estabilização e acabamento dura cerca de uma semana, onde o vinho permanece em câmaras frias até que complete a total cristalização dos sais precipitados. Vinhos tintos que amadurecem e envelhecem durante alguns anos, ganham com o tempo uma estabilidade quase completa (DUARTE, 2009).

I) Pasteurização/Aquecimento/3ª Trásfega

Para finalizar o processo de estabilização e acabamento dos vinhos, estes são aquecidos utilizando-se o método de pasteurização (a 75°C durante alguns minutos ou 90°C durante apenas alguns segundos) para a sua esterilização, para manter o estado de supra-maturação que bloqueia a cristalização, reduzir a oxidação, e em vinhos brancos, o excesso de cobre presente acaba por ser reduzido, passando para forma coloidal, separável por colagem (DUARTE, 2009).

J) Clarificação

Antes do engarrafamento é realizada a etapa obrigatória de clarificação nos vinhos brancos, onde serão removidas as partículas em suspensão. Nos vinhos tintos não existe essa obrigatoriedade, porém melhora a qualidade final do produto.

O processo de clarificação pode ser feito de duas maneiras: por colagem ou por filtração. No primeiro adiciona-se gelatina, bentonite ou outra substância coagulante, que sedimentará levando consigo as impurezas do produto.

Como o produto clarificante possui carga elétrica oposta aos elementos presentes no vinho (geralmente possuem carga positiva) há a atração entre as partículas e o produto, que coagula, forma flocos e sedimenta (DUARTE, 2009).

Na filtração o vinho passa por filtro onde ficarão retidas as impurezas. Neste processo é comum o uso de filtros à terra, com terra de rocha vulcânica (usada normalmente para a primeira filtração), e filtro à placa, com placas filtrantes e filtro à membrana (de celulose com diversas porosidades) usado antes do engarrafamento (DUARTE, 2009).

K) Envelhecimento

Os vinhos podem passar por um processo de envelhecimento dentro de barris de madeira, o que garante toques amadeirados ao sabor do vinho. Nem todas as vinícolas realizam este processo, pois com o passar dos anos o vinho que fica impregnado nos barris acaba interferindo nos vinhos das safras seguintes, podendo “azedá-los”.

L) Engarrafamento

A última parte do processo consiste em depositar o vinho em garrafas devidamente rotuladas e fechadas, com rolhas que normalmente são de cortiça. O engarrafamento normalmente é feito por máquinas que, em uma esteira, lavam as garrafas com água esterilizada por microfiltração ou com ozônio, enchem as garrafas com o vinho e realizam a aplicação da rolha.

Na viticultura utiliza-se um intensivo uso da água, desde o início do processo até a elaboração dos produtos finais. Esta água, após seu uso carrega consigo resíduos derivados de um processo industrial como engaços, sementes, cascas, tartaratos, borras, dentre outros, além de resíduos dos produtos utilizados para o tratamento do vinho, como a bentonite e terras diatomáceas (utilizadas no processo de filtração) (SOARES *et al.*, 2010).

Airolti *et al.* (2004) estimam que uma adega produza cerca de 1,3 a 1,5 kg de resíduos por cada litro de vinho produzido, sendo 75% de efluentes vinícolas, 24% de subprodutos de vinificação e 1 % de resíduos sólidos.

Esses efluentes normalmente vêm da limpeza de galões, barris, tanques e garrafas, e variam de acordo com: época do processo (produção, envelhecimento ou engarrafamento), tipo e nível de tecnologia utilizada (grandes produtores tendem a ter uma tecnologia de ponta que gera menos efluente e tratam o que é gerado) e com o tipo de vinho fabricado (branco, tinto, rose ou vinhos especiais) (PETRUCCIOLI, 2001).

Alguns resíduos como os de espumantes continuam o processo de fermentação após o seu descarte. Esse processo torna-se perigoso se os resíduos forem descartados diretamente em um corpo d'água ou solo, uma vez que são gerados compostos tóxicos como ácidos graxos, esteréis, mercaptanas, fenóis e polifenóis que podem afetar diretamente os microrganismos e a vida aquática (PIRRA, 2005).

O processo produtivo do vinho e seus pontos geradores de efluentes, grúspula (borra) bem como os resíduos sólidos, estão apresentados na Figura 5.

Rodrigues *et al.*, (2006), que analisaram os efluentes da Adega Cooperativa de Ponte da Barca (ACPB), produtora na região demarcada dos Vinhos Verdes em Portugal, as cargas poluentes da indústria vitivinícola dependem do período de trabalho (vindima, trasfegas, engarrafamento) e das tecnologias utilizadas (produção de vinho tinto, branco ou vinhos especiais).

As fontes principais de efluentes são as operações de lavagem, que ocorrem durante o esmagamento e a prensagem dos cachos, bem como na limpeza dos tanques de fermentação, dos barris e de outros equipamentos e superfícies.

Os efluentes contêm resíduos de subprodutos (engaços, grainhas, películas, borras, lamas, tartaratos), perdas de produtos brutos (perdas de mostos e de vinhos ocorridos por acidente ou durante as lavagens), produtos usados para o tratamento do vinho (colas, terras de filtração) e produtos de limpeza e de desinfecção, usados para lavar materiais e solos.

Para definição e dimensionamento de um sistema de tratamento de efluentes é de fundamental importância conhecer as características físico-químicas do efluente que será tratado bem como o volume gerado e as oscilações de vazões.

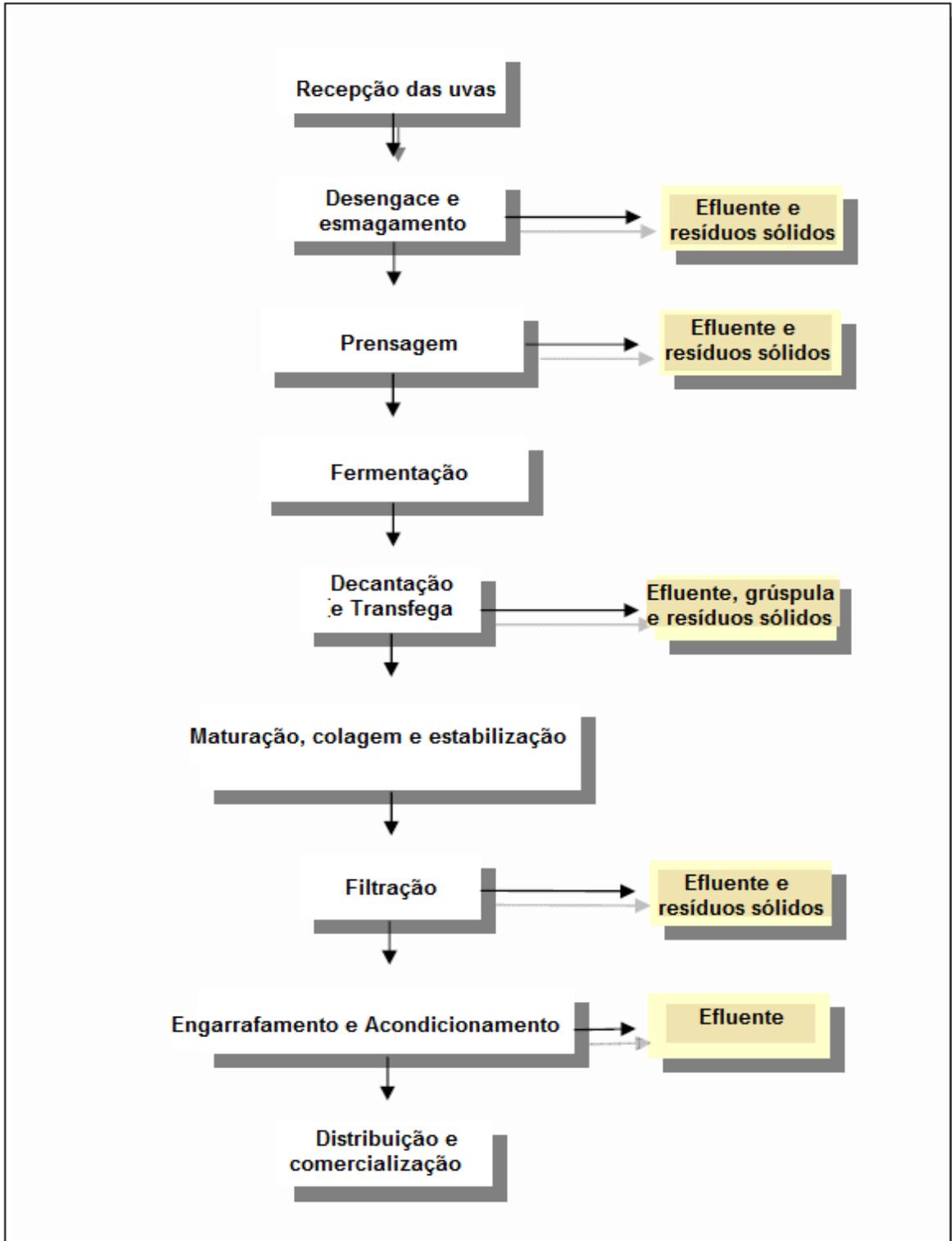


Figura 5 – Pontos de geração do efluente vinícola
Fonte: Adaptado de Rodrigues *et al.* (2006) e Lucas (2009).

3.3 Características do Efluente

O efluente vinícola é caracterizado por conter substâncias corantes, como as antocianinas (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006). A antocianina é um composto extraído da casca da uva, uma substância indicadora que muda de tonalidade em função do pH. Mudanças estruturais ocorrem com a variação do pH e são responsáveis pelo aparecimento das espécies com colorações diferentes (TERCI e ROSSI, 2002).

Outro aspecto recorrente se refere ao pH ácido, entre 4 e 5, devido a presença de ácidos orgânicos como: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico e ácido acético (KIRZNER *et al.*, 2008).

A concentração de matéria orgânica é alta, com valores médios de DQO que podem atingir 14.150 mg.L⁻¹ (RODRIGUES *et al.*, 2006), 5.800 mg.L⁻¹ a 92.000 mg.L⁻¹ (PIRRA, 2005) e 1.200 mg.L⁻¹ a 17.900 mg.L⁻¹ (LUCAS, 2009).

Como verificado na literatura, há várias faixas de DQO dos efluentes vinícolas e isto se deve principalmente aos diferentes processos produtivos, pois quanto maior o consumo de água para limpeza dos maquinários e pisos, maior será a diluição do efluente.

Brito *et al.* (2007) utilizaram efluente da adega Ponte da Barca, referência de produção na região Ponte da Barca em Portugal com uma DQO de 1.200 a 10.266 mg.L⁻¹. Já Serrano *et al.* (2011) analisaram o efluente de uma pequena vinícola de atração turística da região da Galiza na Espanha, o qual atingiu DQO de 500 a 45.000 mg.L⁻¹ e Sheridan *et al.* (2011) através da caracterização do efluente de uma pequena vinícola de produção familiar localizada em Stellenbosch no Sul da África encontraram valor máximo de DQO de 3.800 mg.L⁻¹.

Conforme Pirra (2005), vários autores consideram o tratamento desses efluentes como um processo complexo devido às suas características particulares, nomeadamente por terem uma elevada carga orgânica associada a uma elevada biodegradabilidade (80-90% da DQO sob forma solúvel e razão DBO₅/DQO de 0,5 a 0,6), uma razão DBO₅:N:P de 100:1:0,25 (proporção de nutrientes desfavorável ao tratamento biológico) e uma acidez elevada, mas com variações importantes em função da atividade da adega (pH pode variar de 3,5 a 12). Andreottola *et al.* (2005) obtiveram valores de 84-88% de DQO biodegradável, 12-15% DQO não solúvel e cerca de 9-12% de DQO não biodegradável.

Os níveis de descarte de efluentes no Brasil, apresentam-se cada vez mais restritivos, A Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011), estabelece os parâmetros para descarte de efluentes, entre eles o pH, a concentração de sulfetos, compostos fenólicos e nitrogênio total.

Já para o estado do Paraná são estabelecidos alguns parâmetros através da Portaria CEMA 70 (PARANÁ, 2009).

Na Tabela 2 é possível observar os parâmetros mencionados em comparação com a concentração destas substâncias nos Efluentes vinícolas bem como a concentração máxima permitida para descarte em corpos hídricos.

Tabela 2 – Parâmetros de descarte dos efluentes vinícolas

Parâmetros	Concentração Presente nos Efluentes vinícolas						Concentração máxima permitida para descarte	Concentração máxima permitida para descarte
	PIRRA (2005)	BUSTAMANTE <i>et al.</i> (2005)	RODRIGUES <i>et al.</i> (2006)	BRITO <i>et al.</i> (2007)	LUCAS (2009)	MOREIRA <i>et al.</i> (2015)		
pH	3,5 - 5	5,5	4,7	5,7	3,9	3,7	5 - 9
Cobre	0,06 – 1,48 mg.L ⁻¹ Cu	0,79 mg.L ⁻¹	1,0 mg.L ⁻¹ Cu
Sulfetos	50 – 500 mg.L ⁻¹ S	1,0 mg.L ⁻¹ S
Nitrogênio amoniacal total	35 – 200 mg.L ⁻¹	35,4 mg.L ⁻¹	48,2 mg.L ⁻¹	12 – 93 mg.L ⁻¹	208 mg.L ⁻¹	42,0 mg.L ⁻¹	20 mg.L ⁻¹ N
Compostos Fenólicos	1450 mg.L ⁻¹	140 mg.L ⁻¹	680 mg.L ⁻¹	41 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
DQO	5.800 – 92.000 mg.L ⁻¹	49.105 mg.L ⁻¹	14.150 mg.L ⁻¹	1.200 – 10.266 mg.L ⁻¹	20.000 mg.L ⁻¹	12.000 mg.L ⁻¹	----	200 mg.L ⁻¹

Fonte: Adaptado de PIRRA (2005) / BUSTAMANTE *et al.* (2005) / RODRIGUES *et al.* (2006) / BRITO *et al.* (2007) / LUCAS (2009) / MOREIRA *et al.* (2015) / Resolução CONAMA 430/2011 / Portaria CEMA 70/90.

Outros parâmetros, como a cor, por exemplo, não são definidos padrões na Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) e nem na Portaria CEMA 70 (PARANÁ, 2009), entretanto exercem um significativo impacto ambiental nos corpos hídricos.

Dentre os compostos que constituem os efluentes vinícolas, fazem parte o grupo dos polifenóis. Há também as antocianinas, as flavonas e os flavonóis. Além destes, as uvas e os vinhos contêm uma série de compostos fenólicos, sendo que os teores totais desses compostos são maiores nas uvas que nos vinhos (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006).

Os compostos fenólicos são tóxicos ao meio ambiente aquático, podendo provocar a morte de peixes, mesmo em concentrações na faixa de 1,0 mg.L⁻¹. Em concentrações inferiores a 1,0 mg.L⁻¹, eles são tóxicos também para outras espécies. Dentre os compostos

fenólicos, os que possuem estrutura mais complexa são frequentemente mais tóxicos (BRITO e RANGEL, 2008).

3.4 Tratamentos do Efluente

O lançamento dos efluentes vinícolas sem prévio tratamento em determinado corpo hídrico ou até mesmo no solo pode causar a deterioração do ambiente, ameaçando à saúde da população e à biota do local.

No Brasil, não há grande diversidade de pesquisas sobre processos de tratamento para os efluentes vinícolas, entretanto este pode ser realizado por processos químicos, físicos e biológicos (aeróbios e anaeróbios) ou pela combinação de ambos.

A escolha e o dimensionamento do sistema de tratamento de efluentes são de suma importância para o atendimento à legislação e para à qualidade ambiental, embora, a política da minimização da geração do efluente bem como a reutilização do efluente no processo também traga benefícios vantajosos em termos ambientais e econômicos. Segundo Soares *et.al.*, (2010), o monitoramento de compostos com potencial de reúso na indústria buscou apresentar uma possibilidade de melhoria à indústria viticultora, caracterizando a recuperação de substâncias como as antocianinas, taninos e os polifenóis totais.

Em países líderes de produção mundial de vinho como a França, Espanha e Itália, verifica-se o emprego de alta tecnologia para o tratamento dos efluentes, como por exemplo, os sistemas por osmose reversa que, segundo Pirra (2005), apresentaram remoções totais para cor e turbidez, enquanto a remoção de DQO dependeu da composição dos efluentes vinícolas (50-85%). Entretanto, esta técnica apresenta um custo e um consumo energético relativamente elevados e exige cuidados especiais de limpeza das membranas filtrantes a fim de prolongar a sua duração.

No Brasil, os sistemas aplicados nas vinícolas são, usualmente, os sistemas constituídos por filtros e reatores biológicos, lagoas de estabilização, coagulação e decantação, conforme apresentado no Quadro 1.

Tanto para tratamentos físico-químicos quanto biológicos, os resultados apresentados podem ser considerados satisfatórios, principalmente na remoção de DQO, chegando a 98% de remoção.

Em sistemas Europeus, como por exemplo os descritos por SANTOS *et al.* (2014) e LUCAS (2009), a combinação de um sistema biológico e um sistema físico-químico

composto por oxidação avançada (Fenton), mostrou-se eficaz na remoção de DQO e polifenóis.

Autores / ano	Tipo de tratamento / efluente	Análise	Tipo de tratamento para efluente vinícola	Resultados
SANTOS <i>et al.</i> (2014)	Físico-químico e biológico Efluente: Produção vinícola Adega Cooperativa de Vila Real, localizado na Região Douro nordeste de Portugal.	Testes em escala laboratorial	Leveduras isoladas: 10 isolados de levedura Concentração de (v/v) de 20-100 % , agitada a 120 rpm , a 25 C , durante 5 dias Oxidação avançada tipo Fenton Testes com 500 mL de amostras pré-tratadas com as leveduras pH: 3,5 / T: 20°C / H ₂ O ₂ /Fe: 15:1 H ₂ O ₂ 30% em 24horas	Remoção de DQO – 97,5% Polifenóis – 96%
KONRAD <i>et al.</i> (2013)	Físico-químico e biológico Efluente: Produção vinícola localizada na Serra Gaúcha do estado do Rio Grande do Sul – Brasil.	ETE em operação	Gradeamento, tanque de tratamento primário, lagoa de aeração, tanque decantador e Wetland de 300 m ² Vazão média de 10 m ³ /dia (batelada) do tipo subsuperficial com fluxo horizontal	(Proporções analisadas a montante e jusante do Wetland) 91,45% turbidez 66,95% DBO ₅ 69% Nitrogênio 77% Fósforo
SILVA <i>et al.</i> (2011)	Biológico Efluente: Produção vinícola, do vinho do Porto, localizada na região Douro em Portugal.	Testes em escala laboratorial	Reator biológico aeróbio Volume: 3L TDH: 72 horas	Remoção de 95% DQO
SOARES <i>et al.</i> (2010)	Biológico aeróbio Efluente: Produção vinícola localizada em Iomerê – Santa Catarina - Brasil.	Testes em escala laboratorial	Biofiltro aerado submerso com material suporte alternativo (sistema em batelada) de fluxo ascendente. Volume: 5 L TDH: 48 horas	Remoção de DQO – 78,5% Sólidos Suspensos – 60,1% Turbidez 82,8%
LUCAS (2009)	Físico – químico e biológico Efluente: Produção vinícola Adega Cooperativa de Vila Real, localizado na Região Douro nordeste de Portugal.	Testes em escala laboratorial	Processo biológico aeróbio seguido por oxidação química tipo Fenton. TDH: 11 semanas Volume do reator: 6 L H ₂ O ₂ /Fe: 15:1 H ₂ O ₂ /DQO: 2,5	Remoção de DQO em 90%

Quadro 1 - Comparativos dos tipos de tratamento para os efluentes vinícolas

Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2014) / KONRAD *et al.* (2013) / SILVA *et al.* (2011) / SOARES *et al.* (2010) / LUCAS *et al.* (2009).

O Bio Filtro Aerado Submerso – BAS, como pode ser observado em Soares *et al.* (2010) atinge uma eficiência significativa como tratamento único.

Konrad *et al.* (2013) utilizaram leito de macrófitas emergentes (LME) – como polimento do efluente oriundo de uma ETE em uma indústria vinícola localizada na região da Serra Gaúcha (RS), observou eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal total com uma média de 90,28 % e na remoção de turbidez com um percentual médio de 92,24%.

O sistema biológico demonstra eficácia no tratamento do efluente vinícola, embora a sazonalidade e o pH ácido do efluente, na faixa entre 4 e 5, pode dificultar o sistema de tratamento biológico (PIRRA, 2005).

Para Bautista *et al.* (2008) os compostos fenólicos (presentes em grandes concentrações no efluente vinícola) inibem o tratamento biológico, uma vez que os fenóis são tóxicos para as bactérias metanogênicas. Mesmo a concentrações relativamente baixas de 10 mg.L⁻¹ o fenol pode ser tóxico aos microrganismos (TAY *et al.*, 2011).

Vale destacar ainda que, no estudo de tratamento de efluentes em escala real, dificilmente uma unidade isolada cumprirá os restritos níveis de descarga exigidos pelas legislações, sendo necessário o desenvolvimento de sistemas, geralmente com várias unidades.

Nessas situações, a principal característica é a complementação entre os pontos fortes e deficiências de cada componente, permitindo resultados mais efetivos. Diante deste contexto, constata-se que não podem ser ignorados os estudos que envolvem as técnicas físico-químicas de tratamento de efluente vinícola.

Um exemplo de tratamento físico-químico de ampla aplicação é a adsorção, atualmente é uma das técnicas que mais tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor e tratamento de efluentes (FIGUEIREDO *et al.*, 2000).

3.5 Processos de Adsorção

A adsorção consiste em possibilitar a fixação de substâncias em um meio adsorvente, tendo como variável de eficiência a área de contato presente (METCALF & EDDY, 1991).

A adsorção é um processo de alta seletividade para separação de componentes, tendo-se destacado como uma operação unitária, além de possuir uma característica muito importante para aplicação nas indústrias: o baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ferraz (2011), a adsorção é o fenômeno que envolve a concentração de substâncias em que moléculas (adsorbato ou adsorvato) de uma fase fluida (adsortivo) se concentram na superfície ou interface de um sólido (adsorvente) de alta área superficial, formando uma interação entre adsorbato e adsorvente. Nos processos de adsorção, a transferência de massa envolve uma fase fluida e uma fase estacionária denominada adsorvente. Na adsorção a transferência de massa ocorre da fase fluida para a fase estacionária.

A capacidade de adsorção também depende da concentração da matéria orgânica em solução, das características hidrodinâmicas do reator e dos parâmetros de mistura (tempo de contato e gradiente de velocidade), da afinidade das superfícies em contato, do pH e de mecanismos físicos e químicos associados (PORRAS, 2002).

Ferraz (2011), em seus ensaios de adsorção de fenóis em efluente de refinaria de petróleo, afirmou que a adsorção é influenciada pela temperatura. Em relação às temperaturas estudadas, 10, 20 30 e 40°C, a que melhor otimizou o processo de adsorção foi a de 20°C.

No Quadro 2 estão as principais diferenças entre a adsorção química e a adsorção física.

Adsorção física	Adsorção química
Forças de Van der Walls	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Forma camadas moleculares sobrepostas	Forma uma única camada molecular
Sem transferência de elétrons	Com transferência de elétrons
Calor de adsorção: 10 – 20 Kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção: 40 – 400 Kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer substância	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Quadro 2 – Comparações entre adsorção física e química

Fonte: adaptado de PORRAS, 2002

De acordo com Porras (2002), há três formas usuais de adsorção: uma adsorção física resultante da condensação molecular nos microporos do adsorvente pelas forças de dispersão (Van Der Walls); uma adsorção química resultante da formação de uma camada monomolecular no despejo; ou uma adsorção eletrostática influenciada pelas forças elétricas atrativas, reduzindo as barreiras para a difusão e aumentando a eficiência da adsorção.

Para Dabrowski (2001), na adsorção química (ou quimissorção) ocorre ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, há troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Se em um processo há adsorção de uma ou várias espécies iônicas na superfície do adsorvente e, simultaneamente, há a dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é denominado como troca iônica. Em muitos casos a quimissorção é irreversível devido à alteração da natureza química do adsorbato.

Na adsorção física ou fisissorção ocorre em processos de purificação e separação. Essa operação caracteriza-se como um processo reversível, relacionada às forças físicas fracas de Van der Walls, em que a atração das moléculas do adsorbato com a superfície sólida é maior que as forças atrativas entre as moléculas do adsorbato com o próprio fluido.

O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades, a um baixo custo (FIGUEIREDO *et al.*, 2000).

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido (HINES; MADDOX, 1985).

Dentre os principais sólidos utilizados em processos adsorptivos estão: o carvão ativado (CA), as zeólitas, a sílica gel, a alumina, além das biomassas, argilas e alguns resíduos. Cada um desses adsorventes possui determinadas aplicabilidades de acordo com o processo em questão (FOUST, 1982) e (RODRIGUEZ-REINOSO, 2004).

Os adsorventes podem ser naturais (50-200 m²/g de área superficial) ou sintéticos (pelo menos 300m²/g). Entre os sintéticos, tem-se o carvão ativado, cuja área superficial está na faixa de 1000 a 1500 m²/g (PORRAS, 2002).

Immich (2006) realizou um estudo da remoção dos corantes Azul Remazol RR, Azul Lanaset 2R e Azul Maxilon GRL de um efluente, através do processo de adsorção utilizando as folhas de Neem como adsorvente para a remoção do corante Azul de Remazol RR.

Já Leal (2003) utilizou como adsorvente o pó do mesocarpo do coco verde no tratamento de efluente têxtil, por ser um produto de baixo custo e existe em abundância na região Nordeste do Brasil.

Entretanto, o carvão ativado tem sido até agora o adsorvente mais usado. Devido ao seu alto custo e considerando a enorme quantidade de efluente normalmente produzido pela indústria têxtil. Pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais. Estes adsorventes de baixo custo têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência (IMMICH, 2006).

Além da escolha do material adsorvente, as condições operacionais são fundamentais para a eficiência do ensaio, segundo Leal (2003) e Immich (2006) em seus trabalhos verificaram que a adsorção não é somente influenciada pela escolha do adsorvente, mas também pela influência de diferentes parâmetros, tais como: pH da solução aquosa, agitação, temperatura e granulometria do adsorvente.

A seleção da granulometria do material é importante para obter maior área superficial e para evitar a colmatção de um filtro, esta que é causada por incompatibilidade entre as dimensões de partículas, conduzindo a uma redução da capacidade de descarga do dreno, aumento da poropressão e perda do controle do fluxo pré-estabelecido (PALMEIRA; GARDONI, 2000).

3.5.1 Adsorção por Carvão Ativado

Atualmente há diversas formas e maneiras de se obter o carvão ativado, diversos materiais com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativados. Os mais comuns são os provenientes da casca de coco ou madeira, entretanto pode ser obtido através do antracito, carvão betuminoso, coques de Petróleo e turfa (METCALF & EDDY, 1991).

Sua principal função é remoção de cor e odor no tratamento de águas e de efluentes, incluindo os industriais. As formas em pó (CAP – Carvão Ativado em Pó) e em grânulos (CAG – Carvão Ativado Granular) são as mais utilizadas por apresentarem vantagens econômicas e operacionais. Na Figura 6 são apresentadas essas duas formas do carvão ativado.



Figura 6 - Formas de Carvão Ativado: a) CAG e b) CAP
Fonte: Adaptado de FREIRE, 2005

Segundo Porras (2002), a eficiência no tratamento com CAP esta associada com a granulometria do material adsorvente; valores de eficiência quase de 100 % na remoção de cor foram alcançados com granulometria abaixo de 0,150 mm.

Segundo Ribeiro (2001), a maioria das formas de carvão ativado são de natureza não polar, o que dá maior afinidade com compostos não polares como contaminantes orgânicos, trihalometanos, pesticidas e herbicidas, hidrocarbonetos aromáticos, Cd, Pb e alguns compostos orgânicos polares. Por outro lado, não remove eficazmente contaminantes de alta solubilidade, ou sais inorgânicos como nitratos.

O processo de adsorção é realizado em três etapas:

- Transporte do adsorvato para a superfície exterior do adsorvente;
- Difusão do adsorvato nos poros do carvão;
- A adsorção de soluto na superfície do adsorvente.

Dabrowski (2001) relata que o processo de adsorção utilizando carvão ativado granular (CAG) é uma técnica altamente utilizada para o tratamento de efluentes, além do CAG ser considerado um adsorvente efetivo principalmente para efluentes que apresentam compostos orgânicos presentes e que resistem à biodegradação.

Segundo Porras (2002), para altas dosagens de CAP obtêm-se valores altos de remoção da cor e DQO; mas o processo de adsorção é dependente das características dos corantes e produtos químicos usados na indústria.

Na escolha do melhor tipo de carvão e a dosagem adequada são requeridos testes de adsorção com efluente bruto.

De acordo com Ferraz (2011), o carvão ativado é formado por camadas de grafite distorcidas e cruzadas, ligadas entre si, constituindo uma rede tridimensional microcristalina. Os espaços entre essas camadas dão origem à porosidade do carvão e elevada área superficial,

podendo apresentar desde 600 a 2000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (em alguns casos acima de 2500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), volume de poro até 1 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e baixa massa específica real, ou seja, aproximadamente 2 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$.

O mesmo autor indica que o tamanho dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente e, portanto o tamanho dos poros é uma propriedade essencial para a obtenção de adequadas operações de adsorção.

Freire (2005) verificou qualitativamente a porosidade em carvão ativado através de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), e constatou através de ensaios qualitativos que o carvão possui porosidade interna maior que 20%, conforme Figura 7.

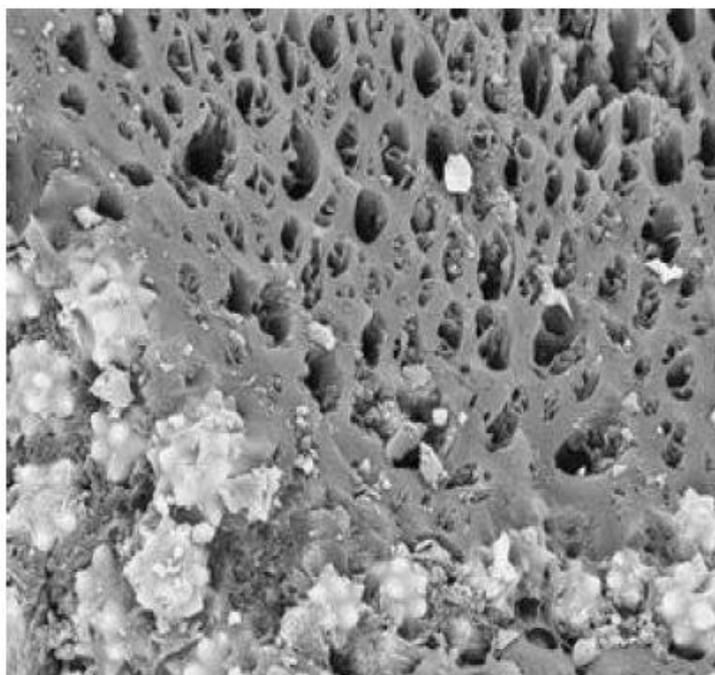


Figura 7 – Micrografia obtida via MEV da partícula de carvão ativado

Fonte: Adaptado de FREIRE, 2005.

Pesquisadores estudaram a adsorção de fenóis sobre adsorventes de propriedades superficiais ácidas e básicas e verificaram que os fenóis são adsorvidos com eficiência utilizando adsorventes com superfície neutra a básica. Isso pode ser explicado, pois, os adsorventes de característica ácida apresentam alto teor de oxigênio e, devido à eletronegatividade desse elemento, há deslocamento da densidade eletrônica, o que desfavorece o processo de adsorção dos fenóis (FERRAZ, 2011)

Outro fator de importância é que os grupos ácidos do carvão possuem boa capacidade em atrair moléculas de água da solução, restringindo o acesso dos fenóis aos poros do adsorvente (LÁSZLÓ *et al.*, 2006).

A capacidade de adsorção do fenol em leito fixo utilizando carvão ativado está na faixa de 200 a 400 miligramas de fenol por grama de adsorvente. Essa capacidade depende de vários fatores como: a natureza do adsorvente (estrutura do poro, teor de cinzas, grupos funcionais na superfície, material precursor e método de ativação), do adsorbato (solubilidade, grupos funcionais, tamanho e massa molar) e condições da solução como, por exemplo, temperatura e concentração de adsorbato (HO; MCKAY, 1998).

Para Ferraz (2011), a quantidade de fenóis adsorvidos por unidade de massa de adsorvente atinge 185,2 mg.g⁻¹. Para disposição deste carvão ativado têm-se, por exemplo: a regeneração do carvão ativado para posterior reaproveitamento no processo de adsorção, a incineração deste material ou o encapsulamento do mesmo para garantir a estabilidade, segurança e controle do carvão adsorvido com fenóis.

Schneider (2008) utilizou o carvão ativado como adsorvente para remoção de compostos fenólicos, demonstrou alta eficiência e aplicabilidade, mas ressalta que um dos maiores empecilhos na utilização deste adsorvente é seu custo elevado.

Já Alves (2007) utilizou o carvão ativado para remoção de chumbo e cobre em efluentes industriais, alcançando eficiência acima de 90% nas condições estudadas.

O custo dos carvões ativados comerciais é ainda um dos empecilhos do seu uso em larga escala industrial, o que tem conduzido o desenvolvimento de novos produtos adsorventes, de custo inferior aos carvões ativados comerciais (VIRARAGHAVAN; FLOR, 1998).

É de extrema importância a realização de estudos com adsorventes eficientes que apresentem melhor relação custo/benefício na utilização para remoção de contaminantes em efluentes industriais (SCHNEIDER, 2008), (LEAL, 2003), (IMMICH, 2006).

Estudos têm sido realizados usando materiais substituintes do carvão ativado. Dentre os materiais substituintes, estão inclusos a palha, pneus automobilísticos, cinzas leves, rejeitos de carvão, lodo de despejos, bagaço, serragem, além de outros (RENGARAJ *et al.*, 2002).

A utilização de adsorventes alternativos representa uma possível aplicação com um custo mais baixo, neste contexto estão inseridos os resíduos de cerâmica e resíduos da construção civil reciclados.

3.5.2 Adsorção por Cerâmica

Cerâmicas são materiais compostos de elementos metálicos e não metálicos, geralmente óxidos, nitretos e carbetos (CALLISTER, 2006). Estes materiais possuem boa resistência mecânica e química.

Khalaf e Deveeney (2004) afirmaram que a cerâmica possui elevada porosidade, mas isto depende da argila utilizada na confecção do artefato cerâmico e da temperatura e duração da queima do mesmo.

Outra característica determinante da cerâmica é a velocidade com que absorvem a água. Segundo Schulz e Hendricks (1992), em até 30 minutos de submersão em água os agregados de cerâmica absorvem 98% de toda a água que absorveriam em 24 horas de imersão.

Para Zanin (2011), a argila não é apenas um aglomerante, mas participa também do fenômeno de adsorção. Em seus experimentos, a cerâmica de argila foi utilizada como adsorvente de metais e pelos resultados obtidos constatou-se a viabilidade na aplicação.

A cerâmica é um material amplamente utilizado na construção civil. De custo inferior, pode representar uma alternativa ao uso do carvão ativado, desde que sua eficiência no tratamento de efluentes possa atingir níveis próximos aos alcançados pelo carvão ativado. Além disso, é possível que não haja solubilização de elementos, como os sultados, cádmios, entre outros citados pelas normas NBR 10005 e NBR 10006 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS).

Foram localizados poucos estudos sobre adsorção em cerâmicas. Pode-se citar o trabalho de Chen *et al.* (2010) onde avaliaram a adsorção de arsênio em cerâmica produzida com argila “akadama” e o trabalho de Conceição *et al.* (2013), que utilizaram a cerâmica de argila como material adsorvente alternativo para remoção de cor de uma solução com corante têxtil. Os resultados foram significativos e promissores, podendo a cerâmica ser utilizada como unidade de pós-tratamento na remoção de corantes presentes nesse tipo de efluente.

Nas olarias, diariamente, são produzidas toneladas de resíduos de cerâmicas devido a quebras ou queima inadequada da argila, este resíduo também pode ter potencial para servir como possível adsorvente.

Como o entulho da construção civil configura-se atualmente em grande problema ambiental, sua utilização no tratamento de efluentes pode se tornar uma alternativa para um destino adequado desse resíduo (CONCEIÇÃO *et al.*, 2013).

3.5.3 Adsorção por resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR)

Os resíduos sólidos da construção civil reciclados são pouco utilizados e relativamente novos no mercado brasileiro, as construtoras encaminham os resíduos classe A, conforme Resolução do Conama 307 (BRASIL, 2002), gerados em suas obras para unidades de britagem, onde nestes locais são separados os plásticos, papéis, metais e matéria orgânica dos demais resíduos (classe A: restos cimentícios, argamassas, concretos, cal, cerâmicas, etc.) e o material restante é triturado em britadeiras, fornecendo um material triturado com diversas granulometrias.

Segundo Ulsen (2006) os resíduos sólidos da construção civil reciclados apresentam uma parcela expressiva de material cimentício de elevada porosidade e grandes quantidades de aglomerantes e seus principais constituintes são óxidos de sílica, alumina e óxido de cálcio.

Os RCCR possuem forma mais irregular e alongada e uma textura superficial mais áspera e porosa que a areia, por exemplo, além de geralmente apresentarem superfície fissurada (CARNEIRO *et al.*, 2001). Segundo Gómez-Sobrerón *et al.* (2003), foram obtidos para os resíduos da construção civil diâmetros médios dos poros em torno de 40% maior que os dos agregados naturais.

Para Leite (2001), a presença de fases mais porosas e de menor resistência mecânica, como argamassas e produtos de cerâmica vermelha e de revestimento, provoca uma redução da resistência dos agregados e um aumento da absorção de água, situação favorável ao material adsorvente.

Ensaio realizados por ZAHARIEVA *et al.* (2003) encontraram porosidade 41 vezes maior nos agregados reciclados (RCCR) que nos agregados naturais (areia). Essa porosidade é atribuída à argamassa aderida aos agregados naturais do concreto que foi reciclado (CABRAL, 2007).

As vantagens na utilização dos RCCR se engrandecem pelo custo relativamente baixo, disponibilidade no mercado e pelos “ganhos ambientais”, já que evita a extração do minério nas jazidas e fornece mais uma possibilidade para reutilização deste resíduo, que de uma forma geral são aterrados.

Portanto, nesta pesquisa será analisada a utilização deste material em comparação com o carvão ativado, material convencional frequentemente utilizado na indústria e a cerâmica de argila, material já utilizado em pesquisas de adsorção, conforme mencionado no item anterior.

3.6 Processos Oxidativos Avançados - POA

Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes (AMORIM, 2009).

Os POA são processos baseados na formação de radicais hidroxila OH[•]. Devido à sua alta reatividade ($E^{\circ} = 2,06 \text{ V}$), menor apenas do que o elemento flúor, o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo a sua total mineralização, gerando compostos inócuos comumente encontrados na natureza, tais como oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais, como HCl, no caso do contaminante ser um organoclorado, ou outras moléculas simples não-tóxicas, (LEGRINI *et al.*, 1993).

Segundo Huang *et al.*(1993) no nível molecular, a destruição ocorre pela quebra/cisão de ligações carbono-carbono, gerando fragmentos do composto original. Reações oxidativas subsequentes podem transformar completamente os compostos fragmentados em dióxido de carbono e água. A mineralização completa ocorre pela adição/transferência de elétron seguida pela destruição da maioria das cadeias aromáticas; abstração de hidrogênio em alcanos; e adição de ligações C=C ou C≡C, na maioria dos compostos alifáticos insaturados.

Os radicais hidroxila podem ser gerados por vários métodos, incluindo processos com H_2O_2 ou ozônio, ou reações induzidas pela luz, (TARR, 2003). Esses radicais podem ser produzidos utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton (AZBAR *et al.*, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária (AMORIM, 2009). São considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), reduzida Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) e presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas (PACHECO *et al.*, 2004).

Para Amorim (2009) os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens em sua utilização:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;

- São muito usados para compostos de difícil degradação sob outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser utilizados em conjunto com outros processos (pré e pós tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento e disposição final;
- Tendo sido utilizada uma quantidade de oxidante suficiente, eles mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram a qualidade organoléptica da água tratada;
- Em muitos casos consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam o tratamento in situ.

Embora apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação dos POA em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta (GALINDO *et al.*, 2001).

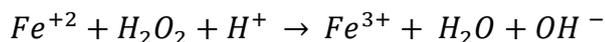
De forma a buscar a maneira mais rápida, econômica e de fácil aplicação para esta pesquisa foi selecionada da técnica Fenton.

A utilização de sais de ferro no processo Fenton para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros POA's, pois utiliza um catalisador de baixo custo, o sulfato ferroso.

3.6.1 Processo Fenton

O nome “Reação de Fenton” refere-se basicamente à mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro.

A reação de Fenton tradicional ($Fe^{2+}:H_2O_2$) envolve a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio peróxido (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997). A reação de Fenton clássica é descrita segundo a Equação 1.



De acordo com Lange (2006), a reação de Fenton tem sido utilizada eficientemente na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis, surfactantes, na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro, e, também, na degradação de corantes, onde se mostrou ser possivelmente mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico. Essa reação mostra ser uma boa oxidante de herbicidas e outros contaminantes, como hexadecano ou Dieldrin. Pode também remover a cor (descoloração) de águas residuárias com diferentes tipos de corantes e outros resíduos industriais, reduzindo sua DQO.

São muito poucos os compostos que não podem ser degradados pela reação de Fenton, entre eles estão a acetona, o ácido acético, o ácido oxálico, as parafinas e alguns compostos organoclorados (BIGDA, 1995).

Segundo Teixeira (2002), o processo que utiliza o reagente de Fenton é mais vantajoso quando se deseja tratar efluentes com $DQO > 5.000 \text{ mg.L}^{-1}$. Entretanto, deve-se sempre considerar que a escolha de um processo ou outro depende de muitos fatores, entre eles atendimento à legislação, meta a ser atingida ou mesmo a própria necessidade e disponibilidade de recursos da empresa.

A reação de Fenton em sua forma convencional, apesar de ser eficiente no tratamento de contaminantes, traz como grande inconveniente a necessidade de baixo valor de pH. Manter o pH próximo de 3 é descrito como sendo ideal para a geração de radicais livres (WATTS *et al.*, 1990).

O processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios (BIGDA, 1995) que são:

1° - ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} .

2° - reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.

3° - neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro, o que pode ser feito com a adição de cal. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.

4º - precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução. Após o processo de oxidação, o lodo é retirado e enviado para leito de secagem ou filtro prensa e o líquido tratado é encaminhado para o descarte ou reúso.

Para Teixeira (2002), é importante levar em consideração que, devido ao pH ácido do efluente, a neutralização antes do descarte é obrigatória. Outro ponto importante a ser levado em consideração é que esta reação é muito exotérmica, e deve-se tomar muito cuidado na adição dos oxidantes, pois pode ocorrer formação de espuma, possibilitando o transbordo do recipiente onde a reação está sendo processada.

Outro ponto a ser considerado devido às características ácidas é que segundo Bautista *et al.* (2008), os tanques devem ser revestidos para evitar a corrosão devido ao ataque ácido e após a reação deve ser inserido um coagulante para sedimentação dos sais de ferro e se possível passar por um filtro de areia.

Entretanto, um ponto importante a ser priorizado é que a eficiência da oxidação empregando reagente de Fenton depende das condições do meio de reação. Dentre os fatores que podem afetar significativamente o processo oxidativo destacam-se a dosagem de reagentes, sendo importante a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, o tempo de reação, o pH do meio e a temperatura (BAUTISTA *et al.*, 2008).

O peróxido de hidrogênio e sais de ferro aplicados separadamente não são eficientes para a oxidação de substâncias orgânicas complexas. Quando o peróxido de hidrogênio e sais de ferro são combinados, o peróxido de hidrogênio se decompõe para produzir radicais hidroxila OH. Nesse caso, ambos sais ferroso e férrico são eficientes catalisadores (LANGE 2006).

Mas para que o íon ferroso possa exercer a sua devida função (aumentar a velocidade da reação), é necessário que ele esteja na forma solúvel. Acima de pH 3, é favorecida a formação do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é praticamente inativo na reação de Fenton.

Em pH alcalino, o H_2O_2 é instável podendo ser decomposto em oxigênio e água (KUO, 1992) e seu potencial de oxidação diminui. O potencial de oxidação dos radicais hidroxilas diminui com o aumento do pH, sendo que em meio ácido o $E_0=2,8\text{V}$ e em meio básico tem-se $E_{14}=1,95\text{V}$ (KIM *et al.*, 1997). A faixa de pH ótima para reação ocorre entre 3 e 6 (ALVES, 2004).

Os processos que utilizam o reagente de Fenton, entretanto, são mais complexos tecnicamente, pois o pH deve ser mantido entre 2 e 3 durante a reação e os íons ferro

dissolvidos geralmente devem ser precipitados por neutralização no final do processo, embora nem sempre isso seja necessário. Isso significa um custo adicional, tanto com os reagentes químicos envolvidos, tanto com a necessidade de uma etapa adicional de separação do precipitado do processo (TEIXEIRA, 2002).

Trabalhos recentes têm demonstrado que a geração de radicais livres e a oxidação do contaminante podem ser promovidos na faixa de pH de 5 a 7, sem a adição de ácido forte, usando catalisadores modificados de Fenton que são eficientes quelantes.

De acordo com Legrini *et al.* (1993), a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila, como a reação de Fenton, é que sequestradores desses radicais, tais como íons carbonatos e bicarbonatos, quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo.

O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ contrária o tratamento tem efeito de oxidação química (NEYENS; BAYENS, 2003). A definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente. A faixa típica de relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ é de 5:1 a 25:1 em massa (ALVES, 2004).

As taxas de reação com reagente de Fenton aumentam com o aumento da temperatura. Entretanto, quando a temperatura aumenta acima de 40 – 50 °C, a eficiência de utilização do H_2O_2 diminui, devido a sua acelerada decomposição em oxigênio e água. A maioria das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 – 40 °C (ALVES, 2004).

O tempo de reação dependerá de variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (BIDGA, 1995).

Para Bautista *et al.* (2008) no processo de Fenton a concentração de H_2O_2 pode ser fixada de acordo com a concentração de poluentes inicial, ou seja, é frequente o uso de uma quantidade de H_2O_2 correspondente com a dose estequiométrica teórica de DQO. Este mesmo método para determinação da concentração de H_2O_2 foi empregada por Lucas (2009) que utilizou uma relação (z) de DQO: H_2O_2 de 2,5, Santos *et al.* (2014) de $z = 0,35$ e Heredia *et al.* (2005) de $z = 0,92$.

Alguns ensaios realizados por Lange (2006), no tratamento de chorume de lixiviado de aterro com o processo Fenton, demonstraram elevada eficiência na remoção de poluentes

orgânicos, onde as remoções de DQO foram superiores a 46%, com média em torno de 61%, sendo a maior remoção alcançada de 75%, a qual demandou a menor quantidade de reagente e menor tempo de agitação e conseqüentemente menor custo de operação. Segue a Tabela 3 com os resultados e concentrações utilizadas de Peróxido para o tratamento do chorume.

Tabela 3 – Testes utilizados para remoção de DQO no tratamento de chorume de lixiviado de aterro

Ensaio	H ₂ O ₂ (g/L)	FeSO ₄ (g/L)	pH	Tempo (Min)	Eficiência na remoção da DQO
1	3,6	0,9	4	30	70%
2	5,4	0,9	4	60	45%
3	3,6	1,8	4	60	48%
4	5,4	1,8	4	30	68%
5	3,6	0,9	5	60	48%
6	5,4	0,9	5	30	62%
7	3,6	1,8	5	30	73%
8	5,4	1,8	5	60	68%

Fonte: LANGE 2006

Notas:

- (1) Lixiviado bruto: DQO: 1800 mg.L⁻¹ ;
- (2) velocidade de mistura: 100 rpm

Analisando a Tabela 3 é possível concluir que os melhores resultados já foram alcançados com 30 minutos de agitação, o que demonstra que para que a oxidação ocorra não é necessário muito tempo, mas sim a combinação adequada entre reagente e catalizador, neste caso H₂O₂ e FeSO₄, respectivamente.

Em pesquisas realizadas por Heredia *et al.*(2005), foram testadas as aplicações do processo Fenton-coagulação/floculação integrado, utilizando Ca(OH)₂, para efluentes de destilaria de vinho, que apresentam DQO de 18.500 mg.L⁻¹. As condições de operação ótimas do processo de integração foram estabelecidas em 17 g.L⁻¹ de H₂O₂ e a razão entre H₂O₂:Fe²⁺ foi de 1:15. Sob estas condições, verificou-se uma remoção de 74% de DQO.

A aplicação de Fenton frequentemente está combinada com outros tipos de tratamentos, no Quadro 3 estão representados os experimentos realizados por alguns autores que utilizaram Fenton associado com alguns processos físico-químicos e biológicos para o tratamento do efluente vinícola.

Característica do efluente vinícola utilizado	Condições de operação	Eficiência de remoção (X)	Autor
DQO: 20.000 mg.L ⁻¹	Processo de tratamento integrado (Fenton – reator biológico aeróbio). H ₂ O ₂ /DQO = 2,5 (w/w); H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ = 15 (molar)	X _{DQO} = 99,5%	LUCAS (2009)
DQO: 3.820 mg.L ⁻¹	Processo de tratamento integrado (Fenton – isolados de levedura). H ₂ O ₂ /DQO = 0,35 (w/w); H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ = 15 (molar)	X _{DQO} = 98%	SANTOS <i>et al.</i> (2014)
DQO: 52.800 mg L ⁻¹	Aplicação de Eletro-Fenton (ferro carregado de carvão ativado (Fe -AC) com diferença de potencial aplicado.	X _{DQO} = 82% X _{COR} = 100%	IGLESIAS <i>et al.</i> (2015)

Quadro 3 – Experimento do uso do Fenton no efluente vinícola

Fonte: adaptado de SANTOS *et al.* (2014) / LUCAS (2009) / IGLESIAS *et al.* (2015).

Diante do exposto, o POA empregando reagente de Fenton é tecnicamente viável, apresentando elevada eficiência de remoção de carga orgânica e inorgânica associada à facilidade operacional com flexibilidade no controle de variáveis de processo, simplicidade de equipamento e facilidade na mudança de escala de produção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Considerações Iniciais

Para cumprimento dos objetivos foram propostas algumas etapas para subsidiar a execução da pesquisa. Há poucas referências com relação ao tratamento físico-químico deste tipo de efluente e, desta forma, houve necessidade de realizar uma série de ensaios preliminares que serviram como base para o planejamento dos ensaios principais. É importante salientar que a escolha dos processos de tratamento teve aplicabilidade em vinícolas de pequeno porte como condição básica. Um esquema global da pesquisa está representado na Figura 8.

Como observado na Figura 8, as etapas serão as seguintes:

ETAPA 1 - Verificação da viabilidade na utilização dos adsorventes alternativos, tais como os resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR).

ETAPA 2 – Coleta e caracterização dos materiais adsorventes obtidos em indústrias, olarias e usinas de reciclagem.

ETAPA 3 – Coleta e caracterização do componente principal do efluente vinícola, a grúspula. Realizada em uma vinícola de pequeno porte situada na Região Metropolitana de Curitiba.

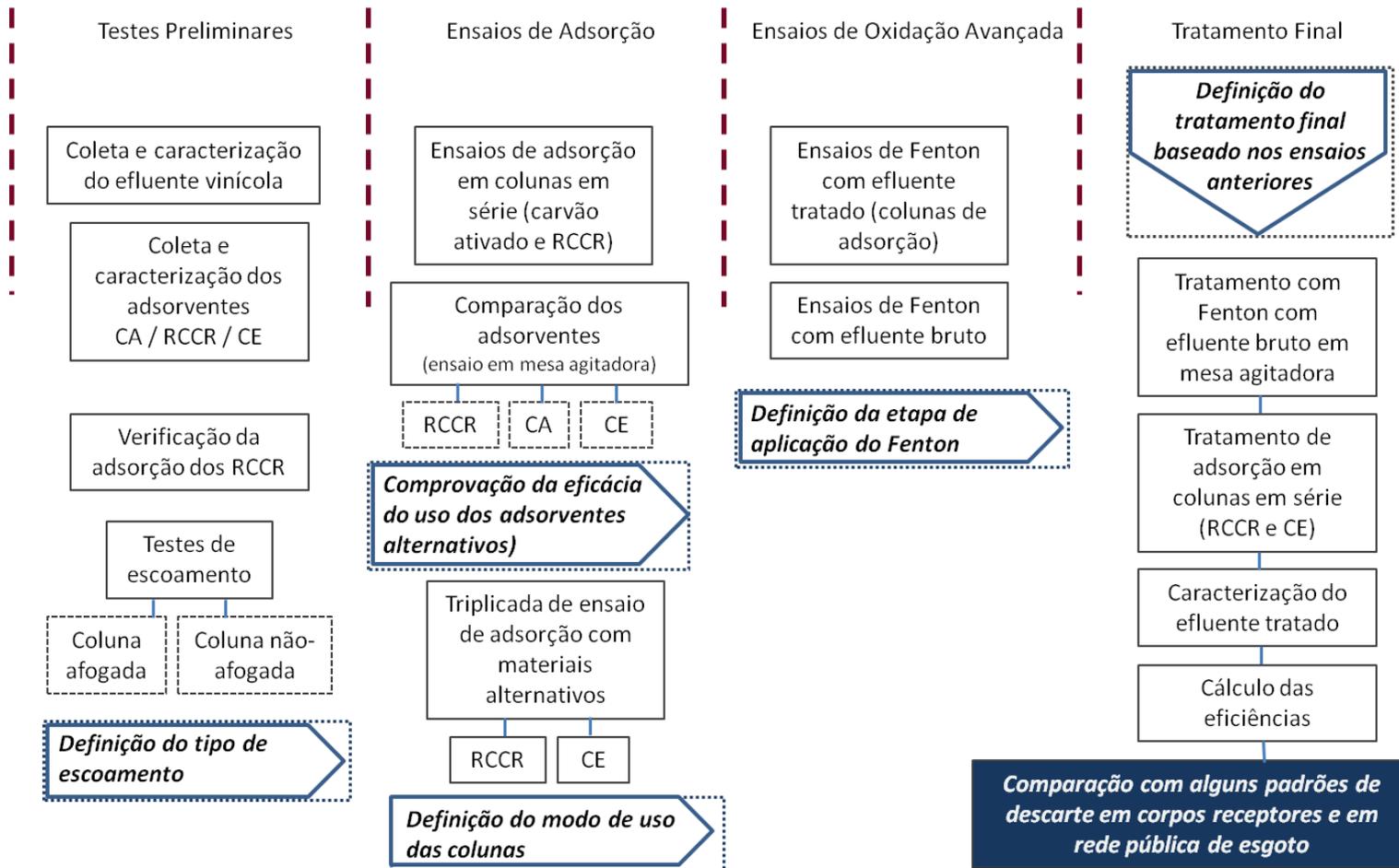
ETAPA 4 – Execução dos ensaios de adsorção em colunas com diferentes tipos de escoamento.

ETAPA 5 – Realização de ensaios de adsorção em mesa agitadora, para comparar os adsorventes alternativos (RCCR e CE) com o convencional (CA).

ETAPA 6 - Testes de adsorção em coluna por batelada, selecionando sistemas operacionais simplificados e adsorventes alternativos disponíveis na região da vinícola e economicamente favoráveis.

ETAPA 7 – Realização de testes em mesa agitadora com a aplicação da técnica oxidativa avançada tipo Fenton, após o efluente ser submetido ao processo de adsorção nas colunas e no também no efluente bruto.

ETAPA 8 – Execução do teste final, utilizando as experiências adquiridas com os ensaios anteriores, através da aplicação de técnicas que apresentaram boa eficiência e facilidade operacional. Neste ensaio o tratamento avançado tipo Fenton foi aplicado no efluente bruto e posteriormente à oxidação, foi submetido ao processo de adsorção em colunas em série compostas por adsorventes alternativos.



RCCR – Resíduos da construção civil reciclados
 CA – Carvão ativado
 CE - Cerâmica

Figura 8 – Desenho esquemático com as etapas desenvolvidas na pesquisa

4.2 Coleta e caracterização do efluente vinícola

Em virtude da sazonalidade na colheita da uva e conseqüentemente da fabricação do vinho nas vinícolas da Região Metropolitana de Curitiba, o efluente somente pode ser obtido entre os meses de dezembro e março.

Em março de 2013 foi realizada a coleta de amostras de grúspula (borra), da produção do vinho Bordô. A coleta foi realizada em uma adega de pequeno porte, com produção média de 30 m³ de vinho por ano, localizada em Araucária, região metropolitana de Curitiba – PR. O vinho é produzido a partir de uvas provenientes do Estado do Rio Grande do Sul, mas as etapas da produção (desengaço, transfega, decantação fermentação, dentre outras) são realizadas na referida Adega.

A grúspula foi coletada no momento da limpeza dos tanques de fermentação/decantação, especificamente no momento da primeira transfega, onde o vinho é removido e encaminhado para outros tanques que recebem a próxima etapa da produção. Na Figura 9, é possível observar o tanque de fermentação, e na parte inferior a boca de visita pela qual é realizada a limpeza e o ponto de coleta da grúspula. A limpeza foi manual, com auxílio de mangueiras e bombas, e não foram utilizados detergentes ou outros surfactantes, somente o hipoclorito de sódio como desinfetante.



Figura 9 – Tanques de fermentação da Adega Mattiello

Para realização da pesquisa, no momento da lavagem do tanque foram recolhidos aproximadamente 30 L de grúspula. A coleta e amostragem da grúspula vinícola obedeceram

aos procedimentos estabelecidos na NBR 9898 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987).

Para acondicionamento das amostras foram utilizados recipientes plásticos, quimicamente inertes e vedados, conforme Figura 10. Em seguida as amostras foram encaminhadas ao laboratório de Saneamento da UTFPR, sede Ecoville, câmpus Curitiba, onde foram mantidas em refrigeração a 4°C, distante a aproximadamente 10 Km do local da coleta.



Figura 10 – Amostras da grúspula coletada

Com a obtenção da grúspula, e através de sua diluição com água potável, foi possível produzir o efluente no laboratório. Desta forma, minimizou-se o volume de material coletado e conservado, possibilitando assim o atendimento do volume necessário para realização das análises. Conforme mencionado no tópico de descrição dos processos de fabricação do vinho, o efluente vinícola é gerado durante a lavagem dos tanques e, basicamente, é formado por grúspula diluída, além de produtos de limpeza.

Conforme será verificado no capítulo de resultados, durante os ensaios experimentais (preliminares e principais) foram utilizadas diferentes proporções de diluição da grúspula, resultando em efluentes de diferentes concentrações, de 1:5, 1:10 e 1:90 partes de grúspula por partes de água.

Conforme verificado em Pirra (2005), Bustamante *et al.* (2005, Rodrigues *et al.* (2006), BRITO *et al.* (2007), LUCAS (2009) e MOREIRA *et al.* (2015), as características desses efluentes variam bastante, principalmente na concentração da grúspula presente no efluente. As condições operacionais da adega, hábitos pessoais, tecnologia utilizada, tipo de vinho, da região de produção, entre outros. Quanto maior for o consumo de água para a lavagem dos equipamentos, maior será a diluição do efluente (RAYNAL, 1994) e (MORTGAT, 1999).

Muito embora tivessem sido utilizados diferentes fatores de diluição, o critério estabelecido para todos os efluentes simulados foi o de manter a DQO final da mistura (grúspula mais água potável) dentro da faixa apontada por outros autores, de no mínimo 1200 mg.L⁻¹ (BRITO *et al.*, 2007) a 92000 mg.L⁻¹ (PIRRA, 2005). As diluições utilizadas, bem como as DQO obtidas, estão informadas nos tópicos de descrição dos experimentos.

Os parâmetros de caracterização da grúspula e do efluente simulado foram analisados em duplicata estão descritos no Quadro 4. As análises foram conduzidas no Laboratório de Saneamento da UTFPR na sede Ecoville, no câmpus Curitiba.

Parâmetros	Método de Análise	Método N°	Referência	Grúspula	Efluente Simulado
Temperatura (°C)	Potenciométrico	-	-	X	X
Turbidez (UNT)	Nefelométrico	2130_B	APHA (2012)	X	X
pH	Potenciométrico	4500_H ⁺	APHA (2012)	X	X
DQO (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	5220_D	APHA (2012)	X	X
Cor	Espectrofotométrico	2120	APHA (2012)		X
Nitrogênio Amoniacal	Espectrofotométrico	4500-NH ₃	APHA (2012)		X
Polifenóis (mg.L ⁻¹)	Colorimétrico	6420	APHA (2012)		X
Sulfato (mg.L ⁻¹)	Turbidimétrico	4500-SO ₄ ²⁻	APHA (2012)		X
Fósforo (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	4500_P	APHA (2012)		X
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)	X	X
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_G	APHA (2012)	X	X
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_G	APHA (2012)	X	X
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_D	APHA (2012)	X	X
Sólidos Suspensos Fixos(mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_D	APHA (2012)	X	X
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_D	APHA (2012)	X	X
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)	X	X
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)	X	X
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	2540_B	APHA (2012)	X	X

Quadro 4 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada para caracterização do efluente vinícola.

4.3 Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes

O carvão ativado utilizado na pesquisa foi fabricado pela NORIT (modelo GAC 1240W), e obtido através de doação da empresa *Veolia Water Solutions*. Foi escolhido por ser um material de aplicação consolidada no tratamento de água e efluentes, devido sua alta porosidade que eleva sua capacidade de adsorção. O carvão foi utilizado como referência para comparar a eficiência dos adsorventes alternativos: cerâmica (CE) e os resíduos da construção civil reciclados (RCCR).

A cerâmica de argila foi obtida na olaria Nalepa, localizada no distrito de Guajuvira em Araucária – PR. O material coletado é o resíduo da produção das telhas e tijolos cerâmicos. O material que acabava quebrando na produção ou que não passava no controle de qualidade era depositado em pilhas (Figura 11) para posterior transporte para aterros, sem utilidade para o processo produtivo da olaria.

A cerâmica possui características de porosidade e apresenta menor custo quando comparada ao carvão ativado. A determinação em utilizar este material foi baseada em outros experimentos como na pesquisa realizada por Conceição *et al.* (2013), a qual a cerâmica foi utilizada como material adsorvente em estudos de remoção de cor em solução com corante têxtil.



Figura 11 – Coleta da cerâmica de argila utilizada nas pesquisas

Após a coleta, os resíduos de cerâmica foram encaminhados ao Laboratório de Concreto e Solos da UTFPR, sede Ecoville, câmpus Curitiba, para armazenamento em estufa à 105 °C por 24 horas. Após este período, o material foi macerado manualmente através de almofariz e pistão até atingir a granulometria desejada. Para a análise granulométrica foram utilizadas peneiras graduadas de 2360 µm a 4750 µm (Figura 12) conforme a NBR NM ISO 3310-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).



Figura 12 – Preparação da cerâmica em laboratório

Os resíduos sólidos da construção civil foram coletados nas dependências da empresa Usipar, em Almirante Tamandaré. A Usipar recolhe resíduos do tipo A, que inclui calça das obras de construção (restos de material cerâmico, concreto, argamassa) e realiza uma britagem, transformando os materiais em areia, brita 1, pedrisco, “rachão” e “bica corrida” e são comercializados com valor 25% inferior que ao dos produtos não reciclados.

Todo material a ser reciclado é depositado em área de triagem onde são selecionados aqueles que não poderão ser processados na usina, tais como: papel, ferro, madeira, vidro, dentre outros. Materiais recicláveis como pedras, restos de concreto, tijolos e telhas, são levados por caminhão ou pás carregadeiras até um equipamento vibratório que alimentará mecanicamente um britador com função de reduzir estes materiais a tamanhos compatíveis a sua reutilização (conforme Figura 13).

Após a britagem o material é recolhido por um transportador de correia que levará o produto até uma peneira vibratória onde se realizará a separação dos materiais.

Os resíduos reciclados (RCCR) foram coletados em sacos plásticos de 100 L, contendo aproximadamente 20 L de RCCR do tipo areia reciclada, este material foi obtido em pilha formada ao final do transportador de correia, conforme Figura 14. Posteriormente este

material foi acondicionado em bombonas plásticas de 100 L e encaminhado para o laboratório de Saneamento da UTFPR, sede Ecoville, câmpus Curitiba – PR.



Figura 13 – Processo de britagem dos RCCR
Fonte: USIPAR, 2013.



Figura 14 – Coleta dos resíduos sólidos da construção civil reciclados

A viabilidade da utilização deste material foi baseada em testes preliminares, através da utilização de colunas de adsorção e efluente simulado, que comprovaram que os resíduos sólidos da construção civil podem exercer a função de adsorção para o efluente estudado.

Para caracterização dos materiais adsorventes, foram analisados os parâmetros pH, densidade aparente e específica, densidade relativa, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas e distribuição granulométrica, de acordo com procedimentos reportados em referências apresentadas no Quadro 5.

Parâmetros	Referência
pH	ASTM D 3838-80 (1999)
Densidade Aparente e Específica (massa unitária)	ABNT NBR 12076 (1991)
Densidade Relativa	NBR-NM23/2000
Teor de umidade	ASTM D 2867-04 (2004)
Teor de material volátil	ASTM D 5832-98 (2003)
Teor de Cinzas	ASTM D 2866-94 (1999)
Distribuição Granulométrica	NBR NM 248 (2001)

Quadro 5 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada para caracterização do CA, CE e dos RCCR.

Todas as análises para caracterização dos materiais adsorventes foram realizadas em triplicata.

Além de indicar uma possível vantagem financeira, a utilização dos resíduos da construção civil e os resíduos da produção de cerâmica, também possibilitam economia de energia durante sua produção, uma vez que o consumo de energia é significativamente menor no processo de reciclagem do que em todo o processo de fabricação dos materiais originários (CARNEIRO *et al.*, 2001).

Na Figura 15 há a representação dos materiais adsorventes testados e caracterizados.



Figura 15 – Materiais adsorventes testados

4.3.1 pH

Conforme os procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-80 (1999), 10 g do material suporte foram misturadas com 100 mL de água deionizada. Esta suspensão foi aquecida a aproximadamente 90 °C e agitada por 15 min \pm 10 s. Em seguida, filtrou-se imediatamente a solução em papel filtro qualitativo e deixou-a esfriar até a temperatura de 50 \pm 5 °C para determinar o pH através do pHmetro da marca pHTEK, modelo pHS-3E, inicialmente calibrado com soluções tampão fosfato de pH = 4,0 e pH = 7,0.

4.3.2 Massa específica aparente

Os procedimentos descritos na NBR 12076:1991 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) envolvem a secagem de uma quantidade do material suporte suficiente para encher uma proveta de 100 mL (durante o período 3h) e uma proveta de 100mL (durante 30 min) em estufa, a temperatura de 130 \pm 5 °C. Após o resfriamento do adsorvente e da proveta em dessecador até temperatura ambiente, a massa da proveta foi determinada em balança de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Preencheu-se, então, a proveta com material suporte até 100 mL e novamente foi determinada sua massa. O

valor obtido foi subtraído da massa da proveta para obter a massa dos materiais adsorventes. O fundo da proveta foi batido em superfície de madeira até o ponto em que não acontecesse mais a compactação do material.

Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelos materiais adsorventes (mL), após a compactação, e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da Equação 2.

$$\rho_a = \frac{M_1 - M_2}{V}$$

Equação 2

Em que:

ρ_a = representa a densidade aparente (g.mL^{-1} ou g.cm^{-3});

M_1 = indica a massa da proveta (g);

M_2 = indica a massa dos materiais adsorventes somados a massa da proveta (g);

V = representa o volume determinado após a compactação do material (mL^{-1} ou cm^{-3}).

4.3.3 Massa específica relativa

A densidade relativa, ou massa específica relativa é definida pela NBR NM 23:2001 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) como massa da unidade de volume do material, considerando, portanto, massa e volume dos grãos, incluindo os poros. Este valor obtido pode auxiliar na eficiência da adsorção.

O procedimento do ensaio do Frasco de Le Chatelier, referente à NBR-NM23:2000 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS), usado para determinação do peso específico de materiais finos, consiste em encher com querosene o frasco de Le Chatelier com auxílio de um funil de cano longo com querosene de 0 a 1 cm^3 e inserí-lo em banho maria a temperatura ambiente por 30 min para obter equilíbrio térmico com a água e registrar então a primeira leitura. Posteriormente, pesa-se uma massa de cada material que promova deslocamento do líquido entre 18 cm^3 e 23 cm^3 e então é realizada a segunda leitura. O peso específico do material foi determinado pela Equação 3.

$$\rho_e = \frac{M}{V_f - V_l}$$

Equação 3

Em que:

ρ_e = representa a densidade relativa (g.mL^{-1} ou g.cm^{-3});

M = representa a massa do material pesado (g);

V_i = indica o volume inicial marcado no vidro de Le Chatelier (mL^{-1} ou cm^{-3});

V_f = representa o volume final deslocado após inserido o material no frasco de Le Chatelier (mL^{-1} ou cm^{-3}).

4.3.4 Teor de Umidade

A norma ASTM D 2867-04 estabelece que deve-se pesar de 1 a 2 g do material quando o mesmo passar em peneira de nº 50 (que corresponde à abertura de 48 mesh ou 0,3 mm, segundo ABNT/ASTM) e de 5 a 10 g quando o material não passar por ela.

Para os materiais testados foram pesados 5 g em béqueres de 50 mL, previamente tarados em balança analítica da marca Marconi, modelo AUW220D, e anotadas as massas dos béqueres, dos materiais suportes (amostras) e do conjunto béquer mais material suporte. Em seguida, os béqueres com as amostras foram colocados na estufa a 150 ± 5 °C durante 3 h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente, e foram determinadas suas massas. A determinação do teor de umidade foi feita de acordo com a Equação 4.

$$\text{TU (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

TU = representa o teor de umidade (%);

B = representa a massa do recipiente (g);

C = representa a massa do recipiente com a amostra original (g);

D = representa a massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.3.5 Teor de material volátil

A metodologia utilizada para a análise do teor de material volátil foi adaptada da norma ASTM D 5832-98 (2003).

Para obtenção do teor de material volátil, primeiramente determinou-se o teor de umidade descrito no item 4.5.4, com um cadinho, previamente calcinado em mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G, a 950 °C por 30 min e resfriado no dessecador com sílica gel. A massa do cadinho foi determinada em balança analítica de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho já pesado, aproximadamente, 1 g da amostra. O cadinho foi colocado na mufla a 950 ± 25 °C por $7 \text{ min} \pm 10$ s. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador até atingir a temperatura ambiente para posterior determinação da massa em balança de precisão.

A porcentagem da perda de peso foi determinada pela Equação 5.

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

B = representa a massa do cadinho (g);

C = representa a massa do cadinho com amostra do material (g);

D = representa a massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

O teor de material volátil foi determinado pela Equação 6.

$$VM = E - F \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

VM = representa o teor de material volátil contido na amostra (%);

E = representa a perda de peso (%) definida pela Equação 4;

F = representa o teor de umidade (%).

4.3.6 Teor de cinzas

Na norma ASTM D 2866-94 (1999) é estabelecida a calcinação, por uma hora, dos cadinhos que serão utilizados, através da mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000 G, a 650 ± 25 °C . Decorrido este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foram determinadas suas massas na balança analítica.

Concomitantemente, a massa de aproximadamente 9 g dos materiais adsorventes foi seca em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h e, em seguida, transferida para o dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Depois de resfriadas, massas de aproximadamente 5 g de cada amostra dos materiais adsorventes provenientes da estufa foram pesadas nos cadinhos e estes, posteriormente, foram levados novamente para a mufla a 650 ± 25 °C durante 8 h para carbonização das amostras. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados até temperatura ambiente e, posteriormente, foram pesados. As massas determinadas foram utilizadas na Equação 7.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{M_r}{M_i} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

M_r = representa a massa de sólidos restantes (g);

M_i = representa a massa inicial da amostra (g).

4.3.7 Granulometria

A análise da composição granulométrica dos materiais foi realizada conforme a norma NBR NM 248:2001 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). Primeiro foram pesadas 300 g de cada material, que foram secas em estufa a 105 – 110 °C por aproximadamente 3 h.

Após a secagem, massas dos materiais suporte foram resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as massas foram peneiradas em peneiras da série Tyler normal (Tabela 4), previamente limpas, em ordem crescente de aberturas da base para o topo, sendo que o fundo é encaixado em sua base.

Após colocar a amostra sobre o conjunto de peneiras e tampá-las, foi feita agitação mecânica por 8 min para promover separação e classificação prévia dos diferentes tamanhos dos grãos das amostras. Após a agitação, começando pela maior abertura, as peneiras foram destacadas removendo o material retido em cada peneira para uma bandeja identificada, escovando a tela em ambos os lados para limpá-la, sempre considerando como retido o material removido pelo lado interno e passante como o material desprendido na parte inferior.

A massa retida em cada uma das aberturas das peneiras foi registrada e foram realizados os cálculos de porcentagem retida, porcentagem retida acumulada e módulo de finura, para possibilitar o traçado da curva granulométrica. A série de peneiras utilizada é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Série de peneiras Tyler

Abertura da peneira (mm)
9,520
6,300
4,760
2,380
1,190
0,540
0,300
0,149

4.4 Ensaios de adsorção

Foram realizados ensaios de adsorção alterando os tipos de materiais adsorventes e o modo de escoamento (colunas afogadas e não-afogadas).

Os meios adsorventes utilizados para os ensaios foram o carvão ativado (CA) adsorvente convencional e os alternativos cerâmica de argila (CE) e os resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR). O CA foi utilizado como parâmetro de comparação para os demais adsorventes, possibilitando avaliar eficácia e aplicabilidade dos adsorventes alternativos.

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas duas colunas em *plexiglass*. O escoamento foi descendente por ação da força da gravidade e os dados da coluna estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados das colunas de adsorção

Características	Coluna 1	Coluna 2
Diâmetro (m)	0,055	0,053
Área (m ²)	0,002376	0,002206
Volume (L)	1,1286	0,8448

4.4.1 Ensaio preliminares de adsorção com RCCR

Inicialmente foram realizados testes somente com os RCCR para verificação da possibilidade de aplicação deste material como adsorvente alternativo. Para este teste foi utilizado efluente sintético elaborado a partir do vinho tinto. Isto foi feito porque na época da realização dos testes preliminares as vinícolas não estavam em processo de recebimento das uvas e produção inicial do vinho e conseqüentemente não havia geração da grúspula, que somente ocorre no período de colheita e processamento inicial das uvas.

Sendo assim, foi realizada diluição na proporção de 1:3, obtendo solução que se aproximasse das características reais dos efluentes vinícolas conforme Figura 16.



Figura 16 – Diluição do vinho para composição aproximada do efluente

Na Tabela 6 estão apresentadas as variáveis de constituem o experimento, como vazão, taxa de aplicação, modo de escoamento e volume de efluente tratado.

Tabela 6 – Dados dos testes preliminares

Dados da coluna de adsorção	
Material adsorvente	RCCR
Volume de adsorvente (m ³)	0,001
Volume de efluente (m ³)	0,002
Vazão (mL.s ⁻¹)	0,61
Taxa de filtração (m ³ .m ² .d ⁻¹)	22,2

Na Figura 17 estão detalhados os componentes do experimento, foi utilizada a coluna de adsorção 1, conforme dados apresentados no item 4.4.

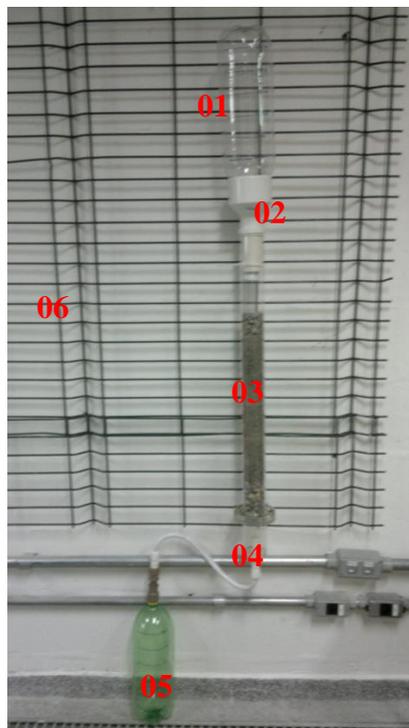


Figura 17 – Esquema do processo de adsorção. Legenda: 01 recipiente para armazenamento do efluente; 02 sistemas de gotejamento; 03 coluna preenchida com material adsorvente; 04 saída do efluente após adsorção; 05 recipiente de coleta do efluente após adsorção; 06 suporte para fixação do sistema.

O processo de adsorção do efluente durou aproximadamente cinco horas. Após as três primeiras horas de adsorção, foram coletadas amostras do efluente para avaliação da remoção de cor.

As estimativas da remoção de cor do efluente foram realizadas com auxílio de um espectrofotômetro UV visível digital, Modelo 482 da FEMTO. Como a absorvância segue a Lei de Lambert-Beer, pode-se obter previamente uma curva de calibração para descobrir o comprimento de onda mais adequado para leituras no espectrofotômetro. A metodologia de análise de cor seguiu os padrões descritos por APHA (2012).

Os valores máximos de leitura de absorvância estão associados a um comprimento de onda ótimo para calibração do espectrofotômetro. Para estimativa da remoção de cor, foram realizadas leituras das alíquotas em um espectrofotômetro 482 – FEMTO. Como cada efluente possui um comprimento de onda ideal para a leitura em espectrofotômetro, foi determinado

para um comprimento que variou durante os experimentos de 490 a 540 nm dependendo do fator de diluição utilizado na grúspula e obtido através da varredura do efluente bruto.

A partir disso, foi calculada a eficiência da remoção de cor, através da diferença das absorvâncias encontradas no efluente bruto e no efluente tratado, de acordo com, Sá Luís (2009). Santos *et al.* (2007), Geada (2006) e Figueiredo (1996).

4.4.2 Ensaios de adsorção descendente em colunas afogadas

A opção por realizar o ensaio com a coluna afogada surgiu como uma medida para evitar formação de caminhos preferenciais, identificados nos testes preliminares, durante o escoamento do efluente na coluna de adsorção de RCCR. Para este ensaio, a grúspula foi diluída de 1:10. Foram montadas duas colunas de adsorção, sendo uma preenchida com carvão ativado e outra com os RCCR.

Desta maneira, a vazão de alimentação do efluente bruto foi constante, aproximadamente de $0,16 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, e os registros de saída das colunas de adsorção foram fechados até a completa cobertura do material adsorvente pelo efluente. Após o preenchimento da coluna com o efluente o registro de saída foi aberto com uma vazão próxima a vazão de alimentação.

Na Tabela 7 estão apresentados os dados do ensaio, bem como os volumes dos materiais para na aplicação da adsorção.

Tabela 7 – Dados do ensaio em coluna afogada

Coluna	01	02
Material adsorvente	RCCR	CA
Vazão ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,16	0,16
Volume de material suporte (L)	0,392	0,348
Volume de Adsorvente (L)	0,736	0,683
Taxa de Aplicação ($\text{m}^3\cdot\text{m}^2\cdot\text{dia}^{-1}$)	5,82	6,26

Nos primeiros minutos o fluxo se manteve constante, mas com o passar do tempo a vazão de saída da começou a diminuir até parar por completo. Assim, a alimentação teve que ser cessada e o ensaio paralisado para evitar o transbordamento das colunas.

4.4.3 Ensaio de adsorção descendente em colunas não-afogadas

Neste ensaio a vazão de alimentação do efluente bruto foi reduzida, assim como a quantidade de material adsorvente. Foram testados os RCCR e o CA simultaneamente.

Para estes testes, o efluente utilizado também foi produzido através da grúspula coletada em taxa de diluição de 1:10.

Foram testadas simultaneamente as duas colunas de adsorção, uma com carvão ativado e outra com resíduos sólidos da construção civil, que foram instaladas na sala de reatores do Laboratório de Saneamento da UTFPR – Sede Ecoville, Câmpus Curitiba – PR.

Na Tabela 8 estão apresentados os dados do experimento, bem como os volumes dos materiais adsorventes utilizados.

Tabela 8 – Dados da coluna de adsorção não-afogada

Características	Coluna 01	Coluna 02
Tipo do tratamento	Batelada	Batelada
Modo do escoamento	Descendente	Descendente
Material Adsorvente	CA	RCCR
Vazão (mL/s)	0,16	0,16
Volume de efluente tratado (L)	2	2
Volume de Adsorvente (L)	0,736	0,683
Taxa de Aplicação (m ³ .m ² .dia ⁻¹)	5,82	6,26

Conforme apresentado na Figura 18, as colunas de adsorção foram dispostas em paralelo. O tempo de adsorção foi de aproximadamente cinco horas. Entretanto, neste período ocorreram pequenas variações na vazão de entrada do efluente, por causa da obstrução da válvula de alimentação com resíduos da produção do vinho (cascas de uva).

Após a passagem completa do efluente em cada coluna, foram recolhidas amostras do efluente bruto e tratado. As amostras foram analisadas quanto à remoção de cor, DQO, alcalinidade, turbidez, sólidos totais, suspensos e dissolvidos, de acordo com os métodos descritos no tópico 4.2.

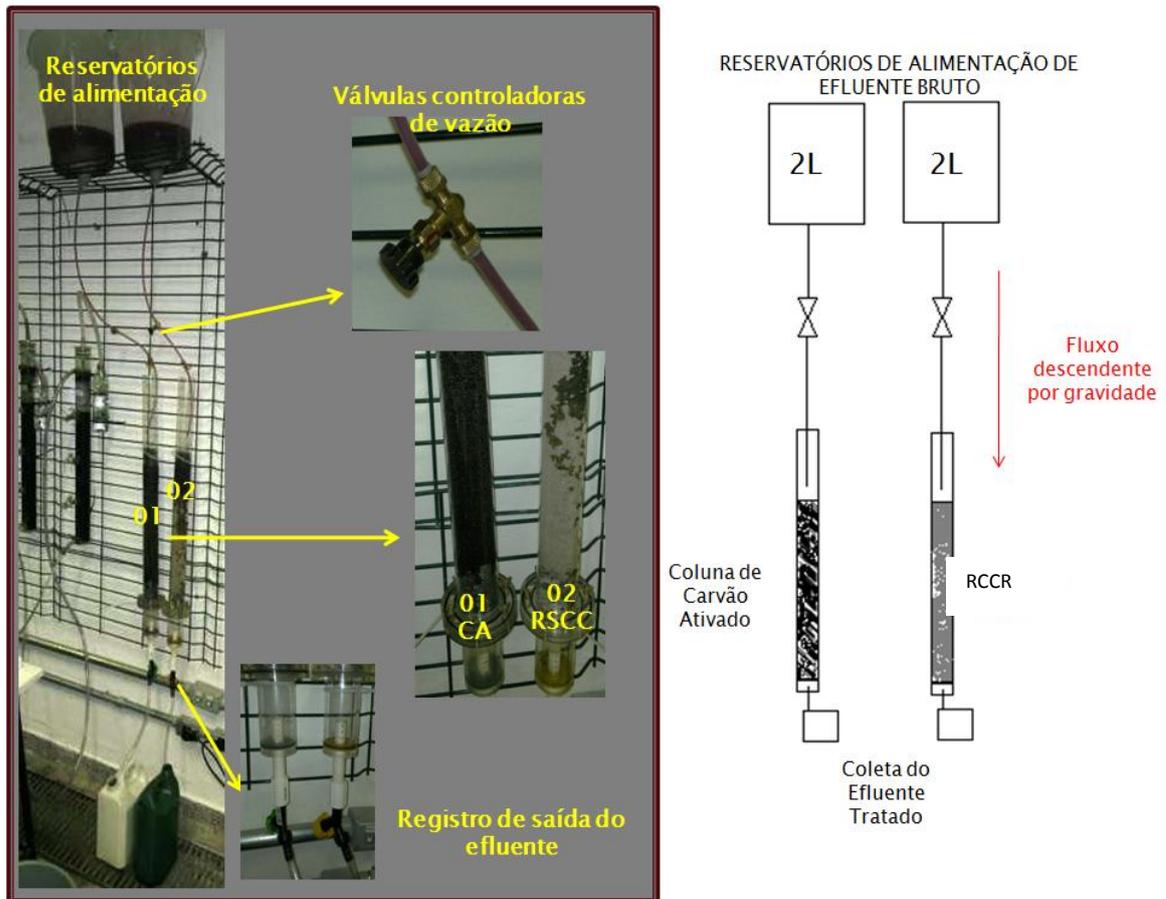


Figura 18 – Esquema dos ensaios realizados com as colunas de adsorção por CA e RCCR por fluxo descendente. Legenda: 01) Coluna de CA 02) Coluna de RCCR

4.4.4 Análise do desempenho individual dos adsorventes em mesa agitadora

De modo a complementar as análises de adsorção e fornecer mais credibilidade aos adsorventes alternativos utilizados nos experimentos, foram realizados ensaios de adsorção em mesa agitadora, onde foi possível variar e analisar as diversas condições operacionais do processo de adsorção.

Assim como os outros ensaios, o efluente utilizado também foi produzido através da grúspula coletada, em uma taxa de diluição de 1:10.

Os ensaios foram conduzidos na mesa agitadora Shaker, marca Solab, modelo SL222, sob agitação constante de 120 rpm. Foram preparados enlarmeyers de 125 mL contendo 100 mL de efluente bruto com quantidades de material adsorvente que variou entre 1 g, 5 g e 10 g de RCCR, CA e resíduos de cerâmica (CE).

Os ensaios de adsorção na mesa agitadora foram realizados em triplicata, variando temperatura, pH, quantidade de adsorvente e tempo, conforme procedimentos descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Procedimento experimental do teste de adsorção em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade de adsorvente (g.L ⁻¹) ¹	Temperatura (°C) ²	Tempo (h) ³
Carvão Ativado	3	10 e 50	25, 35 e 45	0, 2, 4 e 6
	7	50 e 100		
	9	10 e 100		
Resíduos de cerâmica	3	10 e 50	25, 35 e 45	0, 2, 4 e 6
	7	50 e 100		
	9	10 e 100		
Resíduos sólidos da construção civil reciclados	3	10 e 50	25, 35 e 45	0, 2, 4 e 6
	7	50 e 100		
	9	10 e 100		

Notas:

¹ Quantidade de adsorvente por litro de efluente tratado

² A cada duas horas a temperatura foi elevada nas frações indicadas respectivamente

³ Coleta de amostras a cada duas horas

Ao todo foram preparadas 9 amostras em duplicata. As soluções preparadas variaram de acordo com o pH, tipo do adsorvente e densidade aplicada.

No decorrer do tempo a temperatura foi elevada. Nas primeiras duas horas de ensaio na mesa a temperatura manteve-se constante em 25°C, a partir da terceira hora a temperatura foi ajustada para 35°C e após a quinta hora de ensaio a temperatura foi elevada para 45°C. Desta forma, foi possível verificar se a temperatura influencia na eficiência do processo de adsorção.

O pH das amostras foi ajustado nas faixas 4, 7 e 9 com ácido sulfúrico em solução a 0,0541 M e hidróxido de sódio a 0,404 M, para verificação da melhor condição de adsorção. As alíquotas foram retiradas dos erlenmeyers, a cada duas horas, para análise de remoção de DQO e remoção de cor.

4.4.5 Ensaios de adsorção por colunas em série

Após as análises na mesa agitadora, foi possível comparar o desempenho dos adsorventes alternativos (RCCR e CE) com o adsorvente convencional (CA). Desta forma, para o tratamento por adsorção, optou-se pela utilização dos dois adsorventes alternativos, resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR) e resíduos de cerâmica (CE) de forma combinada, mas em colunas distintas.

Ao todo foram realizados três ensaios de adsorção nas duas colunas, por batelada, com substituição do leito adsorvente em cada ensaio.

Em cada batelada foram tratados aproximadamente 2 L de efluente bruto diluído de 1:5 de grúspula/água potável. Desta forma, foi possível observar o desempenho das colunas em uma condição de carga orgânica e sólidos maiores que nos ensaios anteriores, possibilitando a verificação da colmatação das colunas, uma vez que o efluente vinícola apresenta variações de concentrações conforme a etapa produtiva.

Através das experiências anteriores, foi possível verificar que as colunas de resíduos sólidos da construção civil possuem maior facilidade para a ocorrência de colmatação, devido a menor granulometria do material. Por este motivo, neste ensaio de colunas em série o efluente foi submetido à adsorção primeiramente na coluna de cerâmica (CE), que possuía partículas maiores e maior uniformidade. Assim, a remoção prévia de sólidos mais grosseiros na primeira coluna evitaria comprometimento do escoamento na coluna de RCCR.

Após o escoamento pela coluna de CE, o efluente foi coletado manualmente e inserido no reservatório de alimentação da coluna de adsorção de RCCR, conforme representação na Figura 19.

Na coluna de CE, o escoamento foi feito afogado e a vazão controlada na saída do efluente por uma válvula de drenagem. Na coluna de RCCR, o controle da vazão foi regularizado na alimentação, sendo a saída do efluente liberada.

A densidade de adsorvente aplicada (200 g.L^{-1} para 2 L de efluente) foi igual para as duas colunas, ou seja, foram utilizadas 100 g de adsorvente por litro de efluente tratado, conforme dados das colunas de adsorção apresentados na Tabela 10. Esta densidade foi selecionada com base nos ensaios em mesa agitadora e por Conceição *et al.*, (2013), que aplicaram uma densidade de 200 g.L^{-1} de CE em efluente sintético da indústria têxtil.

A taxa de aplicação foi de $4 \text{ m}^3.\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ para a coluna de CE e $5 \text{ m}^3.\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ para a coluna de RCCR.

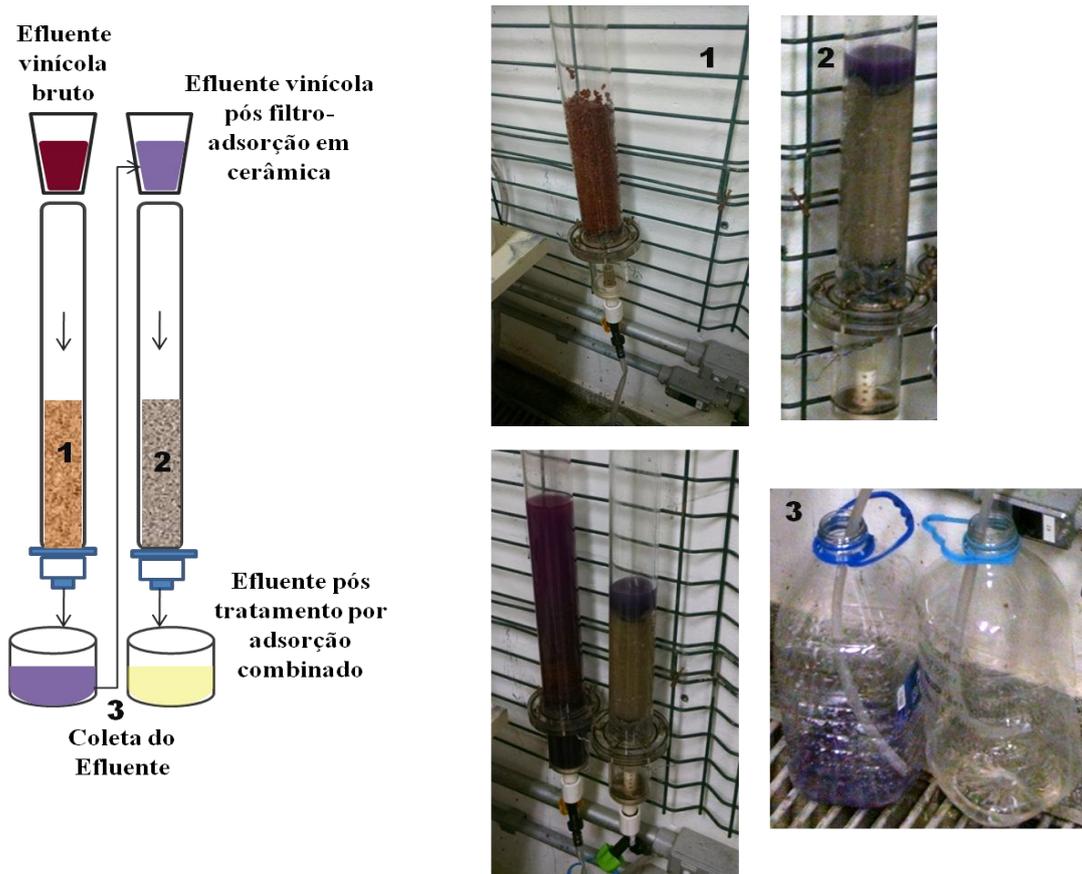


Figura 19 – Representação do ensaio de adsorção por colunas em série

Tabela 10 – Dados do ensaio de adsorção por colunas em série

Características	Coluna 1	Coluna 2
Tipo do tratamento	Batelada	Batelada
Modo do escoamento	Descendente afogado	Descendente não afogado
Material Adsorvente	CE	RCCR
Granulometria do adsorvente (μm)	2360 a 4750	150 a 4800
Vazão ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,11	0,13
Volume de efluente tratado (L)	2	2
Volume de Adsorvente (L)	0,4	0,4
Desnidade de adsorvente aplicado ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	200	200
Taxa de Aplicação ($\text{m}^3\cdot\text{m}^2\cdot\text{dia}^{-1}$)	4	5

Nos três ensaios, considerando o sistema completo, a batelada durou aproximadamente 5 horas e após a quarta hora do início do ensaio foram coletadas amostras para verificação do desempenho do sistema foram realizadas análises de DQO.

4.5 Ensaios com oxidação avançada tipo Fenton

O tratamento por adsorção, por si só, não é capaz de tratar o efluente vinícola em condições adequadas para descarte em corpos receptores ou em rede pública de coleta de esgoto. Deste modo, para complementar o processo de tratamento de adsorção, foi selecionada a aplicação de oxidação avançada tipo Fenton com objetivo de minimizar a carga orgânica do efluente, reduzir fenóis, sólidos e nutrientes.

A aplicação do Fenton foi testada em efluente previamente tratado pelas colunas de adsorção e no efluente bruto e desta maneira possibilitando a verificação da situação mais vantajosa.

4.5.1 Ensaios de Fenton em efluente pré-tratado

Os ensaios de oxidação avançada tipo Fenton para efluente previamente tratado por adsorção foram realizados em duplicata, variando a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o tempo de reação, a concentração do catalisador sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que variou em proporção ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em 1:3 a 1:18 conforme ensaios relatados por Bautista *et al.* (2008), a temperatura se manteve em 30 °C e o pH foi ajustado em todas as amostras para 3,0.

O pH teve que ser ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4 a 31% m.v⁻¹) de 12,28 para 3,0, condição ideal para que o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) não precipite e possa catalisar a reação de maneira mais eficaz (BIGDA, 1995), desta maneira a quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a 31% m.v⁻¹) necessária para juste do pH foi aproximadamente 5 mL para 50 mL de efluente.

Os ensaios foram conduzidos na mesa agitadora Shaker, marca Solab, modelo SL222, com agitação constante de 100 rpm, o tempo de reação foi de uma hora.

Foram preparados Enlermeyers de 150 mL com 50 mL de efluente já previamente tratado nas colunas de adsorção.

Posteriormente foram adicionados o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 a 35% m.v⁻¹) e o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

As concentrações de peróxido de hidrogênio variaram de 1,75 g.L⁻¹ a 7 g.L⁻¹, de acordo com Lucas (2010) que avaliou a aplicação de Fenton no efluente vinícola em concentrações que variaram de 2 g.L⁻¹ a 20 g.L⁻¹ com efluente com DQO de 8.000 mg.L⁻¹.

Desta forma, é mais comum a comparação pela razão de H_2O_2/DQO , denominada “z”, pois assim é possível estabelecer as concentrações de peróxido com relação a DQO presente no efluente bruto (SANTOS *et al.*, 2014; LUCAS 2009; HEREDIA *et al.*, 2005). Nos ensaios realizados a relação H_2O_2/DQO variou de 0,13 a 0,54, similar a aplicada por Santos *et al.* (2014) $z = 0,35$.

As concentrações de peróxido de hidrogênio, e sulfato ferroso estão apresentadas na Tabela 11. Ao todo foram preparadas 9 amostras em duplicata.

Tabela 11 - Procedimento experimental do teste de oxidação avançada Fenton em efluente previamente tratado por adsorção em colunas distintas mistas

Z ¹	H ₂ O ₂ (g)	H ₂ O ₂ .FeSO ₄ .7H ₂ O	Volume de efluente bruto (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
0,54	7	3:1	50	30	1
		9:1			
		18:1			
0,27	3,5	3:1	50		
		9:1			
		18:1			
0,13	1,75	3:1	50		
		9:1			
		18:1			

Notas:

¹ Z = (H_2O_2/DQO) sendo a DQO de 12.833 mg.L⁻¹ efluente previamente tratado por adsorção.

Após o tratamento com o Fenton o pH abaixou ainda mais, chegando a 1,81 e para possibilitar a precipitação do ferro, o pH foi elevado até uma condição neutra, por isso o pH foi ajustado com aproximadamente 3 mL de NaOH 0,404 M para cada amostra. Após a precipitação, o efluente superficial foi coletado para as análises de eficiência do tratamento.

4.5.2 Ensaios de Fenton em efluente bruto

Para aplicação do Fenton no efluente tratado por adsorção, foi necessário o consumo de reagentes (para ajuste do pH). Desta forma optou-se por testar a aplicação do Fenton

diretamente no efluente bruto (1:10), aproveitando suas características ácidas ideais para o Fenton. Os ensaios para adsorção foram realizados em duplicata, variando a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o tempo de reação.

A agitação da mesa foi mantida em 150 rpm, assim como a temperatura em 30 °C, o pH em 2,8. A proporção de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foram mantidas em 1:15, conforme já testado por Santos *et al.* (2014), Lucas (2009) e Heredia *et al.* (2005).

Foram preparados enlarmeyers de 250 mL com 200 mL de efluente bruto, produzido a partir da diluição da grúspula na proporção de 1:90. Devido à diluição da grúspula, o pH teve que ser ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 3,7 para 2,82 condição ideal para que o sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) não precipitasse e catalisasse a reação de maneira mais eficaz. O consumo de H_2SO_4 a 31% m.v⁻¹, variou de 0,52 a 0,65 mL para cada amostra, inferior ao utilizado no ensaio com o efluente previamente tratado pelas colunas de adsorção.

Posteriormente foram adicionados o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 35% m.v⁻¹) e o sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). As concentrações de peróxido de hidrogênio variaram de 2g/L a 16 g/L na proporção z (H_2O_2 /DQO) de 0,42 a 3,36. Similar ao aplicado por Lucas (2010) que utilizou valores de z (H_2O_2 /DQO) entre 0,25 e 2,5 para efluente vinícola. Heredia *et al.* (2005) definiram como ideal a proporção de z de 0,92 para efluente de destilaria de vinho. Ao todo foram preparadas 10 amostras em duplicata, com variação na concentração de peróxido. Assim foram testadas cinco concentrações conforme descrito na Tabela 12.

Tabela 12 – Procedimento experimental do teste de oxidação avançada Fenton em efluente bruto

Z (H_2O_2 /DQO) ¹	H_2O_2 (g/L)	H_2O_2 : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Volume de efluente bruto (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
3,36	16	15:1	200	30°C	4 horas
2,52	12	15:1	200		
1,68	8	15:1	200		
0,84	4	15:1	200		
0,42	2	15:1	200		

Notas:

¹Para DQO do efluente bruto de 4.762 mg.L⁻¹

Os ensaios, conduzidos na mesa agitadora Shaker, marca Solab, modelo SL222, tiveram 4 horas de duração total e as alíquotas foram retiradas dos enlarmeyers a cada hora.

4.6 Tratamento físico-químico final: aplicação da técnica de oxidação avançada tipo Fenton seguido de colunas de adsorção em série.

O sistema de tratamento físico-químico final consistiu em submeter o efluente bruto ao processo de oxidação avançada por Fenton em temperatura próxima à do ambiente e pH ácido, para posteriormente ser tratado nas colunas de adsorção compostas pelos adsorventes alternativos, conforme esquema apresentado na Figura 20.

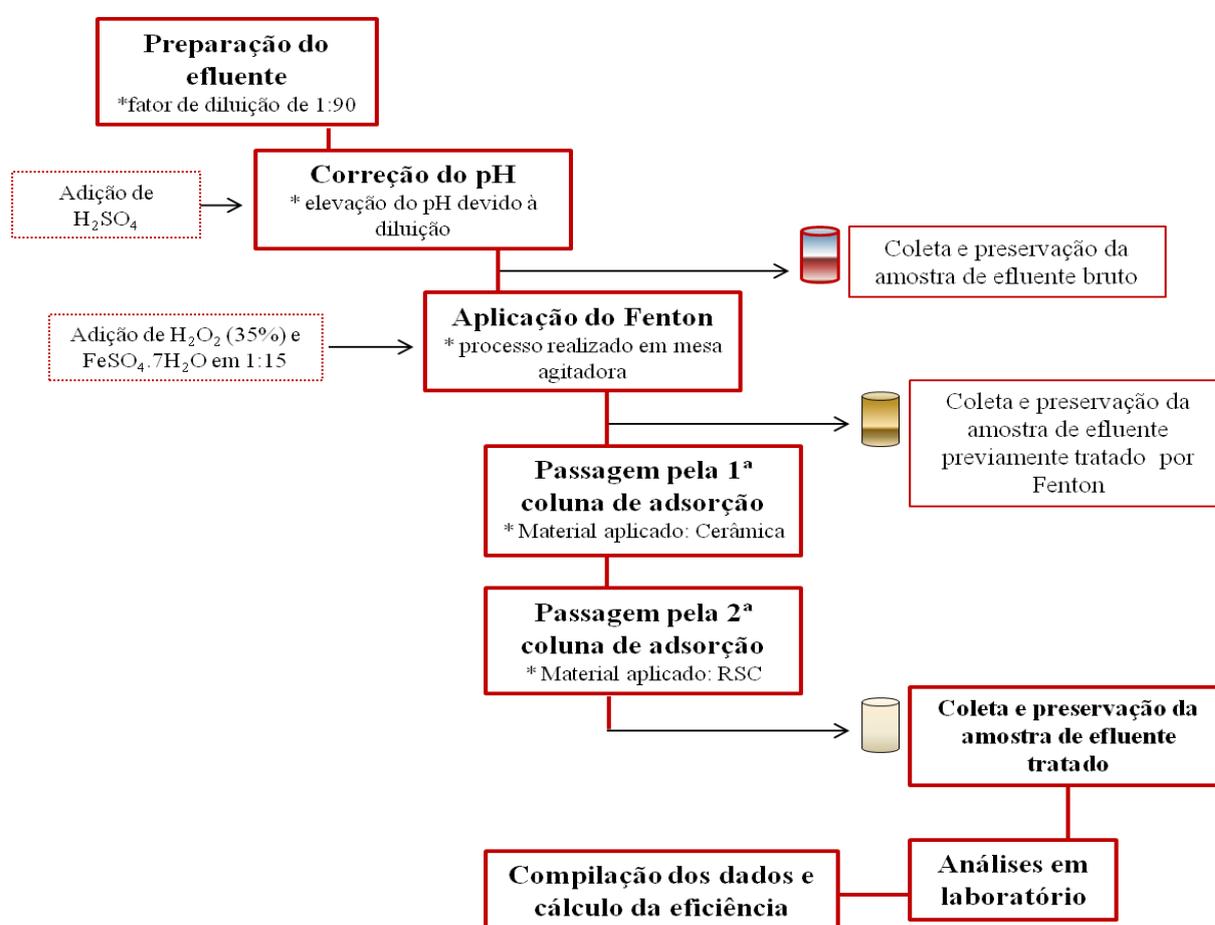


Figura 20 – Fluxograma do processo final de tratamento do efluente vinícola

Nesta etapa o efluente foi produzido à partir da diluição da grúspula em 1:90, proporção esta que foi selecionada devido ao fato das vinícolas de menor porte consumirem mais água por litro de vinho produzido. Isto se deve principalmente à ausência de técnicas mais avançadas e automatizadas para limpeza dos tanques, pisos e máquinas, fazendo com que a produção seja praticamente artesanal.

Através da diluição 1:90, o efluente bruto apresentou DQO de 4.762 mg.L^{-1} , dentro da faixa indicada por alguns autores que realizaram suas pesquisas em adegas similares à analisada nesta pesquisa.

A oxidação avançada Fenton foi selecionada como primeira etapa do tratamento por diversos motivos, um deles é para aproveitar as características ácidas do efluente vinícola, pH entre 3,5 e 3,7. Com isto o consumo de reagentes para correção do pH é reduzido consideravelmente. Em função da diluição com água potável, houve necessidade de um pequeno ajuste do pH. Entretanto, a dosagem de ácido sulfúrico foi bem inferior ao consumo necessário para ajustar o pH do efluente após ser tratado nas colunas de adsorção. Desta forma, o pH foi ajustado para 2,8, condição favorável para manter o sulfato ferroso dissolvido e servir como catalisador da reação de maneira mais eficaz.

Outra vantagem da aplicação desta combinação é a necessidade de elevação do pH após o Fenton e a filtração do efluente para remoção do ferro. Ambas as condições ocorreram simultaneamente no interior das colunas de adsorção.

O tratamento final durou em torno de 10 h, sendo 4 h para oxidação avançada Fenton acrescidas de 5 a 6 h para a adsorção nas colunas.

No tratamento com Fenton, os ensaios seguiram as mesmas condições do ensaio anterior com o efluente bruto, conforme procedimentos apresentados na Tabela 13.

Foram preparados 10 Enlermeyers de 250 mL com 200 mL de efluente bruto com pH ajustado. Posteriormente foram adicionados o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 35%) e o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Os reagentes foram inseridos após o efluente, sob leve agitação e aos poucos, sendo inicialmente o peróxido de hidrogênio e posteriormente o sulfato ferroso.

Tabela 13 – Procedimento experimental em ensaio final com Fenton em efluente bruto

Z ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$) ¹	H_2O_2 (g/L)	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Taxa de diluição da grúpula	pH do efluente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Agitação (rpm)
3,36	16	15:1	1:90	2,8	30	4	150

Notas:

¹Para uma DQO de efluente bruto de 4.762 mg.L^{-1} (diluição 1:90).

Após o tratamento com o Fenton, o efluente foi submetido a adsorção nas colunas de CE e RCCR, nas mesmas condições operacionais do ensaio anterior realizado em 3 bateladas, conforme a Tabela 14, com diferença na diluição do efluente que no ensaio anterior era de 1:5 e para o tratamento final optou-se pela diluição de 1:90.

Tabela 14– Procedimento experimental do teste de adsorção em efluente previamente tratado por Fenton

Características	Coluna 1	Coluna 2
Tipo do tratamento	Batelada	Batelada
Modo do escoamento	Descendente afogado	Descendente não afogado
Material Adsorvente	CE	RCCR
Granulometria do adsorvente (μm)	2360 a 4750	150 a 4800
Vazão ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,11	0,13
Volume de efluente tratado (L)	2	2
Volume de Adsorvente (L)	0,4	0,25
Desnidade de adsorvente aplicado ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	200	125
Taxa de Aplicação ($\text{m}^3\cdot\text{m}^2\cdot\text{dia}^{-1}$)	4	5

O volume de RCCR inserido na coluna foi reduzido com a intenção de evitar a elevação do pH do efluente tratado, pois como observado nos ensaios de adsorção preliminares, o pH do efluente após ser submetido a coluna de adsorção com RCCR resultou acima de 12. Outra situação que reforçou a decisão de diminuir o volume de RCCR nas colunas foi que nos ensaios em mesa agitadora, a eficiência de adsorção variou pouco quando utilizadas $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de RCCR em comparação a $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Portanto, as colunas foram preparadas com 250 mL de RCCR e 400 mL de CE, considerando o tratamento de 2 L de efluente. O processo de coleta e alimentação dos reservatórios foi realizado manualmente. Na coluna de CE, o escoamento foi afogado com controle da vazão de saída do efluente, através da válvula de drenagem. Na coluna de RCCR, o controle da vazão foi regularizado na entrada, conforme esquema apresentado na Figura 21.

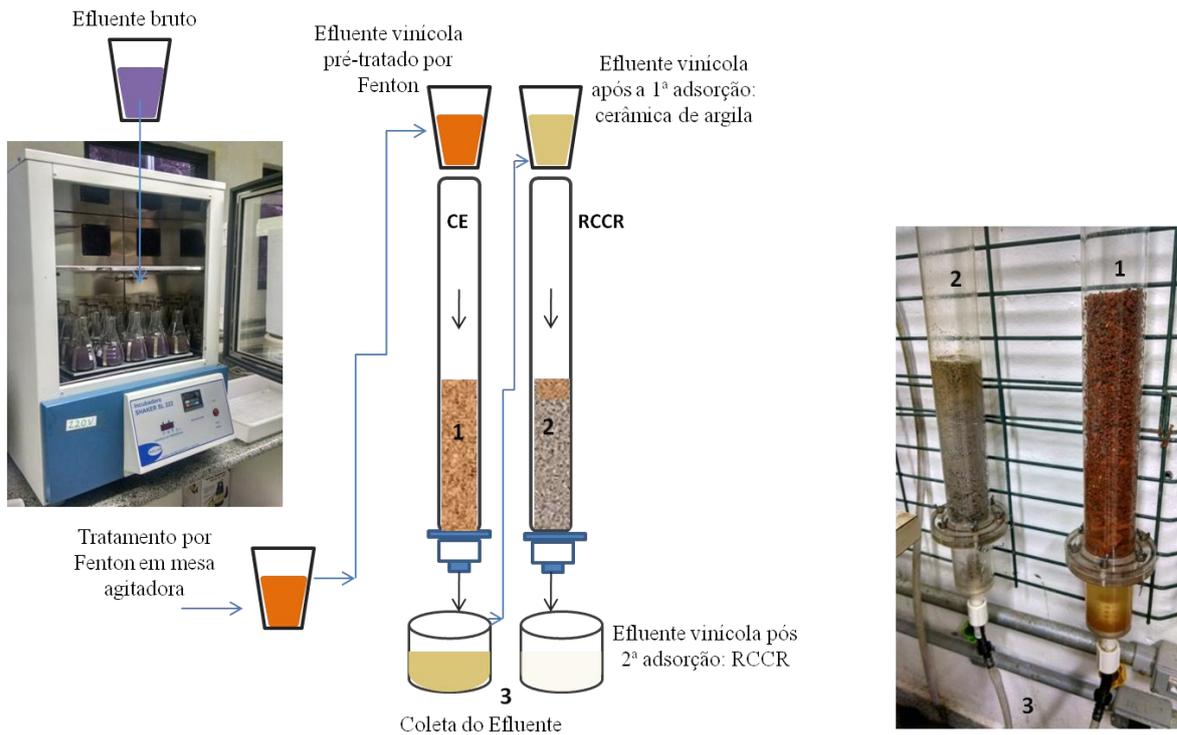


Figura 21 – Tratamento físico-químico final: Fenton e colunas de adsorção em série. Legenda: 1) coluna de CE 2) coluna de RCCR e 3) coleta do efluente tratado.

Após a experiência obtida com a realização dos ensaios de adsorção e oxidação avançada tipo Fenton, algumas condições operacionais que apresentaram melhores resultados e aplicabilidade foram consideradas para proposição do tratamento final. No processo Fenton, a oxidação no efluente e a redução no consumo de sulfato ferroso. Com relação ao processo de adsorção, a aplicação em temperatura ambiente, sem correção de pH e em volume de adsorvente reduzido.

Desta forma, procurou-se atingir eficiência no tratamento, aliado a facilidades operacionais para possibilitar a implantação do sistema em escala real.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Efluente

Os resultados de caracterização do efluente estão apresentados conforme o fator de diluição da grúpula aplicada.

Na Tabela 15 é possível observar um resumo dos resultados da caracterização do principal constituinte do efluente vinícola, a grúpula, em comparação com o efluente produzido a partir desta, em fator de diluição de 1:90.

Tabela 15 - Comparativo entre o efluente produzido e a grúpula coletada

Parâmetros	Unidade	Grúpula bruta	Efluente Produzido (1:90)
pH	-	3,5 (0,1)	3,7 (0,1)
Temperatura	(°C)	25,5 (0,1)	23,55 (0,2)
Turbidez	NTU	...	1163,33 (56)
DQO	(mg.L ⁻¹)	135.113 (8491)	4.762 (88)
Fenol total	(mg.C ₆ H ₅ OH.L ⁻¹)	...	62 (0,4)
Nitrogênio amoniacal	(mg.L ⁻¹ NH ₃ -N)	--	22 (5)
Fósforo	(mg.L ⁻¹ P)	--	22 (3)
ST	(mg.L ⁻¹)	154 (0,5)	41 (6)
STF	(mg.L ⁻¹)	15 (0,5)	4 (3)
STV	(mg.L ⁻¹)	139 (1)	39 (0,5)
SST	(mg.L ⁻¹)	119 (15)	1,5 (0,05)
SSV	(mg.L ⁻¹)	66 (2)	1 (0,07)
SSF	(mg.L ⁻¹)	52 (13)	0,5 (0,1)
SDT	(mg.L ⁻¹)	35 (15)	40 (6)
SDF	(mg/L ⁻¹)	38 (14)	4 (2)
SDV	(mg/L ⁻¹)	73 (1)	38 (0,4)

Legenda: ST - Sólidos Totais, STF - Sólidos Totais Fixos, STV - Sólidos Totais Voláteis, SST - Sólidos Suspensos Totais, SSV - Sólidos Suspensos Voláteis, SSF - Sólidos Suspensos Fixos, SDT - Sólidos Dissolvidos Totais, SDF - Sólidos Dissolvidos Fixos, SDV - Sólidos Dissolvidos Voláteis.

O pH apresentou características ácidas com valores de 3,7, similar ao observado por Moreira (2015) de 3,7, em efluente da lavagem do tanque de produção de vinho tinto em uma companhia localizada no Nordeste de Portugal e por Pirra (2005) 3,5 a 5 que caracterizou os efluentes de vinícolas da região Douro em Portugal.

Os vinhos contêm mistura complexa de ácidos orgânicos, sendo os mais importantes o tartárico, málico, succínico, acético, cítrico e láctico. Os ácidos tartárico, málico e cítrico são provenientes da própria uva e seus teores se modificam durante a maturação e os processos de fermentação. Os ácidos láctico, succínico e acético são originários do metabolismo de bactérias e leveduras (BENASSI, 1997).

O pH é influenciado pela quantidade de ácidos orgânicos presentes que conferem acidez ao vinho e conseqüentemente ao efluente.

A temperatura se manteve ambiente 25,5 °C para a grúspula e 23,55°C para o efluente.

A turbidez somente foi possível analisar a do efluente, de 1163 NTU. Devido a grande quantidade de sólidos presente na grúspula, não foi possível realizar a leitura.

Para análises de DQO foram testados os fatores de diluição 1:5, 1:10 e 1:90 conforme Tabela 16.

Tabela 16 – DQO dos efluentes vinícolas em diluições distintas

Parâmetros	Unidade	Efluente Produzido (1:5 - Grúspula)	Efluente Produzido (1:10 - Grúspula)	Efluente Produzido (1:90 - Grúspula)
DQO	(mg.L ⁻¹)	61.417 ± 16147	10.773 ± 142,84	4.763 ± 88,39

Para diluição de 1:90 a DQO apresentou valor médio de 4.763 mg.L⁻¹, relativamente próximo aos valores obtidos por Sheridan *et al.* (2011) em efluente de uma pequena vinícola de produção familiar localizada em Stellenbosch no Sul da África de 3.800 mg.L⁻¹, por Brito *et al.* (2007) de 1.200 a 10.266 mg.L⁻¹ em efluente da adega Ponte da Barca, referência de produção na região Ponte da Barca em Portugal e Serrano (2011) de 500 a 45.000 mg.L⁻¹ em efluente de uma pequena vinícola de atração turística da região da Galiza na Espanha.

Para o fator de diluição de 1:10, os resultados de DQO apresentaram valores médios de 10.773 mg.L⁻¹ similar aos observados por Moreira *et al.* (2015) de 12.000 mg.L⁻¹ e Colin *et*

al. (2004) de 7.000 mg.L⁻¹ a 22.000 mg.L⁻¹. Já para o fator de diluição de 1:5, a DQO foi de 61.417 mg.L⁻¹, dentro do intervalo definido por Pirra (2005) de 5.800 a 92.000 mg.L⁻¹ e próximo ao alcançado por Iglesias (2015) de 52.800 mg.L⁻¹ através da diluição do vinho tinto em 1:4.

Portanto, foi possível verificar que a concentração de matéria orgânica em termos de DQO, varia de acordo com a diluição do efluente, e esta diluição está relacionada às condições operacionais de cada vinícola. Essa situação justifica a diversidade de valores apresentados na literatura.

Na Tabela 13 estão apresentadas as caracterizações da grúspula e do efluente produzido a partir da diluição 1:90, utilizado no ensaio final, os resultados da caracterização são comparados e discutidos a seguir.

Com relação aos compostos fenólicos, um dos principais constituintes do vinho (ARCHELA, 2013), o efluente apresentou concentração de 62,0 mg.C₆H₅OH.L⁻¹, valor inferior ao determinado por Lucas (2009), de 680 mg.C₆H₅OH.L⁻¹ e Bustamante *et al.* (2005) de 140 mg.C₆H₅OH.L⁻¹ que analisou as características dos efluentes de diversas adegas na Espanha. Entretanto superior ao notado por Moreira *et al.* (2015) de 41,0 mg.C₆H₅OH.L⁻¹ e Sheridan *et al.* (2011), de 17,72 a 37,08 mg.C₆H₅OH.L⁻¹. A concentração de polifenóis está relacionada à concentração de grúspula e de produtos de limpeza presentes no efluente, variando conforme as condições operacionais de cada adega (PIRRA, 2005).

Dentre as frutas, a uva é uma das maiores fontes de compostos fenólicos. Os compostos fenólicos estão envolvidos na defesa contra organismos patogênicos ou raios ultravioletas. Também são verificados em alimentos processados a partir da fruta, como o vinho (ANGELO; JORGE, 2007). Estes compostos influenciam nas principais características dos vinhos como sabor, aparência, fragrância, adstringência e nas propriedades antimicrobianas (ARCHELA; ANTONIA, 2013).

Assim como a DQO, a concentração de Nitrogênio amoniacal total no efluente diluído (1:90) de 22,5 (mg.L⁻¹ NH₃-N), está dentro do intervalo obtido por Brito *et al.* (2007) de 12 a 93 mg.L⁻¹.

De acordo com Rochard e Viaud (2000), os efluentes vinícolas são carentes em nutrientes como o nitrogênio e o fósforo, podendo variar sua concentração de acordo com os fertilizantes utilizados no solo para a produção da uva (BRUNETTO *et al.*, 2008).

A concentração de fósforo no efluente foi de 22,5 mg.L⁻¹, similar ao encontrado por Lucas (2009) de 28 mg.L⁻¹ em efluente da produção vinícola da Adega Cooperativa de Vila

Real localizado na Região Douro nordeste de Portugal, e superior ao encontrado por Moreira (2015), de $8,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Kyzas (2014) obteve concentração de fósforo no efluente vinícola variando de 1 a 20 mg.L^{-1} , este autor caracterizou efluentes vinícolas de diversas adegas de várias localidades como Austrália, Brasil, Chile, China, Índia, África do Sul, e EUA.

A concentração de SST no efluente foi de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, valor inferior ao valor encontrado por Lucas (2009) que apresentou valores de 8900 mg.L^{-1} , entretanto Lucas (2009) também apresentou uma DQO mais elevada (20.000 mg.L^{-1}), desta fração 1 mg.L^{-1} é de SSV que constitui a fração orgânica dos sólidos, eliminada através da combustão (oxidação) como gás carbônico e água, já a fração inorgânica ou mineral corresponde $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ do SST do efluente (METCALF,1991).

A concentração de SST diminuiu consideravelmente após a diluição da grúspula na taxa de 1:90. Os sólidos em suspensão representam os materiais particulados maiores que $1,2\mu\text{m}$ de diâmetro (SPERLING, 1996), isto ocorreu por causa da diluição com água potável. Entretanto, a concentração de SDT no efluente aumentou para $39,68 \text{ mg.L}^{-1}$, maior que o da grúspula de $34,93 \text{ mgSDT.L}^{-1}$.

A concentração de SSV no efluente foi de $1,03 \text{ mg.L}^{-1}$, inferior ao encontrado por Lucas (2009) que apresentou valores de 6.200 mg.L^{-1} . Estes sólidos representam, principalmente, a fração orgânica dos sólidos, eliminada através da combustão (oxidação) como gás carbônico e água (SPERLING, 1996).

A concentração ST no efluente foi de 41 mg.L^{-1} , STV 39 mg.L^{-1} e STF de 4 mg.L^{-1} o que indica que para partículas maiores que $1,2\mu\text{m}$ de diâmetro a fração de compostos orgânicos é mais expressiva.

Relações elevadas de SF/SV, SSF/SSV e SDF/SDV indicam a predominância de material inerte no efluente, condição não verificada na caracterização do efluente vinícola, pois as relações variam de 0,1 a 2.

5.2 Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização dos adsorventes embora não seja a investigação principal da pesquisa, serviu como importante subsídio à discussão dos resultados dos ensaios de adsorção. A comparação do CA com os RCCR e com os CE auxiliou na discussão do comportamento destes materiais como adsorventes.

As caracterizações da CE e dos RCCR foram realizadas no Laboratório de Solos da UTFPR, os resultados da caracterização do CA foram obtidos por Baettker (2015), e estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 17 – Média e desvio padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização dos resíduos sólidos da construção civil e da cerâmica.

Parâmetro	RCCR	CE	CA ¹
pH	11,11 ± 0,79	7,52 ± 0,62	6,7 ± 0,08
Massa Específica Aparente (g.cm ⁻³)	1,32 ± 0,02	0,87 ± 0,01	0,63 ± 0,01
Massa Específica Relativa (g.cm ⁻³)	2,42 ± 0,18	2,65 ± 0,21	1,27 ± 0,01
Teor de Umidade (%)	8,3 ± 0,01	3,6 ± 0,02	49 ± 0,01
Material Volátil (%)	7,86 ± 0,07	3,4 ± 0,08	51 ± 0,03
Teor de cinzas (%)	0,79 ± 0,26	1,53 ± 0,13	5,89 ± 0,27

Fonte: ¹adaptado de Baettker, 2015.

Quanto ao pH, os RCCR apresentaram pH 11,11, o que o caracteriza por ser básico. A CE apresentou pH 7,52 levemente básico, em comparação com o CA, este material apresenta característica levemente ácida com pH 6,7.

De acordo com Baettker (2015), os valores do pH do carvão ativado granular foram similares aos verificados por Garg *et al.* (2004) que obtiveram pH na faixa de 6,5 a 7,5 com carvão vegetal de casca de coco. Em cerâmicas de argila porosas Dabare e Svinka (2014) verificaram variação de 6,2 a 10,2.

De acordo com Valix *et al.* (2004), as propriedades mais básicas tornam estes adsorventes altamente adequados na adsorção de efluentes em fase líquida.

Os RCCR são classificados na NBR 10004:2004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) como inertes. Embora se submetidos à análise, provavelmente

seriam classificados como não inertes, especialmente devido ao seu pH elevado, que nesta pesquisa apresentou valores de 11,11.

A massa específica aparente da cerâmica de argila e do carvão ativado foram inferiores aos valores encontrados nos resíduos sólidos da construção civil. O carvão ativado foi o material que apresentou menor densidade aparente de $0,63 \text{ g.cm}^{-3}$ (BAETTKER, 2015).

Na cerâmica de argila obteve-se o valor de $0,87 \text{ g.cm}^{-3}$ Alcântara *et al.* (2008) verificaram valores de densidade variando de 1,8 a $3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ para diferentes cerâmicas de argila, valores superiores ao verificado neste trabalho.

De acordo com Ulsen (2006) os resíduos sólidos da construção civil possuem massa específica aparente que varia de 1,79 a $2,05 \text{ g.cm}^{-3}$ e massa específica relativa que varia de 2,62 a $2,72 \text{ g.cm}^{-3}$ e específica que os produtos compreendidos entre as faixas de menor massa específica são os mais porosos. Os valores médios apresentados na Tabela 17 estão um pouco abaixo desta faixa, a massa específica aparente de $1,32 \text{ g.cm}^{-3}$ e a densidade relativa de $2,42 \text{ g.cm}^{-3}$.

Conforme descrito na norma NBR 12076:1991 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS), massa específica aparente é a relação entre a massa do material no recipiente e o volume deste recipiente, considerando, portanto, os vazios entre os grãos. Sendo assim, valor da massa específica aparente do material pode auxiliar na determinação da quantidade de material necessária para preenchimento das colunas de adsorção.

Ulsen (2006) relacionou as propriedades de massa específica aparente, massa específica real e absorção de água e concluiu que os produtos de menor densidade apresentam maiores quantidades de aglomerantes (pasta de cimento endurecido e cal) e estão, da mesma forma, relacionados à porosidade.

Os valores de teor de umidade para CE e RCCR foram de 3,6% e 8,3% respectivamente. Em comparação com o CA o teor de umidade é de 49%. Estes valores variam conforme o acondicionamento do material e o clima local (GARG *et al.*, 2004). Loureiro (2012) verificou 14,5% na amostra de carvão vegetal granular de casca de coco. Santos *et al.* (2002), observaram teor de umidade 4,4 a 8,5% em CE. Em RCCR Leite (2001) notou valores de 6%.

Os parâmetros físicos que afetam diretamente o teor de material volátil são área superficial específica e distribuição de porosidade. Elevados valores de teor de material volátil geralmente significam valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996). Foi

possível observar que no CA há maiores proporções de material volátil que nos outros adsorventes, sendo de 51%, comparando a 7,86% nos RCCR e na CE 3,4%.

Os valores obtidos para o teor de cinzas foram de $5,89 \pm 0,27\%$, $1,53 \pm 1,69\%$ e $0,79\%$ para carvão ativado, cerâmica de argila e resíduos sólidos da construção civil respectivamente. De acordo com Brandão (2006) nessa análise há uma indicação do teor de matéria orgânica, pois por meio do aquecimento, as substâncias voláteis que se decompõem pelo calor são eliminadas e a matéria orgânica transformada em CO_2 , H_2O , dentre outros compostos. Esta análise fornece apenas uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais.

Loureiro (2012) obteve 11,03% de teor de cinzas em amostras de carvão ativado, o que indica maior teor de matéria orgânica presente na amostra do que no carvão ativado utilizado neste trabalho. Valix *et al.* (2004) verificaram valores de teor de cinzas variando de 10,4 a 61,1% para carvão vegetal com diferentes tipos de ativação.

De acordo com Jaguaribe *et al.* (2005), o valor admissível para comercialização de carvões ativados comerciais deve ser de até 15% do teor de cinzas.

A análise granulométrica é um dos métodos utilizados para se efetuar a medida do tamanho de partículas simples ou sistemas de partículas, uma vez que quanto menores forem, maior será a sua área superficial, facilitando a adsorção, além disso, o tamanho da partícula pode interferir na velocidade de escoamento e na colmatação do leito.

Os resultados obtidos na análise granulométrica do carvão ativado estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados das análises de granulometria do CA

Granulometria (diâmetro da partícula - μm) (% em massa)	CA¹
>500	96,84
300-150	3,04
<150	0,12

Fonte: ¹Adaptado de Baettker, 2015.

Analisando os valores da Tabela 18 observa-se que 96,84% da massa ficou retida nas peneiras com malhas de dimensões maiores de 500 μm . Segundo Baettker (2015) o carvão

ativado possui distribuição granulométrica densa, isto é, partículas com mesma granulometria, isto é, possui aberturas próximas a 0,8 mm.

Diferentemente da Cerâmica, que conforme mencionado no item 4.2, a cerâmica foi preparada homogeneamente para granulometria variar em diâmetros de 2360 μm a 4750 μm , para se adequar às dimensões da coluna de adsorção. Por isso, este material não apresenta uma curva granulométrica.

Com relação à análise granulométrica dos RCCR os tamanhos das partículas variam entre 4800 a 150 μm conforme Figura 22. Segundo a Tabela 19 os resultados dos testes indicaram que a maior parte 24,29% possuem diâmetro de 1200 μm , entretanto 21,94 de 2400 e 18,78% de 600 μm . Segundo ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 6502 (1995) este material se classifica como areia (entre 2000 e 600 μm).

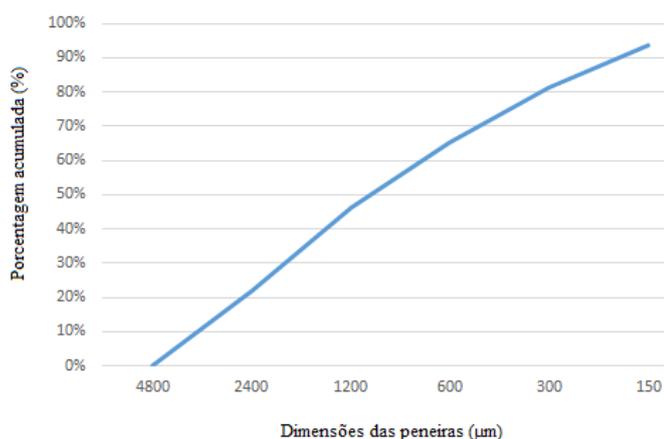


Figura 22 – Análise Granulométrica do RCCR

Tabela 19 – Resultados das análises de granulometria dos RCCR

Granulometria (diâmetro da partícula - μm) (% em massa)	RCCR
4800	0
2400	21,94
1200	24,29
600	18,78
300	16,47
150	12,39
Fundo	6,13

Na ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR NM 248 (2003) são apresentados métodos para cálculo do módulo de finura (MF) que corresponde a soma das porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100. Este módulo é comumente utilizado para avaliar de forma quantitativa a finura dos grãos, pois varia com a curva granulométrica.

O módulo de finura é um número proporcional à área compreendida sobre a curva granulométrica e costuma ser um parâmetro para classificação de agregados e depende, portanto, dos diâmetros dos grãos e suas distribuições.

Segundo Baettcker (2015) o módulo de finura para o carvão ativado é de 2,98 (denso e fechado), valores próximos foram obtidos para os RCCR, os quais apresentaram módulo de finura 3,09.

Em geral, quanto menor for o módulo de finura, maior será o número de grãos por unidade de volume e conseqüentemente, maior será a área superficial destes grãos.

As dimensões das partículas de adsorvente influenciam consideravelmente a eficiência da adsorção, que será tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula, como esperado, pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o corante, favorecendo o processo de adsorção.

Immich (2006) concluiu em seus experimentos de adsorção que quanto menor a granulometria do adsorvente maior será a remoção do corante na amostra testada, as partículas testadas de menor diâmetro (420 a 210 μm) apresentaram melhores resultados.

Portanto, quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o corante e maior será a eficiência no processo de adsorção, entretanto a seleção deve ser criteriosa, já que partículas de menor tamanho podem favorecer a colmatação do leito.

5.3 Ensaio de Adsorção

5.3.1 Ensaio preliminar com RCCR

Visualmente foi perceptível a remoção de cor do efluente, condição esta que foi comprovada posteriormente através das determinações de absorvâncias. De fato, na primeira hora de adsorção atingiu-se 95% de eficiência de remoção de cor, entretanto após a segunda hora a eficiência foi de 86% e na terceira hora 65%.

Um dos motivos prováveis para a diminuição da eficiência na remoção de cor é a presença de caminhos preferenciais no filtro e a devolução do adsorvido para o meio Figura 23.



Figura 23 – Formação de caminhos preferenciais na coluna de adsorção com RCCR

Com os resultados obtidos nesta análise preliminar foi possível verificar que os RCCR podem ser uma alternativa como adsorvente para tratamento do Efluente Vinícola. A partir disso, novos ensaios foram planejados, para adequação do escoamento, taxas de aplicação e quantidade adequada de material adsorvente. Assim como para o CA e a CE.

5.3.2 Adsorção descendente em colunas afogadas

Nesta variação avaliada ocorreu a colmatação do recheio, em ambas as colunas (CA e RCCR) conforme Figura 24, não sendo possível verificar a eficiência do tratamento, e impossibilitando a coleta de amostras do efluente tratado para as análises. Aproximadamente 12 h após o início da colmatação foi possível esgotar o volume acumulado no interior das colunas,

Quando se opta pela adsorção em colunas, dependendo dos materiais utilizados (tipo e tamanho) e das condições operacionais estabelecidas, haverá também a filtração, uma vez que o material suspenso ficará retido nos interstícios do meio filtrante. O processo de colmatação consiste na redução da área transversal dos espaços vazios de um determinado meio poroso, e se caracteriza pelo fechamento dos poros do filtro. É um processo que ocorre ao longo do tempo, comprometendo a eficiência do sistema drenante. O fenômeno de colmatação afeta diretamente a capacidade drenante do meio poroso por onde o fluxo se dá, reduzindo-a a medida que os espaços disponíveis diminuem (METCALF & EDDY, 1991; REMÍGIO, 2006).



Figura 24 – Colmatação das colunas de adsorção em escoamento afogado.

Por isso, o escoamento em coluna afogada não foi interessante para os meios adsorventes testados, o carvão ativado e os resíduos da construção civil. Levando a concluir que o fenômeno ocorreu pela incompatibilidade entre as características do efluente (o efluente vinícola apresenta sólidos mais grosseiros em sua constituição) e as dimensões das partículas adsorventes. Para possibilitar o escoamento afogado, possivelmente o material adsorvente deveria apresentar uma granulometria de maiores proporções. Outra possibilidade seria a de executar um pré-tratamento no efluente, para remoção de sólidos suspensos e de maiores dimensões, para posteriormente submetê-lo às colunas de adsorção.

5.3.3 Adsorção descendente em colunas não afogadas

Conforme a Figura 26, na qual estão apresentadas as amostras do efluente bruto, do efluente tratado por adsorção com RCCR e CA, visualmente foi possível constatar que a adsorção em colunas alterou as características do efluente. Também foi constatada no efluente tratado (com CA) redução significativa de odor, em comparação ao efluente bruto.

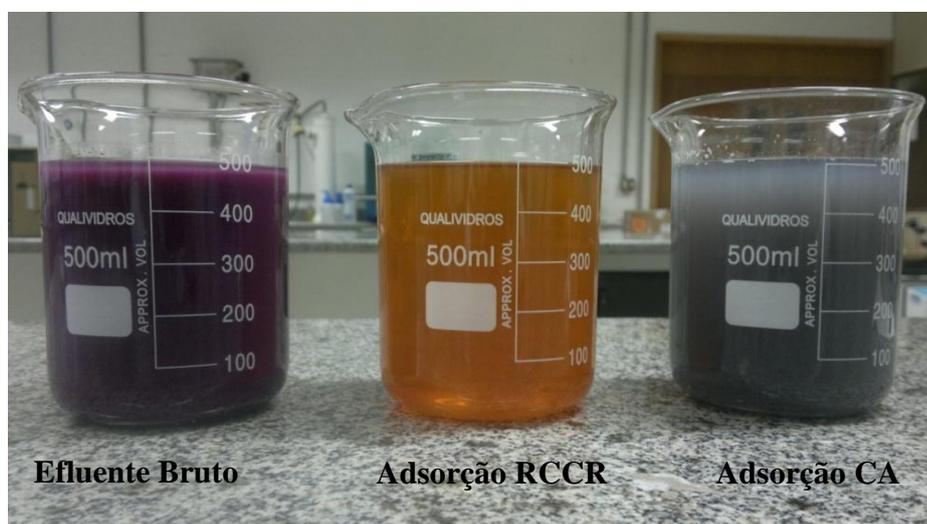


Figura 25 - Demonstração visual do efluente após adsorção em colunas com RCCR e CA

Com relação a remoção de cor o tratamento com CA apresentou uma remoção de 43% e os RCCR de 28%.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados dos parâmetros analisados referentes ao efluente bruto, tratado com CA e tratado com os RCCR, e na Tabela 18 têm-se as eficiências de remoção obtidas em termos de DQO, turbidez e sólidos.

Tabela 20 – Resultados das análises do efluente bruto e tratado por adsorção com carvão ativado (CA) e resíduos sólidos da construção civil (RCCR)

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	CA	RCCR
pH		3,44 (0)	7,35 (0,21)	12,28 (0)
Turbidez	UNT	14050 (0)	230 (0)	35,1 (0)
Temperatura	°C	21,55 (0,07)	21,5 (0)	21,45 (0,07)
DQO	mg.L ⁻¹	10.773 (143)	3709 ± (128)	7745 ± (118)
Sólidos Totais	mgST.L ⁻¹	19 (1)	4 (0,2)	7 (0,1)
Sólidos Totais Fixos	mgSTF.L ⁻¹	3 (0,2)	2 (0,3)	3 (0)
Sólidos Totais Voláteis	mgSTV.L ⁻¹	16 (1)	2 (0,1)	4 (0,2)
Sólidos Suspensos	mgSS.L ⁻¹	15 (1)	0,3 (0)	0,07 (0)
Sólidos Dissolvidos	mgSD.L ⁻¹	4 (0)	3 (0,1)	7 (0,1)

Tabela 21 – Comparativo entre as eficiências alcançadas na adsorção com CA e RCCR

Parâmetro	CA (%)	RCCR (%)
Turbidez (NTU)	98%	99,9%
DQO (mg.L ⁻¹)	66%	28 %
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	80%	65 %
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	52%	16 %
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	86%	76%
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	93%	99,9 %
Sólidos Dissolvidos (mg.L ⁻¹)	21%	48%

A remoção de turbidez foi de 98,36% na coluna preenchida com CA e de 99,9% na coluna preenchida com RCCR.

Já no que diz respeito à remoção de DQO, a coluna de CA apresentou uma eficiência na remoção de DQO de 66%, maior que a coluna de RCCR que teve eficiência de 28,11%.

A coluna de CA removeu 42,89% de cor, eficiência inferior à alcançada pela coluna de RCCR que removeu 57,96% de cor.

Quanto aos sólidos totais a coluna de CA removeu 80% e a coluna de RCCR 65%. Para os sólidos totais fixos esta diferença foi mais evidente, uma vez que a coluna de CA

apresentou eficiência de remoção de 52%. Comparada a 16,47% na coluna com RCCR. Com relação aos sólidos totais voláteis, ambas as colunas apresentaram eficiências mais elevadas 86% e 76% para CA e RCCR, respectivamente.

A maior eficiência obtida foi na remoção de sólidos suspensos, pois no tratamento com a coluna de CA foi removido 93% e na de RCCR a eficiência foi ainda maior, chegando a 99,9%. Para sólidos dissolvidos a coluna de CA apresentou eficiência de remoção de 21%, inferior à coluna de RCCR que obteve 48%.

Através dos resultados constata-se que na coluna com CA houve razoável remoção de cor, mas efetiva remoção de sólidos suspensos e turbidez. Além disso, ocorreu aumento do pH de 3,44 para o valor de 7,35, levemente básico, e condição mais favorável aos tratamentos subsequentes mais usuais, tais como os processos biológicos, por exemplo.

Entretanto, observa-se que na coluna com RCCR ocorreram remoções superiores à de CA no que diz respeito à turbidez, cor, sólidos suspensos e dissolvidos. Após passagem pela coluna com RCCR houve aumento do pH do efluente, de 3,44 para 12,28, sobretudo em função das características deste material que, conforme a caracterização, possuem o pH de 11,11, provavelmente devido a presença de cal e outros componentes do cimento que elevam o pH, transferindo esta característica para o efluente tratado.

No escoamento descendente não afogado foram obtidas melhores condições operacionais. A vazão de alimentação foi reduzida, para $0,016 \text{ mL.s}^{-1}$ e, deste modo, foi minimizada a ocorrência de caminhos preferenciais, não ocorrendo também colmatação do recheio.

Os ensaios de adsorção apresentaram importantes resultados, principalmente na aplicação de RCCR como material adsorvente, demonstrando, para alguns parâmetros, eficiência superior a alcançada na coluna com CA.

5.3.4 Desempenho dos adsorventes em ensaio em mesa agitadora

A partir dos resultados de adsorção obtidos, pois foi possível comparar o desempenho dos RCCR e CE, com o desempenho do adsorvente convencional, o CA, nas mesmas condições operacionais.

Os resultados, em termos de remoção de DQO, para diferentes temperaturas, densidades, pH e tempo de agitação, estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 e nas Tabelas 22, 23 e 24.

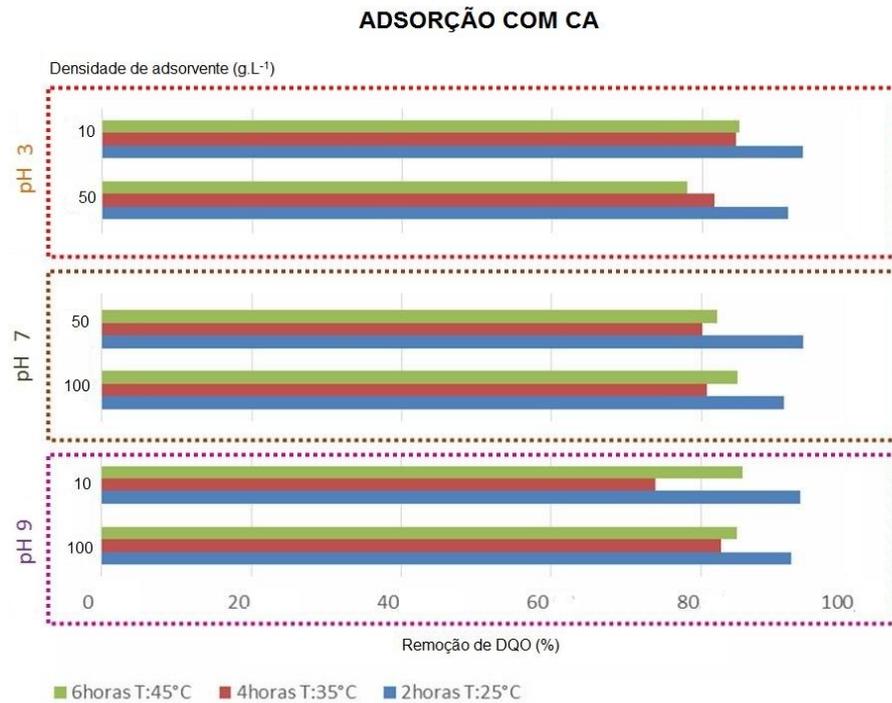


Figura 26 – Eficiência na remoção de DQO utilizando carvão ativado em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹. Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.

Tabela 22 – Resultados de remoção de DQO utilizando carvão ativado em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção DQO (%)
Carvão ativado	3	10	25	2	92,03
			35	4	82,76
			45	6	84,79
	3	50	25	2	93,27
			35	4	73,95
			45	6	85,51
	7	50	25	2	91,09
			35	4	80,82
			45	6	84,79
	7	100	25	2	93,59
			35	4	80,18
			45	6	82,04
	9	10	25	2	91,51
			35	4	81,71
			45	6	77,99
	9	100	25	2	93,40
			35	4	84,54
			45	6	84,95

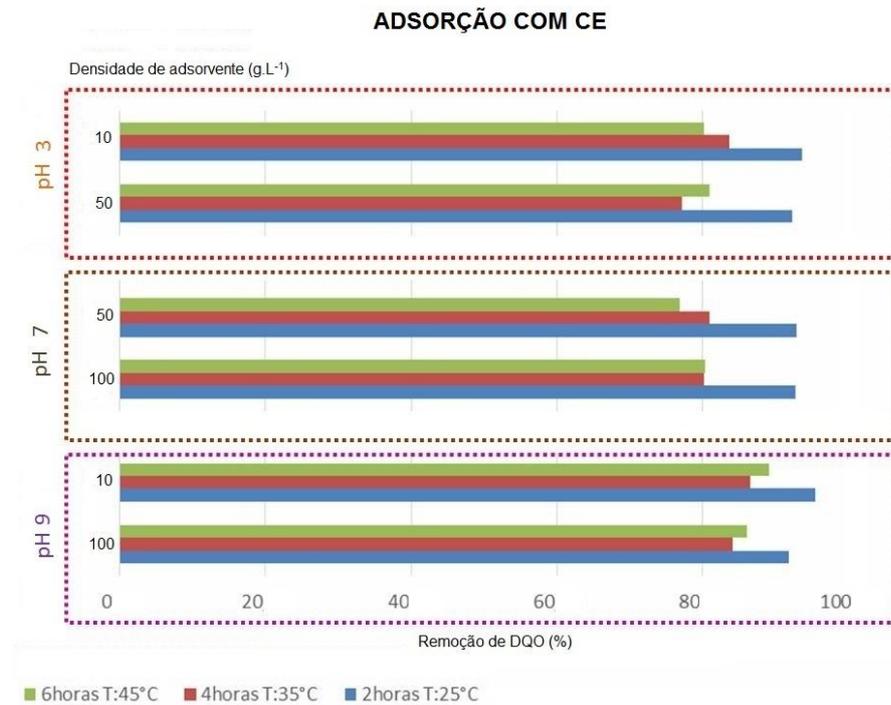
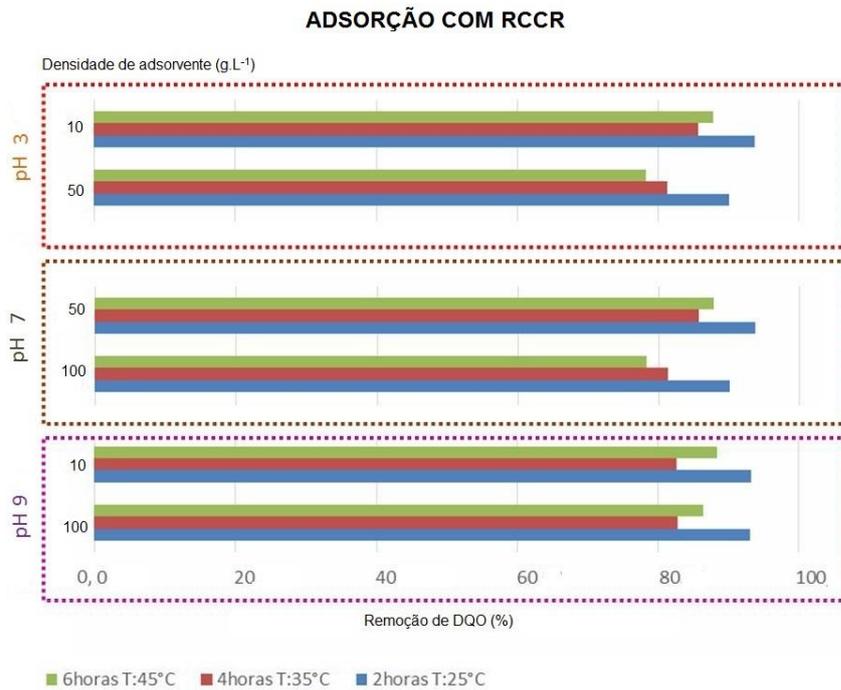


Figura 27 - Eficiência na remoção de DQO utilizando cerâmica em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹. Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.

Tabela 23 – Resultados de remoção de DQO utilizando cerâmica em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção DQO (%)
Cerâmica	3	10	25	2	92
			35	4	84
			45	6	86
	3	50	25	2	95
			35	4	87
			45	6	89
	7	50	25	2	93
			35	4	80
			45	6	80
	7	100	25	2	93
			35	4	81
			45	6	77
	9	10	25	2	92
			35	4	77
			45	6	81
9	100	25	2	94	
		35	4	84	
		45	6	80	



**Figura 28 - Eficiência na remoção de DQO utilizando resíduos sólidos da construção civil em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹.
Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.**

Tabela 24 – Resultados de remoção de DQO com resíduos da construção civil reciclados em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção DQO (%)
Resíduos da construção civil reciclados	3	10	25	2	93
			35	4	83
			45	6	86
	3	50	25	2	93
			35	4	83
			45	6	88
	7	50	25	2	93
			35	4	81
			45	6	85
	7	100	25	2	93
			35	4	85
			45	6	86
	9	10	25	2	90
			35	4	81
			45	6	78
	9	100	25	2	94
			35	4	86
			45	6	88

Com relação ao CA as melhores eficiências obtidas ocorreram na segunda hora de adsorção em temperatura de 25°C, nestas condições em pH 3 a eficiência de remoção de DQO foi de 93% com 50 g.L⁻¹ de CA e 92% com 10 g.L⁻¹ de CA. Em pH 7 os melhores resultados foram de 94% com 100 g.L⁻¹ de CA e 91% com 50 g.L⁻¹ de CA. Em pH 9 atingiu 93% com 100 g.L⁻¹ de CA e 92% com 10 g.L⁻¹ de CA.

Na quarta hora de adsorção em temperatura de 35°C, as eficiências foram reduzidas, sendo os maiores resultados obtidos em pH 9 com 100 g.L⁻¹ de CA de 85% e 82% com 10 g.L⁻¹ de CA.

Na sexta hora de adsorção as maiores eficiências ocorreram em pH 3 de 86% com 50 g.L⁻¹ de CA e 85% com 100 g.L⁻¹ de CA, as eficiências foram maiores que as apresentadas na quarta hora, entretanto inferiores às apresentadas na segunda hora de adsorção.

Para a CE as melhores eficiências obtidas também ocorreram na segunda hora de adsorção em temperatura de 25°C, nestas condições em pH 3 a eficiência de remoção de DQO foi de 95% com 50 g.L⁻¹ de CE e 92% com 10 g.L⁻¹ de CE. Em pH 7 os melhores resultados foram de 93% com 100 g.L⁻¹ de CE e 93% com 50 g.L⁻¹ de CE. Em pH 9 atingiu 94% com 100 g.L⁻¹ de CE e 92% com 10 g.L⁻¹ de CE.

Na quarta hora de adsorção em temperatura de 35°C, as eficiências foram reduzidas, os maiores resultados foram obtidos em pH 3 com 10 g.L⁻¹ de CE de 87% e 84% com 100 g.L⁻¹ de CE.

Na sexta hora de adsorção as maiores eficiências também ocorreram em pH 3 de 89% com 50 g.L⁻¹ de CE e 86% com 10 g.L⁻¹ de CE, as eficiências foram maiores que as apresentadas na quarta hora, entretanto inferiores às apresentadas na segunda hora de adsorção.

A adsorção com os RCCR, assim como o CA e a CE, atingiu as maiores eficiências na segunda hora, em temperatura de 25°C, nestas condições em pH 3 a eficiência de remoção de DQO foi de 93% com 50 g.L⁻¹ de RCCR e 93% com 10 g.L⁻¹ de RCCR. Em pH 7 os melhores resultados foram de 93% com 100 g.L⁻¹ de RCCR e 93% com 50 g.L⁻¹ de RCCR. Em pH 9 atingiu 94% com 100 g.L⁻¹ de RCCR e 90% com 10 g.L⁻¹ de RCCR.

Na quarta hora de adsorção em temperatura de 35°C, as eficiências foram reduzidas, os maiores resultados foram obtidos em pH 9 com 100 g.L⁻¹ de RCCR de 86% e 85% em pH 7 com 100 g.L⁻¹ de RCCR.

Assim como os CE e os CA, na sexta hora de adsorção as maiores eficiências dos RCCR também ocorreram em pH 3 de 88% com 50 g.L⁻¹ de RCCR e 86% com 10 g.L⁻¹ de

RCCR, as eficiências foram sutilmente maiores que as apresentadas na quarta hora, entretanto inferiores às apresentadas na segunda hora de adsorção.

Os resultados foram muito similares para os três tipos de adsorventes utilizados, sendo que as maiores eficiências de remoção de DQO foram encontradas nas primeiras duas horas de adsorção a temperatura ambiente de 25 °C.

Ocorreu uma queda na remoção de DQO à partir da segunda hora de reação, e as menores taxas foram observadas na temperatura de 45°C para seis horas de reação. Ciola (1981) explica que em muitos sistemas isto ocorre, pois a adsorção é um fenômeno exotérmico e sua eficiência se deve à pressão constante, e diminui continuamente com o aumento da temperatura. Entretanto este fenômeno não é observado quando ocorre quimissorção. A quimissorção ocorre quando há ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, há troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (DABROWSKI, 2001).

Com relação ao pH, é possível afirmar que o melhor desempenho ocorreu em pH elevado, ou seja, 9,0, embora sutil para as primeiras horas de adsorção e no aumento da massa de adsorvente, mas bem evidente no decorrer do tempo de reação e na elevação da temperatura. Valix *et al.* (2004), mencionaram que as propriedades mais básicas favorecem adsorção de efluentes em fase líquida.

Importante salientar que tanto para os RCCR quanto para a CE não ocorreram significativas diferenças de eficiência na quantidade de adsorvente aplicado. Em pH 9 tanto para as densidades de 10 g.L⁻¹ quanto para as de 100 g.L⁻¹ as eficiências na remoção de DQO foram bem similares, de 92% e 94%, respectivamente para CE e de 90% e 94% respectivamente para RCCR.

A variação na temperatura, pH e no tempo de contato apresentaram maior influência na adsorção, que a quantidade de adsorvente aplicado.

Nas Figuras 30, 31 e 32 e nas Tabelas 25, 26 e 27 são apresentados os resultados relacionados à remoção de cor.

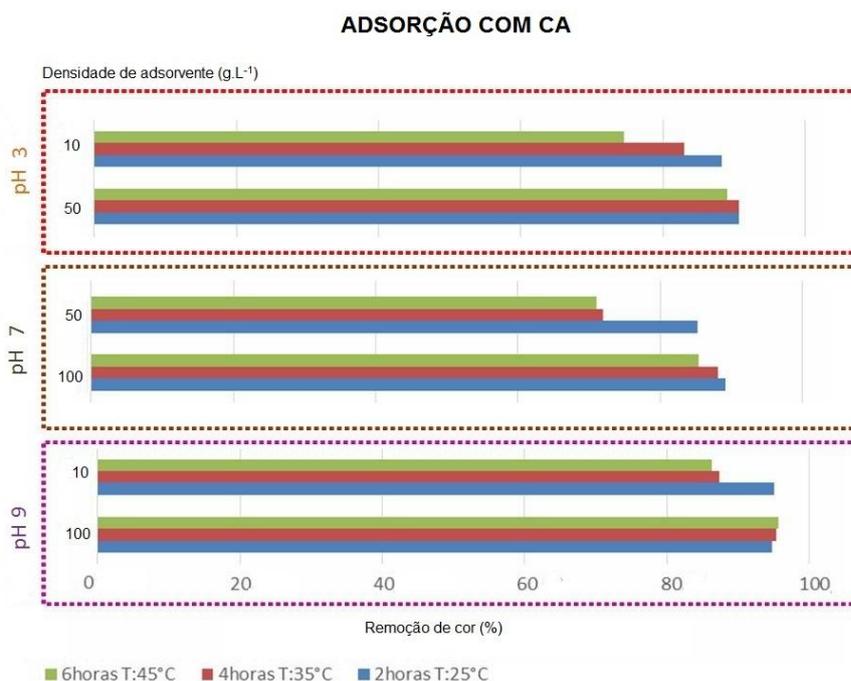


Figura 29 - Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente carvão ativado em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹. Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.

Tabela 25 - Resultados de remoção de cor com carvão ativado em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção COR (%)
Carvão ativado	3	10	25	2	95
			35	4	95
			45	6	96
	3	50	25	2	95
			35	4	87
			45	6	86
	7	50	25	2	89
			35	4	88
			45	6	85
	7	100	25	2	85
			35	4	72
			45	6	71
	9	10	25	2	91
			35	4	91
			45	6	89
	9	100	25	2	88
			35	4	83
			45	6	75

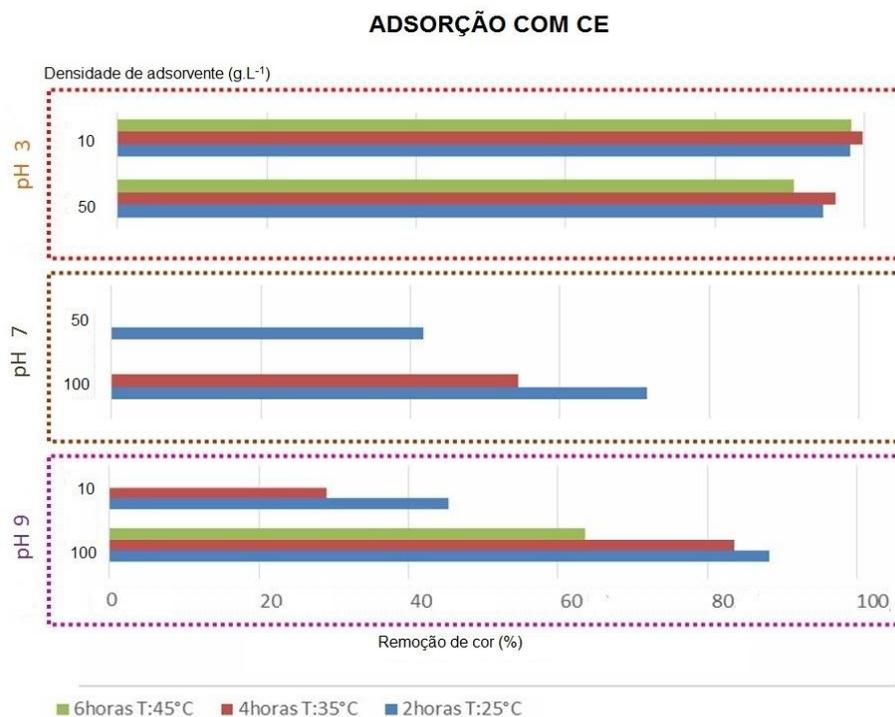
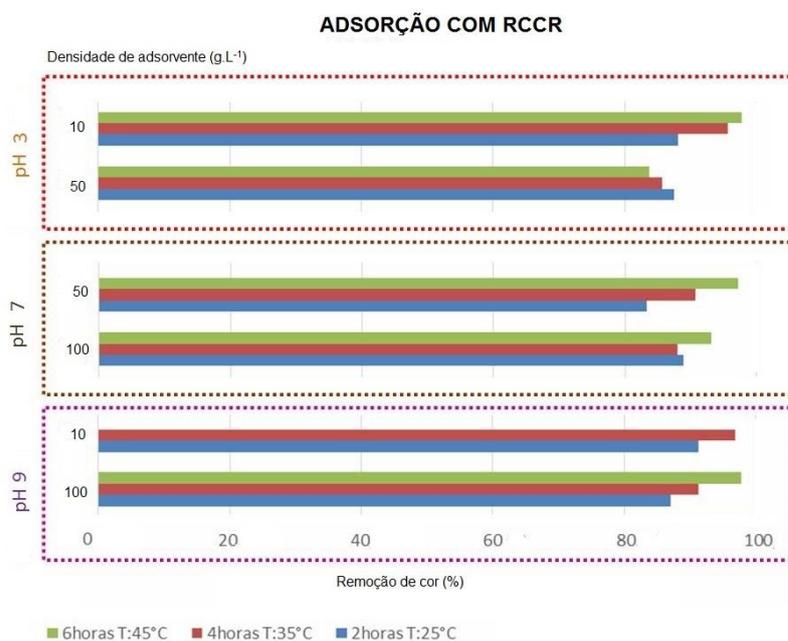


Figura 30- Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente cerâmica em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹. Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.

Tabela 26 - Resultados de remoção de cor com cerâmica em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção COR (%)
Cerâmica	3	10	25	2	94
			35	4	96
			45	6	91
	3	50	25	2	98
			35	4	100
			45	6	98
	7	50	25	2	72
			35	4	54
			45	6	-
	7	100	25	2	42
			35	4	-
			45	6	-
	9	10	25	2	88
			35	4	84
			45	6	64
	9	100	25	2	45
			35	4	29
			45	6	-



**Figura 31 - - Eficiência na remoção de cor utilizando o adsorvente resíduos sólidos da construção civil em pH 3, 7 e 9, em densidades de 10 g.L⁻¹, 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹.
Legenda: ■ 6 horas em 45 °C, ■ 4 horas em 35 °C e ■ 2 horas em 25 °C.**

Tabela 27 - Resultados de remoção de cor com resíduos da construção civil reciclados em mesa agitadora

Material Adsorvente	pH	Densidade (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Remoção COR (%)
Resíduos da construção civil reciclados	3	10	25	2	87
			35	4	91
			45	6	98
		50	25	2	91
			35	4	97
			45	6	-
	7	50	25	2	89
			35	4	88
			45	6	93
		100	25	2	83
			35	4	91
			45	6	97
	9	10	25	2	88
			35	4	86
			45	6	84
		100	25	2	88
			35	4	96
			45	6	98

Para remoção de cor, o pH do meio apresentou maior influência nos resultados. O CA apresentou as maiores eficiências em pH 3 e com 10 g.L⁻¹ de CA, independente do tempo de adsorção e da temperatura, na segunda hora em 25°C atingiu eficiência de 95%, na quarta hora em 35°C 95% e em sexta hora em 45°C 96%. Em pH 7 os melhores resultados foram obtidos na segunda e quarta hora de adsorção de 89% e 88% respectivamente com 50 g.L⁻¹ de CA. Em pH 9 também na segunda e quarta hora de adsorção de 91% com 10 g.L⁻¹ de CA.

Assim como para o CA, o CE apresentou maiores eficiências em pH 3 com 50 g.L⁻¹ de CE, independentemente do tempo e da temperatura, na segunda hora em 25 °C atingiu eficiência de 98%, na quarta hora em 35 °C 99% e em sexta hora em 45 °C 98%. Em pH 7 as eficiências foram bem reduzidas, o maior valor foi encontrado com 50 g.L⁻¹ de CE na segunda hora a 25 °C de 72%.

No emprego da cerâmica alguns resultados para 6 horas não foram demonstrados por perda da amostra, nestes casos o adsorvente testado foi completamente solubilizado no efluente durante a reação, impossibilitando a leitura da cor, portanto nestas condições não é recomendada a técnica de adsorção. Isto foi evidenciado principalmente na utilização da cerâmica em pH 7, e 9 após a segunda hora de reação.

No RCCR as maiores eficiências foram obtidas na sexta hora de adsorção à 45 °C, em pH 3 alcançou 98% de remoção de cor com 10 g.L⁻¹ de RCCR.

Em pH 9 com 100 g.L⁻¹ de RCCR a eficiência alcançou 98%. Essa característica também foi observada por Immich (2006), que alcançou os melhores resultados na remoção de corante (*Remazol Blue R*) em efluente têxtil, utilizando folhas de árvore Neem (*Azadirachta indica*), em pH de 10, em comparação à solução aquosa com pH de 8.

Na segunda hora de adsorção em 25°C a maior eficiência alcançada foi em pH 3 de 91% com 50 g.L⁻¹ de RCCR. Na quarta hora em 45°C o maior valor foi encontrado em pH 3 de 97% com 50 g.L⁻¹ de RCCR.

Entretanto, os três adsorventes apresentaram boas eficiências na remoção de cor em pH ácido. Por outro lado, os RCCR apresentaram boa eficiência tanto em pH 3 como em 9.

O aumento da quantidade de adsorvente inserido resultou em pequenas elevações na eficiência. Nos ensaios realizados com 10 g.L⁻¹ de adsorvente em pH 3 à 25°C, o CA, o RCCR e a CE atingiram eficiência de remoção de cor de 95% , 87% e 94% respectivamente, já com 50 g.L⁻¹ esses valores foram de 95%, 91% e 98%.

Em Leal (2003), houve remoção de 88% de corante (*Remazol Black B*) em efluente têxtil, utilizando mesocarpo de coco verde na proporção de 20 g.L⁻¹ de adsorvente.

Nos ensaios realizados por Conceição *et al.* (2013) em efluentes sintéticos da indústria têxtil, a remoção de cor foi de 97% para a concentração de 200 g.L⁻¹ de adsorvente, utilizando a cerâmica de argila como material adsorvente alternativo.

Neste experimento foi possível observar que em pH ácido (valor de 3) os três adsorventes, CA, CE e RCCR apresentaram resultados satisfatórios, tanto para remoção de cor quanto para remoção de DQO e, além disso, foi possível verificar uma eficiência apropriada em temperatura ambiente e nas primeiras horas de adsorção, o que representa economia operacional.

Os adsorventes alternativos CE e RCCR apresentaram eficiências comparáveis às eficiências apresentadas pelo adsorvente convencional CA e, portanto, após mais estudos e investigações podem ser alternativas para aplicação em sistemas de adsorção e por um custo inferior.

5.3.5 Eficiência no tratamento em colunas em série

Após a conclusão dos ensaios em mesa agitadora e verificada a eficiência dos adsorventes alternativos, foi determinada a associação em série da coluna de RCCR seguida da coluna CE.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram avaliados através de remoção de DQO. Todas as amostras foram analisadas em duplicatas e os valores médios estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Eficiência de remoção de DQO pelas colunas de adsorção com CE e RCCR

Tratamento	DQO Efl. Entrada 1º ensaio (mg.L ⁻¹)	DQO Efl. Saída. 1º ensaio (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	DQO Efl. Entrada 2º ensaio (mg.L ⁻¹)	DQO Efl. Saída. 2º ensaio (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	DQO Efl. Bruto 3º ensaio (mg.L ⁻¹)	DQO Efl. Trat. 3º ensaio (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)
1ª coluna: adsorção com CE	53.250	24.250	54	59.250	27.500	54	71.750	35.875	50
2ª coluna: adsorção com RCCR	24.250	19.250	21	27.500	3.500	87	35.875	15.750	56

Nota: Foram realizados três ensaios com as mesmas condições operacionais.

Nos ensaios em coluna de adsorção com CE as eficiências alcançadas na remoção de DQO foram de 54%, 54% e 50%. Já para os ensaios com coluna de RCCR as eficiências foram de 21%, 87% e 56%.

Na Tabela 29 são apresentadas as eficiências alcançadas na remoção de DQO pelo conjunto, ou seja, após o tratamento do efluente pelas duas colunas de adsorção.

Tabela 29 – Média da eficiência global do sistema de adsorção quanto remoção de DQO

Tratamento	Média DQO final adsorção completa	Média Eficiência final da adsorção completa (%)
Colunas combinadas em série (CE+RSC)	12.833	79

Através dos resultados apresentados, foi possível concluir que nos três ensaios de adsorção realizados a eficiência de remoção de DQO se demonstrou significativa.

O valor médio da DQO alcançado após o tratamento final foi de 12.833 mg.L⁻¹ e, considerando que o efluente bruto apresentava média de DQO de 61.417 mg.L⁻¹ (grúspula diluída em uma taxa de 1:10), a eficiência média atingida ao final do processo de adsorção foi de 79% na remoção de DQO.

Entretanto pode não ser suficiente para remoção de outros contaminantes e nutrientes, portanto é pertinente a combinação com outro sistema de tratamento.

5.4 Ensaios de oxidação avançada tipo Fenton

5.4.1 Ensaios de Fenton em efluente previamente tratado

As análises foram realizadas em duplicata e os valores médios estão apresentados na Tabela 30. Os ensaios foram realizados com efluente previamente tratado em colunas de adsorção compostas por adsorventes alternativos (resíduos sólidos da construção civil e cerâmica) dispostas em série com DQO bruta de 12.833 mg.L^{-1} .

Tabela 30– Médias de eficiência na remoção de DQO após Fenton em efluente previamente tratado por colunas de adsorção em série

Z ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$)	H_2O_2 (g)	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	DQO Efluente Tratado (mg.L^{-1})	Eficiência (%)
0,54	7,0	3:1	1052	92
		9:1	1012	92
		18:1	1231	90
0,27	3,5	3:1	1318	90
		9:1	1308	90
		18:1	1328	90
0,13	1,75	3:1	1405	89
		9:1	1410	89
		18:1	1397	89

É possível observar nos resultados alcançados eficiência significativa na remoção de DQO pelo sistema proposto. A maior eficiência foi atingida aplicando a maior concentração de peróxido de hidrogênio de 7 g.L^{-1} e em proporção de 3:1 de sulfato de ferro. A DQO mínima alcançada foi de 1.052 mg.L^{-1} .

Para possibilitar o tratamento com Fenton no efluente previamente tratado por adsorção o pH teve que ser reduzido, resultando num consumo elevado de ácido sulfúrico, para cada amostra de 50 mL de efluente foram adicionados 5 mL de H_2SO_4 a 31% m.v⁻¹. Após o tratamento por oxidação o pH teve que ser novamente alterado, dessa vez elevado, para que ocorresse precipitação do ferro e possibilitar sua remoção.

5.4.2 Ensaios de Fenton em efluente bruto

Este ensaio foi selecionado com o objetivo de minimizar o consumo de reagentes e aproveitar as características ácidas do efluente vinícola.

Neste ensaio foram testadas diversas concentrações de peróxido de hidrogênio, em uma proporção fixa de sulfato de ferro de 1:15 com relação ao peróxido. Na Tabela 31 são apresentadas as eficiências na remoção de DQO em função do tempo de reação.

Tabela 31 – Eficiências na remoção de DQO pela técnica Fenton em efluente bruto (1:90)

Z (H ₂ O ₂ /DQO) ²	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%) 1 ^a hora	Eficiência (%) 2 ^a hora	Eficiência (%) 3 ^a hora	Eficiência (%) 4 ^a hora
0,42	2	55	57	63	42
0,84	4	60	57	5	53
1,68	8	42	42	39	71
2,52	12	--- ¹	13	--- ¹	18
3,36	16	2	13	--- ¹	73

Notas:

¹ Não foi possível realizar a leitura dessas amostras

² Para DQO do efluente bruto de 4.762 mg.L⁻¹

A maior eficiência alcançada foi com concentração de peróxido de hidrogênio de 16 g.L⁻¹ em quatro horas de reação com z = 3,36, nestas condições a DQO resultou em 1.275 mg.L⁻¹ e a eficiência foi de 73%.

Importante considerar que na densidade de 2 g.L⁻¹ de peróxido também foram verificadas boas eficiências, 55%, 57% e 63% na primeira, segunda e terceira hora respectivamente.

5.5 Desempenho do tratamento físico-químico final: aplicação do sistema Fenton combinado com adsorção em colunas em série.

Como proposta de tratamento, diante de todos os resultados obtidos até então, primeiramente o efluente bruto foi tratado por Fenton e posteriormente submetido à adsorção na coluna com CE e seguida da coluna com RCCR.

Quantitativamente, a remoção de DQO após o processo Fenton pode ser verificada na Tabela 32.

Tabela 32 – Ensaio final: aplicação de Fenton em efluente bruto

Z (H ₂ O ₂ /DQO)	H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ .7H ₂ O	Tempo de reação (horas)	DQO Efl. Bruto (mg.L ⁻¹)	DQO Efl. tratado (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)
3,36	16	15:1	0 à 4	4.762	1.237	73

Após o tratamento com Fenton a DQO foi reduzida de 4.762 mg.L⁻¹ para 1.237 mg.L⁻¹, apresentando uma eficiência de 73%.

Posteriormente ao tratamento com o Fenton, o efluente foi submetido ao tratamento por adsorção, através do escoamento nas colunas de CE e RCCR. Neste ensaio a DQO foi reduzida de 1.237 mg.L⁻¹ para 369 mg.L⁻¹, apresentando eficiência de 70%.

Na Figura 32 é apresentada a imagem de amostras do efluente bruto e dos efluentes obtidos após o processo Fenton e após as colunas de adsorção.



Figura 32 – Amostra do efluente bruto e do efluente tratado em cada etapa

Com base somente no aspecto visual, foi possível perceber a alteração de cor do efluente após o processo Fenton, bem como a remoção de cor após a passagem pelas colunas de adsorção.

Na Tabela 33 estão apresentados os resultados dos parâmetros analisados para o efluente bruto e o sistema de tratamento proposto, bem como as eficiências de remoção.

Tabela 33 Ensaio final: resultados após tratamento combinado proposto

Parâmetro	Efluente Bruto			Efluente Tratado			Eficiência do tratamento (%)
	1ª amostra	2ª amostra	Média	1ª amostra	2ª amostra	Média	
pH	2,85	2,83	2,84 (0,01)	12,6	12,7	12,6 (0,07)	-
Temperatura (°C)	23,4	23,7	23,55 (0,2)	23,7	24	23,8 (0,2)	-
Turbidez (UNT)	1100	1205	1166,33 (56)	0,72	0,74	0,73 (0,01)	99,9
DQO (mg.L ⁻¹)	4.825	4700	4.763 (88)	364	374	369 (7)	92
Cor (Abs p/ λ=540 nm)	2	2	2 (0,01)	0	0	0 (0)	99,9
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹ NH ₃ -N)	26	19	22 (5)	17,5	21	17 (0,3)	23
Fósforo (mg.L ⁻¹ P)	20	25	22 (4)	>750	>750	>750	-
Fenol Total	.. ¹	.. ¹	62 (0,3)	<0,001	<0,001	<0,001	99,9
Sulfato (mg.L ⁻¹ SO ₄ ⁻²)	200	180	190 (14)	40	41	40 (0,7)	79
Sólidos Totais (mgST.L ⁻¹)	37	46	41 (6)	2	2	2 (0,01)	95
Sólidos Totais Fixos (mgSTF.L ⁻¹)	2	6	4 (3)	1	0,9	0,9 (0,02)	78
Sólidos Totais Voláteis (mgSTV.L ⁻¹)	39	40	39 (0,5)	1	1	1 (0,01)	97
Sólidos Suspensos Totais (mgSST.L ⁻¹)	2	1	2 (0,05)	0,1	0,04	0,08 (0,06)	95
Sólidos Suspensos Voláteis (mgSSV.L ⁻¹)	1	1	1 (0,07)	0,1	0,07	0,1 (0,03)	91
Sólidos Suspensos Fixos (mgSSF.L ⁻¹)	0,6	0,4	0,5 (0,13)	0,004	0,03	0,02 (0,01)	96
Sólidos Dissolvidos Totais (mgSDT.L ⁻¹)	36	44	40 (6)	2	2	2 (0,04)	94
Sólidos Dissolvidos Fixos (mgSDF.L ⁻¹)	2	6	4 (3)	1	0,9	0,9 (0,03)	84
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mgSDV.L ⁻¹)	38	39	38 (0,4)	1	1	1 (0,04)	97

Nota:

¹Análise realizada em laboratório particular.

Após o tratamento com Fenton, o pH do efluente de 2,84 foi reduzido para 1,81 e nessas condições foi submetido à coluna de CE. Nos ensaios de adsorção em mesa agitadora foi possível verificar que a CE apresentou melhor eficiência na remoção de cor e DQO em pH ácido (3,0), condição favorável às características do efluente após Fenton.

Após a adsorção na coluna de CE o pH do efluente foi elevado para 2,45 e então posteriormente o efluente foi submetido à coluna de RCCR.

Para os RCCR a remoção de DQO e cor demonstrou bons resultados tanto em pH ácido (3,0) como básico (9,0), e nesta etapa o pH foi elevado de 2,45 para 12,6, devido às características alcalinas dos RCCR.

A elevação do pH na coluna de RCCR fez com que o ferro (presente na solução do Fenton) se precipitasse, e ao mesmo tempo, ficasse retido nas camadas do leito adsorvente. Com isso a correção de pH e a filtração necessária para remoção do ferro (BIGDA, 1995), ocorreram simultaneamente no interior da coluna de adsorção.

Convém alertar que o pH de 12,6 não é adequado para descarte. A opção neste caso seria diminuir a quantidade de adsorvente aplicado ou reajustar o pH com H_2SO_4 .

Para fins de descarte o pH deve estar num intervalo de 5 a 9 para corpos receptores e 6 a 10 para lançamento em rede pública, conforme apresentado na Tabela 34, que relaciona os resultados alcançados no tratamento do efluente vinícola com alguns padrões definidos pela Resolução Federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 (BRASIL, 2011) que determina alguns limites de descarte em corpos receptores, a Portaria Estadual do Paraná do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) nº 70 (PARANÁ, 2009) que dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais e a norma técnica NRB 9800:1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) que define alguns critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.

O tratamento com Fenton foi realizado à 30°C, e ao ser submetido nas colunas de adsorção, a temperatura abaixou para 23,8°C, próximo à temperatura do efluente bruto (de 23,55°C) e dentro dos padrões de descarte definidos pelo CONAMA 430 (BRASIL, 2011) e pela NBR 9800 na Tabela 34.

Com relação à turbidez, a remoção foi significativa, pois de 1.166 UNT no efluente bruto houve redução para 0,73 UNT no efluente tratado, resultando em eficiência de 99,9%.

Tabela 34 – Padrões de descarte em corpos receptores e redes públicas

Parâmetros	Efluente tratado	Padrão de descarte CONAMA 430	Padrão de descarte PORTARIA CEMA 70	Padrão de descarte NBR 9800:1987
pH	12,6 (0,07)	5 a 9	---	6 a 10
Temperatura (°C)	23,8 (0,2)	< 40	---	40
DQO (mg.L ⁻¹)	369 (7)	---	200	---
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹ NH ₃ -N)	17 (0,3)	20	---	---
Fósforo (mg.L ⁻¹ P)	>750	---	---	---
Fenol Total	<0,01	0,5	---	5,0
Sulfato (mg.L ⁻¹ SO ₄ ⁻²)	40 (0,7)	---	---	1000

Ao analisar a remoção de DQO do sistema de tratamento global, foi alcançada eficiência de 92%.

No tratamento com efluentes vinícolas, alguns autores obtiveram bons resultados em termos de remoção de DQO. Silva *et al.* (2011) atingiram 95% de remoção de DQO utilizando reator biológico aeróbio. Lucas (2009) obteve resultados melhores (99,5%) na remoção de DQO em um sistema combinado de reator biológico aeróbio e Fenton. Santos *et al.* (2014), obtiveram 98% de remoção de DQO em um tratamento composto por degradação biológica em levedura integrado com a técnica Fenton. Em efluente de destilaria de vinho, Heredia *et al.* (2005) alcançaram uma eficiência na remoção de DQO de 74% combinando processo Fenton com coagulação e floculação.

Iglesias *et al.* (2015) utilizaram somente o sistema de tratamento físico-químico no para o efluente vinícola. Através de eletro-oxidação por Fenton, que consiste na aplicação de uma diferença de potencial na solução, para que o próprio sistema produza o H₂O₂ a partir do O₂ presente. O Fenton consistiu na aplicação de ferro (catalisador) carregado com carvão ativado, e como resultado foi alcançada eficiência de 82% na remoção de DQO e 100% na remoção de cor.

Na Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) somente são estabelecidos os critérios para avaliar a carga orgânica no efluente seja a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Nessa pesquisa optou-se pela análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) devido à rapidez na determinação dos resultados, este parâmetro consta na Portaria Estadual

CEMA n° 70 (PARANÁ, 2009) que estabelece como padrão máximo de descarte uma DQO de 200 mg.L^{-1} , entretanto o efluente tratado apresentou DQO de 369 mg.L^{-1} .

É muito importante ressaltar que o atendimento ao padrão de descarte não garante a manutenção da qualidade da água do corpo receptor (supondo ser este um rio), uma vez que, nesse sentido, outros aspectos igualmente importantes devam ser considerados, tais como a vazão de efluente descartado, a vazão e a classe do rio, sua capacidade de autodepuração, dentre outros.

Conforme foi possível verificar na Figura 34, o tratamento removeu toda a cor do efluente vinícola, atingindo eficiência de 100%, assim como Iglesias *et al.*(2015).



Figura 33 – Comparação entre o efluente bruto e o efluente tratado, à esquerda efluente bruto e à direita efluente tratado.

Para nitrogênio amoniacal, somente na Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) são fixados limites, de 20 mg.L^{-1} . Neste caso, o efluente bruto apresentou 22 mg.L^{-1} e o efluente tratado 17 mg.L^{-1} , enquadrando-se nestes limites estabelecidos.

A concentração de fósforo aumentou no efluente tratado, entretanto este parâmetro não é limitado pela Resolução Conama 430 e nem pela NBR 9800:1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). Entretanto sugere-se que estudos futuros sejam avaliados em qual (ou quais) das etapas houve incremento. Mesmo não havendo menção no padrão de descarte, sabe-se que, em conjunto com o nitrogênio, eles podem causar inúmeros problemas em ecossistemas aquáticos, dentre os quais a eutrofização.

Com relação ao fenol o tratamento proposto removeu 99,9% do contaminante. A concentração, que no efluente bruto era de $62 \text{ mg.C}_6\text{H}_5\text{OH.L}^{-1}$, no tratado ficou abaixo do limite de quantificação da análise ($<0,01 \text{ mg.C}_6\text{H}_5\text{OH.L}^{-1}$) e, portanto, se enquadrando nos limites definidos na Resolução Conama 430 (de $0,5 \text{ mg.C}_6\text{H}_5\text{OH.L}^{-1}$) e na NBR 9800:1987 (de $5,0 \text{ mg.C}_6\text{H}_5\text{OH.L}^{-1}$).

Somente a NBR 9800:1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) determina critérios para sulfato, a qual limita a $1000 \text{ mg.L}^{-1}\text{SO}_4^{-2}$. No efluente tratado foi obtido um valor de $40 \text{ mg.L}^{-1}\text{SO}_4^{-2}$.

Com relação aos resultados obtidos na determinação de sólidos, ocorreu remoção de 95% de sólidos totais, uma vez que de 41 mgST.L^{-1} no efluente bruto, reduziu para 2 mgST.L^{-1} . A eficiência na remoção de sólidos totais fixos foi de 78% (de 4 mgSTF.L^{-1} reduziu para $0,9 \text{ mgSTF.L}^{-1}$). Nos sólidos totais voláteis, houve redução de 39 mgSTV.L^{-1} para 1 mgSTV.L^{-1} , resultando em eficiência de 97%.

Com relação aos sólidos suspensos totais o tratamento apresentou eficiência de 95% (de 2 mgSST.L^{-1} no efluente bruto para $0,08 \text{ mgSST.L}^{-1}$ no efluente tratado). A eficiência de remoção dos sólidos suspensos voláteis foi de 91%, uma vez que de 1 mgSSV.L^{-1} no bruto passou para $0,09 \text{ mgSSV.L}^{-1}$ no tratado. Nos sólidos suspensos fixos houve redução de $0,5 \text{ mgSSF.L}^{-1}$ para $0,02 \text{ mgSSF.L}^{-1}$, atingindo eficiência de 96%.

Os sólidos dissolvidos totais também apresentaram bons resultados, pois de $39,68 \text{ mgSDT.L}^{-1}$ reduziram para $2,21 \text{ mgSDT.L}^{-1}$, apresentando eficiência de 94,42%. Nos sólidos dissolvidos fixos reduziram de $5,70 \text{ mgSDF.L}^{-1}$ para $0,90 \text{ mgSDF.L}^{-1}$ com eficiência de 84%. Já os sólidos dissolvidos voláteis apresentaram a maior eficiência, de 97%, uma vez que passaram de $38,02 \text{ mgSDV.L}^{-1}$ no efluente bruto para $1,27 \text{ mgSDV.L}^{-1}$ no tratado.

Os resultados para sólidos foram satisfatórios, mas, entretanto, na Resolução Conama 430 (BRASIL, 2011) são definidos limites somente para sólidos sedimentáveis, de no máximo $1,0 \text{ mL.L}^{-1}$, assim como na NBR 9800:1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) que menciona 20 mL.L^{-1} .

Em geral, parte dos parâmetros analisados foram obtidos resultados satisfatórios e que se encaixam nos padrões de descarte, indicando potencial efetivo de futura aplicação do sistema proposto em vinícolas de pequeno porte. No entanto, certos ajustes e estudos ainda são necessários.

6 CONCLUSÕES

Com a caracterização dos adsorventes alternativos (CE e RCCR) foi possível observar que algumas características eram similares às do CA, representando um indicativo da sua aplicação.

Como previsto, uma vez que foi utilizada como “referencial”, a adsorção com carvão ativado demonstrou ser eficiente para o tratamento de efluentes vinícolas. Entretanto, o custo e disponibilidade do carvão podem inviabilizar o tratamento. Desta forma, os adsorventes alternativos se apresentam como uma aplicação mais favorável economicamente.

A partir disso, através dos ensaios de adsorção, foi possível comparar o desempenho dos adsorventes alternativos (RCCR e CE) com o desempenho do adsorvente convencional CA, e os resultados alcançados para os adsorventes alternativos foram considerados plenamente satisfatórios.

As análises dos adsorventes em mesa agitadora subsidiaram a avaliação da interferência do pH, temperatura, tempo de reação e a quantidade de adsorvente aplicada para no processo de adsorção. Os melhores resultados foram obtidos em temperatura ambiente, em pH ácido e durante as primeiras horas de adsorção, demonstrando maior economia e facilidade operacional.

Os ensaios com coluna afogada e não afogada, subsidiaram conhecimentos para evitar a colmatção do recheio e adequação do escoamento. A seleção da ordem das colunas teve como critério a granulometria compatível para as características do efluente. A vazão de alimentação na coluna com RCCR foi ajustada e, com isto, houve melhores condições de escoamento.

No sistema de adsorção composto por colunas em série (uma composta por CE e outra por RCCR) ocorreu remoção de DQO de 79%.

Com a aplicação preliminar do processo Fenton (no efluente bruto e no efluente tratado pelas colunas) foi possível definir o sistema mais rápido, econômico e eficiente para o tratamento dos efluentes vinícolas.

Na aplicação de Fenton no efluente bruto, com razão de $z(\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO})$ de 3,6 com uma concentração de H_2O_2 de 16 g.L^{-1} a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 2,8 e em uma proporção de sulfato ferroso com o peróxido de hidrogênio ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de 1:15, o resultado para remoção de DQO atingiu 73% de eficiência. Este sistema foi selecionado visando a economia de reagentes e facilidade operacional.

Com os resultados dos ensaios preliminares foram estabelecidas as condições do tratamento final: sistema combinando processo Fenton com adsorção de colunas em série com CE e RCCR. Neste sistema foram obtidos como principais resultados, em termos de eficiência de remoção: 99,9% de turbidez, 92% DQO, 99,9% de cor, 23% de nitrogênio amoniacal, 99,9% de Fenol Total, 79% de Sulfato, 95% de ST, 78% de STF, 97% de STV, 95% de SST, 91% de SSV, 96% de SSF, 94% de SDT, 84% de SDF, 97% de SDV.

Como principais características do sistema final proposto, destacam-se: sistema compacto, não sendo necessárias grandes áreas para instalação; facilidade operacional, não é necessária a aquisição de equipamentos complexos; minimização no consumo de reagentes (pela aplicação de Fenton em efluente bruto) como ácido sulfúrico e hidróxido de sódio; aproveitamento de adsorventes alternativos de baixo custo e disponíveis na Região Metropolitana de Curitiba; ganho ambiental na reutilização de materiais, caracterizados como resíduos da construção civil; flexibilidade operacional; facilidade na aquisição dos reagentes químicos utilizados no Fenton; remoção de cor, DQO, sólidos e fenol total do efluente bruto.

Com base nos resultados alcançados foi possível concluir que o sistema proposto pode ser uma opção para tratamento físico-químico de efluentes vinícolas, com evidente potencial para ser aplicado em vinícolas de pequeno porte situadas na Região Metropolitana de Curitiba.

Dessa forma, recomenda-se pra trabalhos futuros:

- Minimizar o uso dos RCCr de modo a não elevar o pH do efluente tratado acima dos padrões definidos pela legislação;
- Analisar outros parâmetros de lançamento de efluentes definidos pela legislação, como a toxicidade;
- Caracterização qualitativa mais abrangente dos efluentes (bruto e tratado), para verificação, por exemplo, da geração de subprodutos que de alguma forma venham exercer efeito prejudicial ao ambiente. Esse aspecto fica mais evidente nos RCCR, ainda pouco utilizados para esta finalidade.
- Avaliar a etapa do tratamento em que houve incremento de fósforo, indicando a possibilidade de ocorrência na coluna de RCCR;
- Verificar a possibilidade de remoção de fósforo por outro sistema de tratamento, se pertinente, já que está avaliando a possibilidade de descarga em corpos receptores;

- Aplicar técnicas para tratamento dos adsorventes após uso nas colunas de adsorção;
- Avaliar a aplicação do Fenton como parte de um processo de regeneração das colunas, bem como a aplicação de outros processos;
- Solubilidade de outros elementos lixiviados com os materiais adsorventes;
- Caracterizar os adsorventes após o tratamento para verificação da possibilidade em ocorrer o descarte do material em aterros Classe II;
- Reproduzir o sistema para outros efluentes com características similares.

Com isto, o sistema de tratamento proposto poderá ser aperfeiçoado e melhor investigado quanto à possibilidade de descarte em corpos receptores, assim como definida a melhor destinação final para os resíduos provenientes deste processo de tratamento.

REFERÊNCIAS

AIROLDI, G.; BALSARI, P.; GIOELLI, F. *Results of a survey carried out in Piedmont region winery on slurry characteristics and disposal methods. Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Faculty of Biology – University of Barcelona, 24-26. Pp 335-338. 2004.*

ALCÂNTARA, A.C.S.; BELTRÃO, M.S.S.; OLIVEIRA, H.A.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. *Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe — Brazil, Applied Clay Science, v. 39, n. 3-4, p. 160-165. 2008.*

ALVES, J. F. **Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do Tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. 2007.

AMORIM, C. C.; LEAO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** *Eng. Sanit. Ambient.* vol.14, n.4, pp. 543-550. 2009.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. **Compostos fenólicos em alimentos – uma breve revisão.** *Revista Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, v. 66, p. 232-240, 2007.*

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas.** Dissertação (Mestrado em Química).. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 2005.

ANDREOTTOLA, G.; FOLADORI, P.; NARDELI, P.; DENICOLO, A. *Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. Water Science & Technology, v. 51, n. 1, p. 71-79, 2005.*

ANDREOTOLLA, G.; FOLADORI, P.; RAGAZZI, M.; VILLA, R. *Treatment of winery wastewater in o sequencing batch biofilm reactor. Water Science & Technology, v. 45, n. 12, p. 347-354, 2002.*

APHA - *American Public Health Association*; AWWA - *American Water Works Association*; WEF - *Water Environment Federation*. **Standard methods of examination of water and wastewater**. 22th ed. Washington, D.C.: APHA/AWWA/WEF, 2012.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: **Standard Test Method for pH of Activated Carbon**. 1999.

_____. D 2866-1994/1998: **Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. 1998.

_____. D 2867-2004: **Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon**. 2004.

_____. D 5832-1998/2003: **Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon**. 2003.

ARCHELA, E.; ANTONIA L. H. D. **Determinação de Compostos Fenólicos em Vinho: Uma revisão**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 34, n. 2, p. 193-210, jul./dez. 2013.

ARVANITOYANNIS, I; LADAS, D; MAVROMATIS. **Potential uses and applications of treated wine: a review**. *International journal of food science and technology*, London, v.41, p.475-487, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 3310-1 Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação**. Rio de Janeiro. 2010.

_____. NBR NM 23:2001 - **Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro. 2001.

_____. NBR NM 248:2003 - **Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro. 2003.

_____. NBR 6502:1995 - **Rochas e solos**. Rio de Janeiro. 1995.

_____. NBR 12076:1991 - **Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio**. Rio de Janeiro. 1991.

_____. NBR NM 248:2001 - **Agregados - Determinação da composição granulométrica.** Rio de Janeiro. 2001.

_____. NBR 9898:1987 - **Preservação e técnicas de amostragem de afluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento.** Rio de Janeiro. 1987.

_____. NBR 9800:1987 - **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.** Rio de Janeiro. 1987.

_____. NBR 10004:2004 - **Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro. 2004.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent.* *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética.** 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2015.

BAUTISTA P.; MOHEDANO A.F.; CASAS J.A.; ZAZO J.A.; RODRIGUEZ J.J. *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.* *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83:1323-1338. 2008.

BENASSI, M. de T., **Metodologia analítica para avaliação de parâmetros físico-químicos e sensoriais de qualidade em vinhos Riesling Itálico nacionais.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Campinas. UNICAMP, 164p. 1997.

BIGDA, R. J. *Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment.* *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BRASIL. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 430.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 13 de maio de 2011.

_____. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 17 de março de 2005.

_____. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 307.** Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. 17 de fevereiro de 2002.

BRITO, J.M.; RANGEL, M.C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** Química Nova, São Paulo, v.31, p.114-122, 2008.

BRITO A.G.; PEIXOTO J.; OLIVEIRA J. M.; NOGUEIRA R.; RODRIGUES A. **Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation.** University of Minho, School of Engineering – Center of biological Engineering. Braga. Portugal. 2007.

BRUNETTO, G.; BONGIORNO C. L.; MATTIAS J. L.; DEON M.; MELO, G. W.; KAMINSKI J.; CERETTA, C.A. **Produção, composição da uva e teores de nitrogênio na folha e no pecíolo em videiras submetidas à adubação nitrogenada.** Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.9, p.2622-2625, dez. 2008.

BUSTAMANTE, M.A; PARDES C.; MORAL R.; MORENO-CASELLES J.; PÉREZ-ESPINOSA A.; PÉREZ M.D. **Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components.** Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, EPS-Orihuela, 03312-Orihuela (Alicante), Spain. 2005.

CABRAL, A. E. B. **Modelagem de propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade da composição do RCD.** Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos. 2007.

CALLISTER, W. D.; **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**, 2ª edição traduzida, Rio de Janeiro, LTC 2006.

CARNEIRO, A. P.; QUADROS B.E.C.; OLIVEIRA A.M.V.; BRUM I.A.S.; SAMPAIO T. S.; ALBERTE E. PP. V.; COSTA D. B. **Características do entulho e do agregado reciclado.** In: Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção. Salvador: EDUFBA. 2001.

CHEN, R.; ZHANG, Z.; FENG, C.; HU, K; LI, M.; LI, Y. SHIMIZU, K.; CHEN, N.; SUGIURA, N.; **Application of simplex-centroid mixture design in developing and**

optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. 1 ed. São Paulo, Ed. da USP: Moderna. 377p. 1981.

COLIN T.; BORIES T.; SIRE Y.; PERRIN R. *Treatment and valorization of winery wastewater by a new biophysical process (ECCF)*. *Proceedings of the 3rd International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management. Faculty of Biology – University of Barcelona*, 24-26. 2014.

CONCEICAO, V. M. ; FREIRE, F. B. ; CARVALHO, K. Q. *Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption*. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 35, p. 45-52, 2013.

COMMISSION, EUROSTAT EUROPEAN. *Agricultural Statistics - Main Results 2006-2007. European Communities*, 2008.

DABROWSKI A. *Adsorption: from theory to practice*. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: Rima Editora, v. 2. 1584 p. 2005.

DUARTE, R. **O Vinho Passo a Passo**. 2009. Acesso em 22 fev. 2013. Disponível em: <<http://www.papodevinho.com>>.

FAO. *Organización de Las Naciones Unidas para La Alimentación e la Agricultura*. **FAOSTAT Dirección de Estadística 2012** | 28 noviembre 2012, disponível em <http://faostat.fao.org/> acesso em 28 de novembro de 2012.

FERRAZ, D. L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2011.

FIGUEIREDO, S. A.; **Remoção de cor em efluentes de tinturarias têxteis usando adsorventes de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 1996.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. *Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimentation. Separation and Purification Technology*, v. 20, p. 129-141, 2000.

FOUST, Alan S. *et al. Princípios das Operações Unitárias*. 2 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FREIRE, F.B. **Tratamento anaeróbio de efluente contendo pentaclorofenol em reator de leito fluidificado**. Tese de Doutorado da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2005.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. *Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 141, p. 47-56, 2001.

GÓMEZ-SOBRERÓN, J. M. V. *Relationship between absorption and the shrinkage and creep of recycled aggregate concrete*. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol 25, p 42-48. 2003.

GEADA, O. M. R. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2006.

GONTIJO, L. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia**. 1996. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 1996.

GUERRA. C.C; *et al. Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos*. Bento Gonçalves : Embrapa Uva e Vinho. 69 p. (Documentos / Embrapa Uva e Vinho, ISSN 1516-8107 ; 48). 2009.

HEREDIA. B.J.; DOMINGUES J.R.; PARTIDO E. *Physicochemical treatment for the depuration of wine distillery wastewater (vinasses)*. *Water Sci Technol* 51:159-166. 2005.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 542 p. 1985.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. *Process Safety and Environmental Protection*, Amsterdam, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. *Advanced chemical oxidation : its present role and potential future hazardous waste treatment*. *Waste Manag.*, v. 13, p. 361-377, 1993.

IBRAVIN - Instituto Brasileiro do Vinho. **Avaliação setorial de 2013**. Dados estatísticos. Disponível em <<http://www.ibravin.org.br>>. Acesso em 20 jun. 2013.

IGLESIAS, O. MEIJIDE J., BOCOS E., SANROMÁN M. A. PAZOS M. *New approaches on heterogeneous electro-Fenton treatment of winery wastewater*. *Eletrochimica Acta*. Department of Chemical Engineering, University of Vigo. Spain. 2015.

IMMICH A. P. S.; **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2006.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L. BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. *The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells*. IN: *Removing Residual Chlorine*. João Pessoa. **Anais...** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 22, n. 01, p. 41-47. jan./mar. 2005.

JUANG, R.S.; WU, F.C.; TSENG, R. L. *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects*. 201, p. 191-199, 2002.

KHALAF, F. M.; DEVENNY, A. *Recycling of demolished masonry rubble as coarse aggregate in concrete: review*. *Journal of Materials in Civil Engineering*. Vol. 16. 2004.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOLGELPOHL, A. *Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction*. *Water Science and Technology*, v. 35, n.4, p. 239-249, 1997.

KIRZNER, F.; ZIMMELS, Y.; SHRAIBER, Y. *Combined treatment of highly contaminated winery wastewater*. *Separation and Purification Technology*. Amsterdam, v.63, n.1, p.38-44, 2008.

KONRAD O.; LUMI M.; SECCHI F. J.; BRIETZKE D.T.; SALVIATO L.F. **Eficiência no polimento do efluente vinícola utilizando o sistema de “Wetland” construído.** Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal, v.10, n.3, p. 178-187. 2013.

KUO, W. G. **Decolorizing Dye Wastewater With Fenton’s Reagent.** *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 881-886, 1992.

KYZAS G.Z.; SYMEONIDOU M. P.; MATIS K.A. **Technologies of winery wastewater treatment: a critical approach.** *Desalination and Water Treatment. Taylor & Francis. Greece.* 2014.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO J., RODRIGUES, W. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton.** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2006, vol.11, n.2, pp. 175-183. ISSN 1413-4152. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522006000200011>.

LAGINSKI, F. **Paraná se destaca na vitivinicultura nacional.** *Revista da terra.* 2011 http://www.revistadaterra.com.br/view.php?id=su30&id_c=1031). 08 Abr. 2013.

LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DĄBROWSKI, A. **Heterogeneity of Activated Carbons with Different Surface Chemistry in Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions.** *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 252, n. 16, p. 5752-5762, 2006.

LEAL. C.C.A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes testeis utilizando como adsorvente o mesocarpo verde.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

LEITE M. B. **Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. **Photochemical processes for water-treatment.** *Chem. Rev.*, v. 93, n. 2, p. 671-698. 1993.

LIFE SINERGIA. **Sistemas de Depuración em Bodegas. Proyecto Life Sinergia LIFE03 ENV/E/0085.** LA RIOJA. 2004.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação do herbicida 2,4D em carvão ativado em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes**

qualidades de água. 2012. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

LUCAS, M. P. S. G. *Application of advanced oxidation processes to wastewater treatment.* Dissertation presented for the Doctor of Philosophy degree in Chemistry at the University of Trás-os-Montes and Alto Douro. UTAD. 2009.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse.* Revised by George Tchobanoglous and Franklin L. Burton. Third Edition. McGraw-Hill, Inc. 1991.

MOLETTA, R. *Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion,* *Water Science and Technology, IWA publishing,* vol51 No 1 pp 137-144, 2005.

MOREIRA F.C.; BOAVENTURA R.A.; BRILLAS E.; VILAR V. J.P. *Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes.* *Water Research.* 75. 95-108. 2015.

MORTGAT, B. *Quand Le vi nest tire.. Il faut traiter les effluents vinicoles.* *Environnement et Technique,* 190: 29-34. 1999.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 165p. São Paulo. 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique.** *Journal of Hazardous Materials,* 28, p. 33-50, 2003.

OIV. *Point de Conjoncture vitivinicole mondiale.* *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Organisation Intergouvernementale.* Disponível em: www.oiv.org
Acesso em: 10/02/2015.

PACHECO, Jailson Rodrigo and PERALTA-ZAMORA, Patricio G.. **Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolato de aterro sanitário (chorume).** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]., vol.9, n.4, pp. 306-311. ISSN 1413-4152. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522004000400007>. 2004.

PALMEIRA, E. M.; & GARDONI, M. G. (2000). *Geotêxtiles in Filtration: a state of the art review and remaining challenges*. *International Symposium on Geosynthetics, GeoEng'2000*, Melbourne, Austrália, pp. 85-110.

PARANÁ. **Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente nº 70**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. 01 de outubro de 2009.

PETRUCCIOLI, M.; DUARTE, J.C.; EUSEBIO, A.; FEDERICI, F. *Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor*. *Process Biochemistry*. Vol. 37, n. 8, p. 821-829, 2001.

PIMENTA, P.. Camara dos Deputados. **DISCURSO EM PLENÁRIO**: Um brinde ao dia nacional do vinho, de 2004. Disponível em: <http:// <http://www.camara.leg.br>. Acesso em 22 de fev. de 2013.

PIRRA. Antonio Jose Duque. **Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do douro**. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Departamento de Fitotecnia e Engenharia Rural. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2005. Portugal.

PORRAS. Álvaro Chávez. **Tratamento de efluente têxtil e lodo gerado em um sistema de lodos ativados por batelada com adição de carvão ativado em pó**. Dissertação para título de mestre em Engenharia Civil na área de concentração de Meio Ambiente. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2002.

PROTAS, J.F; CAMARGO, U.A. **Vinicultura Brasileira: panorama setorial de 2010**. EMBRAPA Brasília DF: SEBRAE; Bento Gonçalves RS: IBRAVIN EMBRAPA [UVA E VINHO]. 1ª ed. 110p. Brasil. 2011.

PROTAS, José Fernando da Silva; CAMARGO, Umberto Almeida; MELO, Loiva Maria Ribeiro de. **A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas**. Embrapa Uva e Vinho Bento Gonçalves, RS, 2008.

RAYNAL J. *Composition des effluents vinicoles. Résultats de mesures effectuées en region Languedoc-Roussillon*. In *Actes du congrès international sur le traitement des effluents vinicoles*. Narbonne-Epernay (France). Cemagref 215-218. 1994.

RENGARAJ.S; SEUNG-HYEON.M; SIVALABAN.R; BANUMATHI. A; MURUGESAN.V. *Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon*. *Waste Management* 22, 543-548, 2002.

REMÍGIO A. F. N. **Estudo da colmatção biológica de sistemas filtro-drenantes sintéticos de obras de disposição de resíduos domésticos urbanos sob condições anaeróbias.** Tese (Doutorando em Geotecnia). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília. 2006.

RIBEIRO, J.T; BRESAOLA, R. **Influência da variação do valor do pH das soluções aquosas de ácidos húmicos sobre sua taxa de remoção em carvão ativado em pó.** 27° Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2001

RICHTER, C.A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento.** São Paulo. Editora Blucher. 2009.

ROCHARD, J. VIAUD, M. (2000). *Les filières d'épuration des effluents vinicoles. Groupe Technique-effluents vinicoles, Institut Technique du Vin, France, 86 pp*

RODRIGUES, A.C.; OLIVEIRA, J.M.; OLIVEIRA, J.A.; PEIXOTO, J.; NOGUEIRA, R.; BRITO, A. G. **Tratamento de efluentes vitivinícolas: um caso de estudo na região dos vinhos verdes.** Indústria e Ambiente, Lisboa, v.40,p.20-25, 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. *Activated carbon: structure characterization preparation and applications.* Cap. 2. F. (Ed.). Madri: CYTED, 2004.

ROSA, Sérgio E. Silveira; SIMÕES, Pedro M. **Desafios da Vitivinicultura Brasileira.** BNDES Setorial. Rio de Janeiro; n. 19, p. 67-90. 2004.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process.* New York, Jonh Wiley & Sons, 1984.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water.* Water Res., v. 31, n. 4, p. 787-798. 1997.

SÁ LUÍS, P. M. S. **Remoção de cor em efluentes testeis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural.** Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2009.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. ;V. SOBRINHO, E.. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução.** Cerâmica, vol.48, n.308, pp. 178-182, 2002.

SANTOS C., LUCAS M. S.; DIAS A. A.; BEZERRA R. M.F.; PERES A. J.; SAMPAIO A. *Winery wastewater treatment by combination of Cryptococcus laurentii and Fenton's reagent. Chemosphere.* 117 53-58. Elsevier. 2014.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. **Impacto dos mediadores redox na remoção de cor de corantes azo e atraquinônico por lodo granular anaeróbico sob condições mesofílicas e termofílicas.** Eng. Sanit. Ambient. Vol.12. nº1. Jan/mar 102-108. 2007.

SCHENEIDER E. L.; **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2008.

SCHULZ, R. R.; HENDRICKS, C. F. *Recycling of masonry rubble. In: Recycling os Demolished Concrete and Masonry. RILEM Technical Committee Report N 6.* T. C. HANSEN E& FN SPON. London. 1992.

SERRANO L.; VARGA D.; SOTO R. *Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. Ecological Engineering.* 37 744-753. 2011.

SHERIDAN, C. M.; GLASSER D.; HILDEBRANDT, D.; PETERSEN and ROHWER. *An Annual and Seasonal Characterisation of Winery Effluent in South Africa.* S. Afr. J. Enol. Vitic. Vol 32. Nº 1. 2011.

SILVA A.B.C.; ANDRADE R.M.F. **Remoção de cor de uma solução com corante têxtil por adsorção e oxidação por processo fenton.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Produção Civil). Departamento Acadêmico de Construção Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Curitiba – Paraná. 2013.

SILVA, F.; PIRRA, A., SOUSA J.; ARROJA L.; CAPELA I. *Biodegradation Kinetics of Winery Wastewater from Port Wine Production.* Chem. Biochem. Eng. Q 25 (4) 493-499. 2011.

SOARES, P.A; ZUCCO, E; MENDES, S.D.C. **Uso de biofiltro aerado submerso com material suporte alternativo para o tratamento de efluente vinícola: Sistema em batelada.** HOLOS Enviroment, v.10, n.1, p. 53, jan. 2010.

SPERLING, M.V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos.** 2a Ed. DESA/UFMG, Belo Horizonte, 1996.

TAY, J.H.; Y. X.; YAN, Y. *Improved anaerobic degradation of phenol with supplemental glucose. J. Environm. Eng.*, 1: 38-45. 2001.

TARR, M.A. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York: Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA. C. P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas. São Paulo. 2002.

TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. **Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução**. Química Nova, São Paulo, v. 25, p. 684-688, n.4, 2002.

TONIETTO, J. Pinto Bandeira. **No caminho da Indicação Geográfica de Vinhos**. Bom Vivant, Flores da Cunha, v. 8, n. 95, p. 17, jan. 2007.

ULSEN. C.; **Caracterização Tecnológica de Resíduos da Construção e Demolição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

VALIX, M.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. *Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, Chemosphere*, v.56, n. 5, p. 493-501, 2004.

VIEIRA, Richard Miguel Gonzalez. **Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes da indústria vinícola**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Nova Lisboa. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente. Lisboa, 2009.

VIANNA J, D. **Conheça Vinhos**. Editora Senac. São Paulo. 2010.

VIRARAGHAVAN. T ; FLOR., M. A. *Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. Journal of Hazarourds Materials* 57, 59-70, 1998.

ZANIN, T. **Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com zeólita de cinzas de carvão mineral**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. Paraná. 2011.

ZAHARIEVA, R.; CABRERA J. G. *Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates*. *Waste Management*. Vol 16. 1996.

WATTS, R.J.; BOTTENBERG, B.C.; HESS, T.F.; JENSEN, M.D.; TEEL, A.L. *Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions*. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 19, p. 3432-3437. 1999.