



Mestrado em Engenharia Química

2008/2009



CONTROLO E MONITORIZAÇÃO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA

Orientador: Professor Doutor Luís Martins

Projecto realizado por: Marta Raquel Rosado Faustino

Nº17656

Outubro de 2009

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Mestrado em Engenharia Química

**CONTROLO E MONITORIZAÇÃO DO EFLUENTE DE
UMA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA**



Orientador interno: Professor Doutor Luís Martins

Orientador externo: Engenheiro Rui Veladas

Projecto realizado por Marta Raquel Rosado Faustino

Évora, Fevereiro 2010

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	XV
ABSTRACT	XVII
RESUMO	XVIII
AGRADECIMENTOS	XIX
CAPITULO I – INTRODUÇÃO	21
I.1 – ENQUADRAMENTO DO TEMA	21
I.2 – INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA EM PORTUGAL	23
I.3 – PRODUTOS DA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA.....	28
Fermentação.....	30
Fermentação alcoólica	33
Fermentação láctica	34
I.4 – SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA	34
Bagaço	36
Engaços.....	37
Folhelho	37
Grainha	38
Borras.....	39
Sarros.....	39
I.5 – EFLUENTES PRODUZIDOS NO SECTOR	40
CAPITULO II – CARMIM - COOPERATIVA AGRÍCOLA DE REGUENGOS DE MONSARAZ	47
II.1 – COOPERATIVA AGRÍCOLA DE REGUENGOS DE MONSARAZ.....	47
II.2 – DESCRIÇÃO DO LOCAL	49
II.3 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DA CARMIM	52
II.4 – REDE DE ESGOTOS DA ADEGA COOPERATIVA	57
CAPITULO III – ÉPOCA BAIXA	59
III.1- INTRODUÇÃO	59
III.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
III.2.1 - Adega velha	62
III.2.2 – Filtração tangencial.....	63
III.2.3 – Linha de enchimento.....	64
III.2.4 – Caixa colectora global.....	64
III.3 – APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
III.3.1 - Recolha de efluente da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha:.....	65
III.3.2 - Recolha de efluente da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	69
III.3.3 - Recolha de efluente da higienização do equipamento de filtração tangencial.....	73
III.3.4 - Recolha de efluente da higienização das cubas de inox	75
III.3.5 - Recolha de efluente da higienização do filtro de terras de diatomáceas.....	78
III.3.6 - Recolha de efluente da caixa colectora da Adega Velha	79
III.3.7 - Recolha de efluente da caixa colectora da Linha de enchimento	86
III.3.8 - Recolha do efluente da caixa colectora	92
III.4 – CONCLUSÃO	111

CAPITULO IV- ÉPOCA DE CAMPANHA.....	116
IV.1- INTRODUÇÃO	116
IV.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	119
IV.2.1 - Adega velha.....	119
IV.2.2 – Caixa colectora global.....	120
IV.3- APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
IV.3.1 – Recolha da lavagem com água das cubas de inox (armazenagem de vinho tinto).....	121
IV.3.2 – Recolha da lavagem com água dos depósitos de inox (armazenagem de vinho branco)	124
IV.3.3- Recolha de efluente da caixa colectora da Adega Velha	126
IV.3.4 – Recolha do efluente da caixa colectora global	131
IV.4 – Conclusão	150
CAPITULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS	154
CAPITULO VI – PROPOSTA DE TRATAMENTO.....	162
DE ACORDO COM OS RESULTADOS OBTIDOS EM RELAÇÃO AOS EFLUENTES RESULTANTES DAS DUAS ÉPOCAS, E NUMA PRIMEIRA ANÁLISE, O EFLUENTE DESTA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA DEVERIA SER TRATADO NUMA ETAR COMO A REPRESENTADA NA FIGURA 48.	162
REFERÊNCIAS	165
ANEXO A – FLUXOGRAMAS DE PRODUÇÃO	167
ANEXO B – FICHAS DE SEGURANÇA DOS REAGENTES.....	180
ANEXO C – ANÁLISES AO AFLUENTE.....	212
ANEXO D – MÉTODOS ANALÍTICOS.....	218
ANEXO F – RESULTADOS DAS OPERAÇÕES NA CAIXA COLECTORA	248
ANEXO G – FUNDAMENTOS DOS MÉTODOS	300
ANEXO H – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	308
ANEXO I – CARACTERÍSTICAS DOS APARELHOS.....	323

Índice de Figuras

Figura 1: Produção mundial de vinho por continente em 2004.....	28
Figura 2: Esquema da transformação da glicose em ácido pirúvico.....	32
Figura 3: Esquema de reacção da fermentação alcoólica (Campos, 1998)	33
Figura 4: Esquema de reacção da fermentação láctica (Halpen, 1997).....	34
Figura 5: Processo de produção de vinho com identificação dos pontos de geração de efluente	45
Figura 6: Esquema dos passos gerais para a produção de vinho	48
Figura 7: CARMIM- Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz	49
Figura 8: Operações que provocam geração de efluente na Época Baixa.....	60
Figura 9: Imagens microscópicas da terra de diatomáceas (http://www.enq.ufsc.br)	66
Figura 10: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da adega velha.....	80
Figura 11: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da adega velha	80
Figura 12: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora da adega velha.....	81
Figura 13: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da linha de enchimento	88
Figura 14: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da linha de enchimento	88
Figura 15: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora da linha de enchimento.....	89
Figura 16: Evolução da cor e pH do efluente ao longo do dia 18/5 na caixa colectora global.	93
Figura 17: Evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época Baixa.	96
Figura 18: Evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época Baixa.	97
Figura 19: Evolução da temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época Baixa.....	98
Figura 20: Evolução do caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época Baixa.	99
Figura 21: Evolução do CQO (mg/L O ₂) durante os dias de recolha da Época Baixa.	100
Figura 22: Evolução do Azoto total (mg N /L) durante os dias de recolha da Época Baixa. .	101

Figura 23: Evolução do Fósforo total (mg P /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.	102
Figura 24: Evolução do Ferro (mg Fe/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.....	103
Figura 25: Evolução do Cobre (mg Cu /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.....	104
Figura 26: Evolução do Manganês (mg Mn /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.	105
Figura 27: Evolução nitratos (mg /L [NO ₃ ⁻]) durante os dias de recolha da Época Baixa.....	106
Figura 28: Evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.....	107
Figura 29: Equipamentos que geram efluente na época de campanha.....	117
Figura 30: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da Adega Velha	127
Figura 31: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da Adega Velha	127
Figura 32: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora da Adega Velha	128
Figura 33: Evolução da cor e pH das amostras recolhidas ao longo do dia 26/9 na caixa colectora durante a época de campanha	134
Figura 34: Evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época de Campanha.	135
Figura 35: Evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época de Campanha.	136
Figura 36: Evolução da Temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	137
Figura 37: Evolução do Caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	138
Figura 38: Evolução do CQO (mg/L O ₂) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	139
Figura 39: Evolução do Azoto total (mg N/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.....	140

Figura 40: Evolução do Fósforo total (mg P/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	141
Figura 41: Evolução do Ferro (mg Fe /L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	142
Figura 42: Evolução do Cobre (mg Cu/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	143
Figura 43: Evolução do Manganês (mg Mn/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	144
Figura 44: Evolução dos Nitratos (mg/L [NO ₃]) durante os dias de recolha da Época de Campanha.	145
Figura 45: Evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.....	146
Figura 46: Evolução do CQO ao longo das duas épocas.....	156
Figura 47: Evolução do Azoto total ao longo das duas épocas	157
Figura 48: Esquema da ETAR a implementar na CARMIM.....	162
Figura 49: Curva de calibração dos nitratos, ddp vs Log [NO ₃].....	227
Figura 50: Curva de calibração dos fosfatos da época baixa, Absorvância vs Concentração	232
Figura 51: Evolução do Caudal ao longo dia na caixa colectora a 8/5	250
Figura 52: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 8/5	250
Figura 53: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 8/5	251
Figura 54: Evolução do Caudal ao longo dia na caixa colectora a 9/5	253
Figura 55: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 9/5	253
Figura 56: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 9/5	254
Figura 57: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 10/5.....	256
Figura 58: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 10/5	256

Figura 59: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 10/5	257
Figura 60: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 11/5	259
Figura 61: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 11/5	259
Figura 62: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 11/5	260
Figura 63: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 14/5	262
Figura 64: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 14/5	262
Figura 65: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 14/5	263
Figura 66: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 18/5	265
Figura 67: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 18/5	265
Figura 68: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 18/5	266
Figura 69: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 21/5	268
Figura 70: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 21/5	268
Figura 71: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 21/5	269
Figura 72: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 4/6	271
Figura 73: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 4/6	271
Figura 74: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 4/6	272
Figura 75: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 25/9	274
Figura 76: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 25/9	274
Figura 77: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 25/9	275
Figura 78: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 26/9	277
Figura 79: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 26/9	277
Figura 80: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 26/9	278
Figura 81: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 27/9	280
Figura 82: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 27/9	280
Figura 83: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 27/9	281

Figura 84: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 28/9.....	283
Figura 85: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 28/9	283
Figura 86: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 28/9	284
Figura 87: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 29/9.....	286
Figura 88: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 29/9	286
Figura 89: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 29/9	287
Figura 90: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 4/10.....	289
Figura 91: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 4/10	289
Figura 92: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 4/10	290
Figura 93: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 8/10.....	292
Figura 94: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 8/10	292
Figura 95: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 8/10	293
Figura 96: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 10/10.....	295
Figura 97: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 10/10	295
Figura 98: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 10/10	296

Índice de tabelas

Tabela 1: Diferentes regiões do país e respectivas áreas dedicadas à cultura da vinha	24
Tabela 2: Produção de vinho por região vitivinícola no último triénio	25
Tabela 3: Produção de vinho por categoria no último triénio	26
Tabela 4: Produção de vinho por país em 2005	27
Tabela 5: Composição dos subprodutos em kg/hL (Costa e Belchior 1972).....	36
Tabela 6: Composição química da grainha	38
Tabela 7: Registo dos dados de recepção de uva e produção de vinho relativamente aos anos de 2004 e 2005.	47
Tabela 8: Análise de rotina a duas amostras de vinho tinto regional de 2006	49
Tabela 9: Valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha	66
Tabela 10: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da adega velha	68
Tabela 11: Valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica de vinhos tintos.	71
Tabela 12: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica.....	72
Tabela 13: Valores de pH e temperatura da higienização do equipamento da filtração tangencial.	74
Tabela 14: Comparação entre os valores práticos e teóricos dos parâmetros analisados para a recolha da higienização do equipamento da filtração tangencial.....	75
Tabela 15: Valores de pH e temperatura da higienização das cubas de inox.....	76

Tabela 16: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da higienização das cubas de inox.....	77
Tabela 17: Valores de pH e temperatura da higienização do filtro de terras de diatomáceas ..	79
Tabela 18: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora na adega velha	85
Tabela 19: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora da linha de enchimento	92
Tabela 20: Valores experimentais médios de pH, temperatura, caudal, CQO, Azoto total e fósforo total, razão C:N:P e no caso do pH da mistura para a recolha da caixa colectora global.	94
Tabela 21: Valores experimentais médios de [Fe], [Cu], [Mn], nitratos e sólidos suspensos totais para a recolha da caixa colectora global.	95
Tabela 22: Comparação entre os valores experiementais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.	109
Tabela 23: Valores de pH e temperatura da lavagem das cubas de inox.....	121
Tabela 24: Comparação entre os valores experiementais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem com água das cubas de inox.....	123
Tabela 25: Valores de pH e temperatura da lavagem dos depósitos de inox.....	124
Tabela 26: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem dos depósitos de inox	125
Tabela 27: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da caixa colectora da Adega Velha	130
Tabela 28: Valores experimentais médios de pH, temperatura, caudal, CQO, Azoto total e fósforo total e no caso do pH da mistura para a recolha da caixa colectora global.....	132

Tabela 29: Valores experimentais médios de [Fe], [Cu], [Mn], nitratos e sólidos suspensos totais para a recolha da caixa colectora global.....	133
Tabela 30: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.....	148
Tabela 31: Características médias e pH da mistura resultantes do efluente gerado na época baixa e na época alta na CARMIM.	160
Tabela 32: Métodos analíticos utilizados na determinação química dos diversos parâmetros	218
Tabela 33: Valores de CQO (mg/L O ₂) – Época Baixa	220
Tabela 34: Valores de CQO (mg/L O ₂) – Época de Campanha.....	222
Tabela 35: Valores de Azoto total (mg/L N) – Época Baixa	224
Tabela 36: Valores de Azoto total (mg/L N) – Época de Campanha.....	225
Tabela 37: Curva de Calibração – Nitratos	226
Tabela 38: Valores de ddp (mV)– Época Baixa.....	228
Tabela 39: Determinação da concentração de NO ₃ ⁻ para a época baixa	229
Tabela 40: Valores de ddp (mV)– Época de Campanha	230
Tabela 41: Determinação da concentração de NO ₃ ⁻ para a Época de Campanha	231
Tabela 42: Construção da curva de calibração para os fosfatos.....	232
Tabela 43: Valores de absorvância para a época baixa.....	233
Tabela 44: Valores de absorvância e concentrações de P, PO ₄ e P ₂ O ₅ da época baixa	235
Tabela 45: Valores de absorvância para a Época de Campanha	237
Tabela 46: Valores de absorvância e concentrações de P, PO ₄ e P ₂ O ₅ da Época de Campanha	239
Tabela 47: Valores de concentração de ferro, cobre e manganês da época baixa.....	241
Tabela 48: Valores de concentração de ferro, cobre e manganês da Época de Campanha....	242

Tabela 49: Valores de CBO (mg/L) da época baixa.....	243
Tabela 50: Registo da quantidade de substâncias não filtráveis total para a Época Baixa.....	245
Tabela 51: Registo da quantidade de substâncias não filtráveis total para a Época de Campanha	246
Tabela 52: Registo de resultados para a recolha de dia 8/Maio/2007	249
Tabela 53: Registo de resultados para a recolha de dia 9/Maio/2007	252
Tabela 54: Registo de resultados para a recolha de dia 10/Maio/2007	255
Tabela 55: Registo de resultados para a recolha de dia 11/Maio/2007	258
Tabela 56: Registo de resultados para a recolha de dia 14/Maio/2007	261
Tabela 57: Registo de resultados para a recolha de dia 18/Maio/2007	264
Tabela 58: Registo de resultados para a recolha de dia 21/Maio/2007	267
Tabela 59: Registo de resultados para a recolha de dia 4/Junho/2007	270
Tabela 60: Registo de resultados para a recolha de dia 25/ Setembro/2007.....	273
Tabela 61: Registo de resultados para a recolha de dia 26/ Setembro/2007.....	276
Tabela 62: Registo de resultados para a recolha de dia 27/ Setembro/2007.....	279
Tabela 63: Registo de resultados para a recolha de dia 28/ Setembro/2007.....	282
Tabela 64: Registo de resultados para a recolha de dia 29/ Setembro/2007.....	285
Tabela 65: Registo de resultados para a recolha de dia 4/Outubro/2007.....	288
Tabela 66: Registo de resultados para a recolha de dia 8/Outubro/2007.....	291
Tabela 67: Registo de resultados para a recolha de dia 10/Outubro/2007.....	294
Tabela 68: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora do edificio de engarrafamento a 5/Junho/2007.....	297
Tabela 69: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora da adega velha a 8/Junho/2007.....	298

Tabela 70: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora da adega velha a 11/Outubro/2007	299
--	-----

Índice de abreviaturas

VQPRD - vinho de qualidade produzido em região determinada

VLQPRD - vinho licoroso de qualidade produzido em região determinada

VEQPRD - vinho espumante de qualidade produzido em região determinada

VFQPRD - vinho frisado (levemente espumoso) de qualidade produzido em região determinada

CQO - Carência química de oxigénio

CBO - Carência bioquímica de oxigénio

COT - Carbono orgânico total

NAD⁺ - Dinucleotido de nicotinamida adenina

NADH - Resulta da redução do NAD⁺

ADP - Adenosina difosfato

ATP - Adenosina trifosfato

DOC - Denominação de Origem Controlada

CVRA - Comissão Vitivinícola da Região Alentejo

Pi - Piruvatos

UÉ - Universidade de Évora

SST - Sólidos suspensos totais

CIP – *Cleaning In Place*

Abstract

Winery wastewater Control and Monitoring

“Winery wastewater control and monitoring” is the main theme of all this work. All this occurred in CARMIM – Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz. The control and monitoring, as well as physical and chemistry features of this type of wastewater, particularly related with CARMIM, intend to represent an important instrument towards the necessity of building a pre-treatment wastewater station, before they are part of the municipal wastewater system.

The wastewater monitoring took place in two different seasons, the non-vintage and vintage season. In both seasons there were checked different operations such as, the washing of earth filtering equipment, red and white wine tanks and finally inox tank caustic washing.

At the same time, there was also possible monitoring the final wastewater resulting from the bottling line facility, “Old”Cellar (Adega Velha) and global drain boxes.

There was preformed a physical chemistry feature for each sample. These features comprehend several parameters: Chemical oxygen demand, total nitrogen, total phosphorous, nitrates, total suspended solids and metals such as iron, cupper and manganese.

Resumo

O tema deste trabalho é “Controlo e monitorização do efluente de uma indústria vitivinícola” e teve lugar na Adega Cooperativa de Reguengos de Monsaraz - CARMIM.

O controlo e monitorização, bem como a caracterização físico-química do efluente deste tipo de indústrias, especialmente na CARMIM, pretendem representar um instrumento importante no sentido da necessidade de se construir uma estação de pré-tratamento de águas residuais, antes destas fazerem parte do sistema de águas residuais municipais.

A monitorização do efluente ocorreu em duas épocas distintas, a Época Baixa e a Época de Campanha. Em cada uma das épocas foram monitorizadas operações distintas, como a lavagem dos filtros de terras de diatomáceas, a higienização do equipamento de filtração tangencial, a higienização das cubas de inox, lavagens de cubas de vinho tinto e lavagens de depósitos de vinho branco. Foi também monitorizado o efluente resultante do edifício de engarrafamento, da Adega Velha e da caixa colectora global. Acompanhou-se em cada operação e caixas colectoras, o pH, temperatura e caudal, sempre que possível.

Para cada amostra foi efectuada uma caracterização físico-química, que inclui os seguintes parâmetros: carência química em oxigénio, azoto total, fósforo total, nitratos, sólidos suspensos totais e metais como ferro, cobre e manganês.

Agradecimentos

Quero deixar registado um agradecimento a todas pessoas que de forma directa ou indirecta influenciaram e permitiram a realização deste estágio curricular.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Luís Martins e Engenheiro Rui Veladas, um enorme e sincero obrigado.

Ao Professor Doutor Luís Martins por ter acompanhado não só ao longo do estágio curricular mas também por me ter acompanhado em todas as etapas ao longo da minha formação académica. Obrigado por todo o apoio, disponibilidade e interesse.

Ao Engenheiro Rui Veladas, por todo o apoio ao longo da realização do estágio, tanto na disponibilização de documentos e conhecimentos, como nas facilidades concedidas, colocando ao meu dispor meios físicos e humanos de modo a permitir que o trabalho de campo fosse realizado.

Quero agradecer à CARMIM por me ter recebido, a todos os seus colaboradores que de forma directa ou indirecta contribuíram de modo significativo para a elaboração deste trabalho, o meu sincero obrigado.

Quero agradecer especialmente à Engenheira Helena Godinho, à Madalena Simões, ao Sr. Alfredo, ao Sr. Domingos, ao Sr. Cruz, à Mariana Conchinha e ao Rodrigo por toda a paciência demonstrada.

Agradeço à Engenheira Maria do Céu e à D.Lena pela ajuda, transmissão de conhecimentos e disponibilidade oferecida.

O meu sincero obrigado à D.Manuela e D. Deolinda por todo o apoio prestado, com reagentes e acima de tudo com companheirismo e boa disposição.

Aos meus amigos, também colegas de curso, especialmente Alice, Vanessa, Rosa, Rita e Rui, pelo apoio, incentivo e ajuda ao longo destes anos de estudo, saídas e lanchinhos, o meu enorme e sincero obrigado.

À minha Amiga e irmã Susana, quero agradecer por seres única e nunca desistires de mim.

Ao meu namorado, mas acima de tudo Amigo, Ricardo um enorme e profundo obrigado por todos os momentos em que não me deixaste desistir e me deste uma palavra de conforto. As palavras seriam injustas para descrever todo o apoio que me promoveste. Este trabalho também é teu.

Quero agradecer à minha família, em especial aos meus Pais, Avós, irmão e Maria João, porque sem vocês nada disto seria possível nem faria sentido. São a melhor família do mundo, o meu sincero e profundo obrigado por me acompanharem ao longo da minha vida académica e por estarem sempre presentes tanto nos momentos alegres como nos menos alegres.

Este trabalho também é vosso.



Capítulo I – Introdução

Objectivo

O objectivo geral do trabalho é a caracterização dos efluentes produzidos por uma indústria vitivinícola da região Alentejo. Pretende-se dar um contributo para a avaliação quantitativa e qualitativa dos efluentes produzidos, em função das actividades realizadas e da sazonalidade do sector.

Esta caracterização deverá ser importante na futura escolha de métodos e processos de tratamento dos efluentes.

Em particular, monitorizar-se-ão alguns dos parâmetros mais importantes do ponto de vista legal/ambiental, como por exemplo: pH, temperatura, sólidos suspensos totais (SST), carência química em oxigénio (CQO), azoto total, fósforo total, nitratos e alguns metais, como o ferro, cobre e manganês.

O período deste estudo incluiu a época de campanha da vindima, bem como a época baixa (engarrafamentos, lavagens, aproveitamento de subprodutos) tendo como finalidade avaliar os reflexos que cada actividade possui na produção de efluente.

I.1 – Enquadramento do tema

Portugal oferece extraordinárias condições de clima e solo para a cultura da vinha. Assim, a viticultura representa aproximadamente 50% do sector agrícola nacional, sendo considerada



uma das culturas prioritárias e que mais possibilidade tem de competir no mercado global, estimando-se o potencial vitícola em 254.418 hectares. A diversidade das castas de uva originariamente portuguesas confere ao vinho nacional características e qualidades únicas no mundo.

Assim, torna-se importante estudar os processos relacionados com este tipo de sector. Uma consequência relacionada com os processos levados a cabo em indústrias deste sector é a produção contínua de efluentes de composição e características que variam sazonalmente e de ano para ano, o que pode colocar problemas ambientais.

Mas, há que realçar que as questões ambientais são elementos essenciais para a competitividade da indústria alimentar. Alterações nos processos, recuperação de subprodutos e reutilização de efluentes, são algumas das medidas possíveis que as empresas deste sector podem implementar tendo em vista uma política de eco-eficiência.

Esta problemática assume especial relevo na indústria vitivinícola, dado gerar efluentes que, dependendo da sua composição e das cargas orgânicas associadas, podem representar um sério problema ambiental não apenas em Portugal mas, também, em muitos outros países produtores de vinho.

A Carmim pretende fazer a identificação dos pontos de geração de efluente, as respectivas quantidades, bem como a composição físico-química do efluente gerado. De acordo com estes parâmetros pretende-se fazer uma proposta de tratamento.



I.2 – Indústria vitivinícola em Portugal

Portugal é um país onde o vinho atinge uma expressão económica considerável, com uma produção média anual de $70 \cdot 10^5$ hL de vinho, o que corresponde a uma vinificação de $10 \cdot 10^6$ ton/ano de uvas.

De acordo com o último inventário do Ficheiro Vitivinícola do Continente (datado de 1 de Setembro de 2004), Portugal detém uma superfície vitícola com uma área total de 236.704 hectares de vinha. Existem ainda 17.124 ha de direitos de plantação por utilizar e 590 ha de direitos mantidos em reserva. (www.enovitportugal.com/)

De acordo com a Tabela 1, Douro e Trás-os-Montes é a região líder com 68.455 ha dedicados à cultura da vinha, seguindo-se as Beiras com 56.910 ha e o Minho com 32.881 ha. A Estremadura tem 25.339 ha cultivados, o Alentejo 21.741 ha e o Ribatejo com 20.238 ha. Por outro lado, as Terras do Sado com 9.041 ha e o Algarve com 2.098 ha, são as regiões de menor superfície vitícola. (www.enovitportugal.com/)



Tabela 1: Diferentes regiões do país e respectivas áreas dedicadas à cultura da vinha

Região	Área (ha)
Minho	32.881
Douro e Trás-os-Montes	68.455
Beiras	56.910
Estremadura	25.339
Ribatejo	20.238
Terras do Sado	9.041
Alentejo	21.741
Algarve	2.098
Total	236.704

A produção de vinho coloca Portugal em quinto lugar na tabela dos mais importantes produtores da comunidade, de acordo com os dados da Comissão Europeia. A nível mundial, Portugal ocupa o décimo primeiro lugar (Fonte: Office International de la Vigne et du Vin).
(www.enovitportugal.com/)



A Tabela 2 apresenta a produção de vinho por região vitivinícola portuguesa no último triénio. (www.enovitportugal.com/)

Tabela 2: Produção de vinho por região vitivinícola no último triénio

Produção por região vitivinícola (1000 hl)			
Região	2003/2004	2004/2005	2005/2006
Minho	843	988	940
Trás-os-Montes	1943	1871	1971
Douro	1726	1646	1716
Restantes regiões de Trás-os-Montes	216	226	255
Beiras	1212	1196	1353
Dão	439	371	480
Bairrada	311	374	409
Restantes regiões das Beiras	463	451	464
Ribatejo	884	845	686
Estremadura	1125	1295	1181
Terras do Sado	427	373	338
Alentejo	817	826	693
Algarve	31	24	28
Madeira	49	41	43
Açores	10	21	20
Total	7341	7480	7253



A Tabela 3 representa a produção de vinho por categoria no último triénio.
(www.enovitportugal.com/)

Tabela 3: Produção de vinho por categoria no último triénio

Produção por categoria						
Categoria	2003/2004		2004/2005		2005/2006	
	1000 hl	%	1000 hl	%	1000 hl	%
VQPRD ^[1]	2299	31	2285	31	2432	34
VLQPRD	880	12	1002	13	928	13
Vinho Regional	1661	23	1572	21	1428	20
Vinho de Mesa	2500	34	2622	35	2466	33
Total	7340	100	7481	100	7254	100

^[1]Inclui os VEQPRD (vinho espumante de qualidade produzido em região determinada)e VFQPRD (vinho frisado de qualidade produzido e região determinada).

Em 2005, Portugal estava entre os 12 maiores produtores de vinho, como mostra a Tabela 4:
(www.enovitportugal.com/)



Tabela 4: Produção de vinho por país em 2005

Produção de vinho por país em 2005		
Classificação	País	Produção (toneladas)
1	França	5 329 449
2	Itália	5 056 648
3	Espanha	3 934 140
4	Estados Unidos	2 232 000
5	Argentina	1 564 000
6	China	1 300 000
7	Austrália	1 274 000
8	África do Sul	1 157 895
9	Alemanha	1 014 700
10	Chile	788 551
11	Portugal	576 500
12	Roménia	575 000
13	Rússia	512 000
14	Hungria	485 000
15	Grécia	437 178
16	Brasil	320 000
17	Áustria	258 000
18	Ucrânia	240 000
19	Moldávia	230 000
20	Croácia	180 000



A Figura 1 mostra a produção mundial de vinho por continente no ano de 2004. Através da análise da figura constata-se que a produção mundial de vinho é dominada pela Europa – cerca de 59.7%. Sendo que a União Europeia representa cerca de 59.7% da produção mundial de vinho e a América representa cerca de 11.9%. (<http://www.confagri.pt/>)

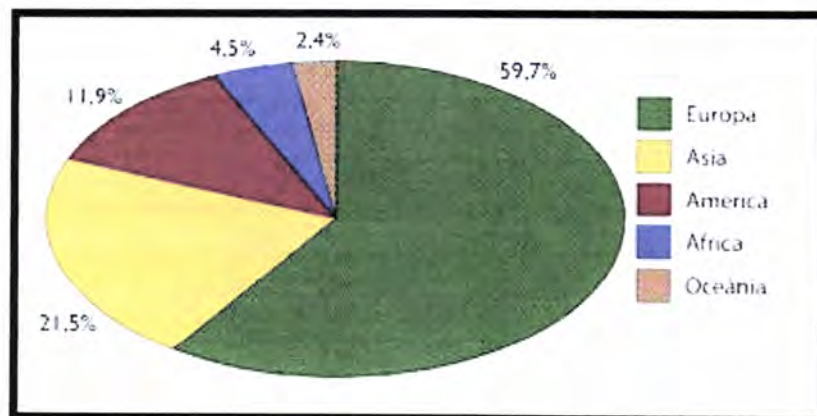


Figura 1: Produção mundial de vinho por continente em 2004

I.3 – Produtos da indústria vitivinícola

O vinho é o produto obtido por fermentação alcoólica total ou parcial de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mosto de uva.

Existem cinco tipos distintos de vinhos: os vinhos tintos, os brancos, os rosés, os espumantes e os vinhos fortificados. Em Portugal existe um tipo de vinho específico, o vinho verde, que



pode ser tinto ou branco, mas devido à sua acentuada acidez pode ser considerado como uma categoria à parte. (<http://www.wikipedia.org/>)

Os vinhos tintos podem ser obtidos através das uvas tintas ou das tintureiras (aquelas em que a polpa também possui pigmentos), a sua produção resulta, usualmente, de mostos não-clarificados, preparados a partir de uvas desengaçadas e esmagadas.

Os vinhos brancos podem ser obtidos através de uvas brancas ou de uvas tintas desde que as cascas dessas uvas não entrem em contacto com o mosto e que essas não sejam tintureiras, é produzido, regra geral, pela fermentação dum mosto clarificado, obtido depois do desengace, seguida do esmagamento dos bagos resultantes e posterior clarificação.

Os vinhos rosés podem ser feitos de duas maneiras: misturando-se o vinho tinto com o branco ou diminuindo o tempo de maceração (contacto do mosto com as películas) durante a vinificação do vinho tinto.

O espumante é um vinho que passa por uma segunda fermentação alcoólica, que pode ser na garrafa, chamado de método tradicional ou *champenoise*, ou em autoclaves (tanques isobarmétricos) chamadas *charmat*. Ambas as formas de vinificação fazem a fermentação em recipiente fechado incorporando assim CO₂ ao líquido e dando origem às borbulhas ou *pérlage*.

Os vinhos fortificados são aqueles em que a fermentação alcoólica é interrompida pela adição de aguardente vínica (~70% vol). O grau alcoólico final dos vinhos fortificados fica entre 19-



22% vol. Os mais famosos são o vinho Madeira (Portugal); o xerez (Espanha) e o Marsala (Sicília).

Fermentação

A fermentação é um conjunto de reacções químicas controladas enzimaticamente, em que uma molécula orgânica (geralmente a glicose) é degradada em compostos mais simples, libertando energia. Este processo tem grande importância económica, sendo utilizado no fabrico de bebidas alcoólicas e pão, entre outros alimentos. (<http://curlygirl.naturlink.pt>)

Estudos realizados por Pasteur permitiram verificar que a fermentação alcoólica estava sempre associada ao crescimento de leveduras, mas que se estas fossem expostas a quantidades importantes de oxigénio produziriam (em vez de álcool e dióxido de carbono) água e dióxido de carbono. Destas observações, Pasteur concluiu que a fermentação é o mecanismo utilizado pelos seres vivos para produzir energia na ausência de oxigénio.

Já em 1897, o químico alemão Buchner demonstrou que a fermentação era apenas uma sequência de reacções químicas, podendo ocorrer fora de células vivas. Foi este estudo que conduziu à descoberta das enzimas (enzima = na levedura) e permitiu a compreensão do metabolismo celular em toda a sua globalidade.

Em 1930, os bioquímicos alemães Embden e Meyerhof descobriram a totalidade das etapas deste processo, pelo que essa sequência também é conhecida por cadeia de Embden-Meyerhof.



Pode-se considerar as reacções da fermentação divididas em duas partes principais: a glicólise e a redução do ácido pirúvico.

A glicólise é o conjunto de reacções iniciais da degradação da glicose, semelhantes em todos os tipos de fermentação e na respiração aeróbia. Tem início com a activação da glicose, que recebe dois grupos fosfato, fornecidos pelo ATP, que se transforma em ADP. Por este processo de fosforilação, a glicose transforma-se em frutose 1,6-difosfato (molécula com 6 carbonos e dois fosfatos) que será quebrada em duas moléculas de gliceraldeído 3-fosfato (molécula com 3 carbonos e um fosfato), pois é altamente instável. A energia desta quebra permite a ligação de um outro grupo fosfato inorgânico a cada uma destas moléculas, que se tornam gliceraldeído 1,3-difosfato. Estes grupos fosfato, energéticos, são então transferidos para moléculas de ADP, transformando-as em ATP. O gliceraldeído transforma-se, por sua vez, em ácido pirúvico.



O processo pode então ser descrito pela figura 2: (<http://curlygirl.naturlink.pt>)

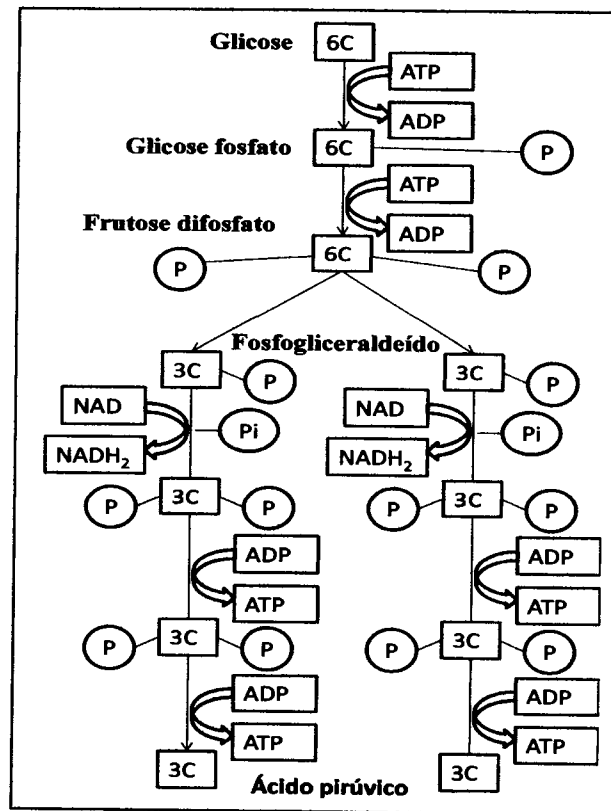


Figura 2: Esquema da transformação da glicose em ácido pirúvico

Dependendo do tipo de microrganismo presente, a fermentação pode ser de três tipos:

Fermentação alcoólica - produz como produtos finais etanol e dióxido de carbono, que podem ser utilizados pelo Homem na produção de vinho, cerveja e outras bebidas alcoólicas e do pão;

Fermentação acética - produz como produto final o ácido acético, utilizado na produção de vinagre;

Fermentação láctica - produz como produto final o ácido láctico, geralmente a partir da lactose do leite. O abaixamento do pH causado pela acumulação do ácido láctico causa a coagulação das proteínas do leite e a formação do coalho usado no fabrico de iogurtes e queijos.



Fermentação alcoólica

Na fermentação alcoólica, o ácido pirúvico (3C) é descarboxilado, libertando assim dióxido de carbono (CO_2) e originando uma molécula de etanol (2C). Essa redução deve-se à transferência de um H do NADH, formado durante a glicólise, que passa à sua forma oxidada (NAD^+), podendo ser novamente reduzido. O rendimento energético final é de 2 ATP, formados durante a glicólise, ficando grande parte da energia da glicose armazenada no etanol. (<http://www.scielo.br>)

O esquema de reacção é o seguinte:

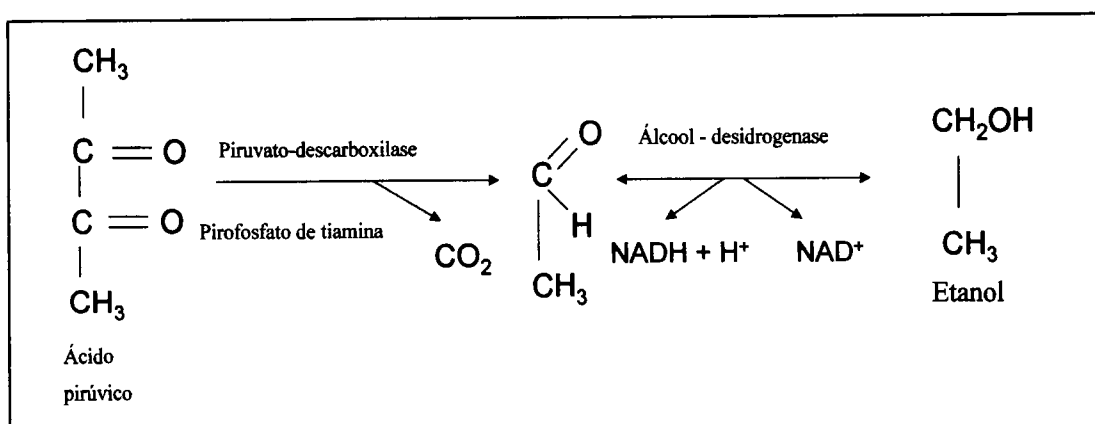
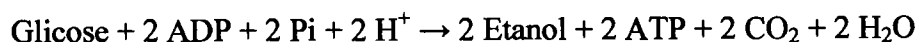


Figura 3: Esquema de reacção da fermentação alcoólica (Campos, 1998)

A reacção global da glicólise anaeróbia com fermentação alcoólica será: (Campos, 1998)





Fermentação láctica

Consiste na transformação do ácido málico em ácido láctico (reacção ainda pouco conhecida), limitando a acidez fixa dos vinhos e produzindo gás carbónico que dá origem ao característico "pico" ou "agulha" dos Vinhos Verdes. É principalmente encorajada nos Vinhos Verdes tintos. (<http://www.vinhoverde.pt/>)

A conversão do ácido málico em ácido láctico é pouco conhecida, embora se admita o esquema seguinte:

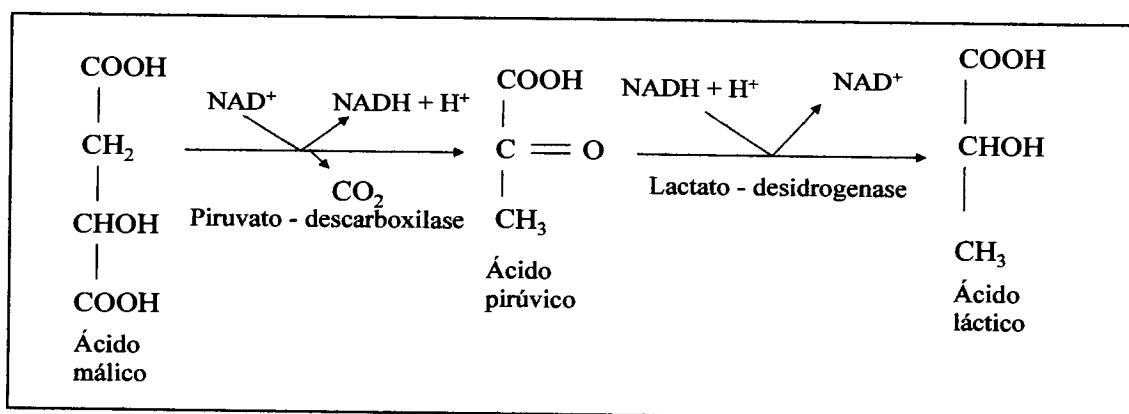


Figura 4: Esquema de reacção da fermentação láctica (Halpen, 1997)

Ocorreria pois, uma descarboxilação com posterior redução e, como apenas o L-malato é convertido em L-lactato, torna-se necessária a presença de uma L(+)- lactato desidrogenase específica ou outro processo adequado. (Halpen, 1997)

I.4 – Subprodutos da indústria vitivinícola

Os subprodutos de qualquer indústria possuem interesse do ponto de vista ambiental e, principalmente, económico.



Esta importância torna-se ainda mais relevante quando um sector tem elevado peso na economia de um país, como é o sector vitivinícola. Os subprodutos da vinificação caracterizam-se como sendo: o bagaço, as grainhas, o folhelho, os engaços, as borras e o sarro; da sua industrialização surgem diversos produtos, destacando-se a aguardente, o álcool etílico e o ácido tartárico.

O tratamento de subprodutos agrícolas está a merecer cada vez maior atenção, tendo em vista o seu aproveitamento, a despoluição do ambiente e, em numerosos casos, e sempre que possível, com ambas as finalidades. (Santos e Campos, 1986)

O aproveitamento dos subprodutos secundários da vinificação tem nestes últimos anos merecido a atenção dos responsáveis pela política vitivinícola. Assim sendo, é importante conhecer a sua contribuição e respectiva composição dos subprodutos. Costa e Belchior (1972) referem que para produzir 100 litros de vinho branco obtêm-se 31,17 kg de subprodutos, e 25 kg para o mesmo volume de vinho tinto.

A tabela 5 elucida a composição dos subprodutos da indústria vitivinícola (kg/hL).



Tabela 5: Composição dos subprodutos em kg/hL (Costa e Belchior 1972)

	Vinificação	
	Em branco	Em tinto
Engaços	4	3
Bagaço	17	13.5
Grainha	4	4
Borra (líquida)	6	4.4
Sarro	0.17	0.10

Bagaço

O bagaço é o principal subproduto da vinificação, não só pela sua riqueza alcoólica e tartárica, mas também pelo interesse económico de alguns dos seus componentes físicos. É o produto resultante da prensagem das massas vínicas, constituídas pelas partes sólidas das uvas e pelo mosto ou pelo conjunto mosto/vinho que as embebe. (www.ipv.pt/)

O Regulamento (CE) 1493/99 define-o como sendo o resíduo da prensagem das uvas frescas, fermentado ou não.

O bagaço da uva é um abundante subproduto (cerca de 200.000 toneladas/ano) da indústria vitivinícola.

A sua composição química varia entre limites bastante díspares, segundo o tipo de bagaço, a natureza das castas de que provêm, o modo de vinificação, as condições atmosféricas que presidem à vegetação da vinha, as quais têm uma influência marcada na composição das uvas, os sistemas de condução da vinha e o estado sanitário das uvas no momento da vindima, indo influenciar também a composição dos seus subprodutos.



O bagaço é constituído principalmente por água, cerca de 60-70%, vinho e borras, sendo estes dependentes da prensagem; álcoois, principalmente o etanol, e também o metanol, glicerol e álcoois superiores; aldeídos, ésteres, ácidos voláteis, polifenóis e taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar.

Engaços

São as matérias-primas mais pobres e de valorização mais simples. (www.ipv.pt/)

Considera-se que contém um teor aproximado de 50% de água, e que na matéria seca predomina a celulose (30 – 40%) e a lenhina e em menor quantidade, matéria tartárica.

O seu aproveitamento está limitado, como base de um “composto” ou como matéria-prima da indústria do papel e de materiais de construção, como combustível e estrume, podendo ainda ser utilizado para a obtenção de proteína vegetal, devido ao seu elevado teor celulósico. O seu aproveitamento como combustível é absolutamente viável.

Os engaços resultantes do processo produtivo da CARMIM, tem como destino a fertilização dos solos dos associados.

Folhelho

Conjunto constituído essencialmente pelas películas das uvas, após desidratação e separação das grainhas e engaços, bem como pequenos fragmentos de engaço. (www.ipv.pt/)

Pode ser utilizado como adubo húmico (tanto seco, como húmido) ou incorporado em alimentos compostos para animais, e ainda como combustível.



Grainha

A grainha constitui 20 a 25% do peso do bagaço húmido e cerca de 40% do bagaço fortemente prensado e desengaçado. Representa 3% em relação ao peso da uva. Segundo o mesmo autor, a composição média da grainha após secagem está representada na tabela 6: (www.ipv.pt/)

Tabela 6: Composição química da grainha

Análise (valor recomendado)	Composição
Água (<13%)	2-10%
Matérias minerais	2.7-8.9%
Matérias gordas	5.2-7.8%
Proteínas (>11%)	10.0-15.6%
Celulose (<22%)	20.0-27.0%
Taninos	0.2-0.6%
Matérias azotadas digeríveis	3.3-3.9%

As grainhas, depois de individualizadas, convenientemente secas e limpas, poder-se-ão utilizar para extrair óleo. Podem ser também utilizadas nas indústrias de rações e adubos e extracção de taninos para as indústrias enológica e farmacêutica. A partir das grainhas é possível extrair proteínas, taninos, extractos aromáticos, etanol e lenhina.

Devido ao seu poder calórico é viável serem usadas com combustível, substituindo assim a nafta ou outros combustíveis de elevado custo.



Borras

O Regulamento (CE) 1493/99 define borra de vinho como o resíduo que fica depositado nos recipientes que contenham vinho após a fermentação, ou aquando da armazenagem, ou após tratamento autorizado, bem como o resíduo obtido pela filtração e/ou pela centrifugação deste produto. São também considerados borras de vinho os resíduos que ficam depositados nos recipientes que contenham mostos de uvas. (www.ipv.pt/)

Uma quantidade de 140 kg de uvas produz, aproximadamente, 1 hL de vinho, dando 5,5 kg de borras líquidas com 4,5% de álcool.

As borras constituem um valioso subproduto a ter em conta na tecnologia da vinificação. São formadas por: 70 a 90% de vinho, 2,5 a 4% de substâncias tartáricas (cristais de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio), 6,5 a 7,5% de substâncias diversas que incluem os detritos vegetais (grainhas, películas e engaços), partículas de terra, 4 a 5% de leveduras da fermentação, sílica, ácido pécico e pectato de cálcio, substâncias albuminóides livres e combinados com tanino, fosfato de cálcio e de bário, ácido fosfórico, sulfatos, etc.

Após extracção do álcool e ácido tartárico, as borras podem ser utilizadas como fertilizante. Podem, ainda, ser aproveitadas para a extracção de leveduras e de matéria corante, e também para a alimentação animal.

Sarros

Os sarros correspondem aos resíduos deixados pelos vinhos nas paredes dos recipientes que os contêm, formando um revestimento bastante duro. Nos vinhos normais os sarros apresentam a seguinte composição: bitartarato de potássio (70%), tartarato de cálcio (10%), substâncias diversas (20%). Os sarros removem-se por dissolução em água quente e/ou por



vapor durante a lavagem e desincrustação das cubas; depois de secos são de fácil conservação.

(www.ipv.pt/)

REUTILIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS

O bagaço, sementes e borras, efluentes resultantes da estabilização tartárica e restos de vinhos podem ter valor na produção de compostos como corantes alimentares E163, óleo alimentar, ácido tartárico, 1,3- propanodiol e dihidroxiacetona. Por outro lado, os restos de uva podem sofrer compostagem, sendo a solução final utilizada para correcção orgânica do solo e o bagaço pode ser vendido a destilarias. (Brito, *et al.*,2007)

I.5 – Efluentes produzidos no sector

As indústrias vitivinícolas e as destilarias geram anualmente grandes volumes de efluentes. Estes são principalmente originados em várias operações de lavagem durante o esmagamento e prensagem das uvas, bem como no enxaguamento dos tanques de fermentação, barris e outros equipamentos ou superfícies. (Brito *et al.*,2007)

Os caudais de efluentes e as respectivas cargas poluentes variam consideravelmente ao longo do ano, sendo dependentes das tarefas realizadas, das tecnologias empregues e do tipo de produto final (vinho branco, tinto e especiais). Estas características tornam estes efluentes de carácter único sendo difícil a sua reutilização e o seu tratamento extremamente complexo.

Os principais impactos ambientais associados ao sector vitivinícola são a poluição da água, degradação do solo e vegetação, resultante das práticas de descarga de efluentes líquidos e



sólidos, bem como as emissões de odor e contaminação do ar resultantes do manuseamento de matérias-primas e emissão de efluentes, sólidos e semi-sólidos resultantes do processo de vinificação. Outros tipos de impactos ambientais são os ruídos associados às bombas, aos refrigeradores, às prensas, bem como outro equipamento da adega. Outro tipo de ruído é o que está associado aos veículos, principalmente durante a época de campanha. (EPA, 2004)

O processo de produção de vinho é sazonal, com elevada actividade no Outono, que corresponde a vindimas e a fermentações; uma actividade com importância muito menor ocorre na Primavera, por ocasião das transfegas (período de vendas) e filtrações e uma actividade muito reduzida durante o Inverno e o Verão. Os efluentes vitivinícolas contêm quatro tipos principais de poluentes: (Brito, *et al.*, (2007))

- Resíduos de subprodutos: raízes, caules, sementes, películas dos frutos, borras, lodo, tártaro, etc.
- Perdas de produtos em bruto: mostos e vinhos podem-se perder acidentalmente durante as lavagens.
- Produtos usados nos tratamentos dos vinhos: agentes de clarificação, terras de filtração, etc..
- Produtos de limpeza e desinfecção usados para a lavagem de materiais e solos.

Os constituintes dos mostos e dos vinhos estão presentes nos efluentes em proporções variáveis: açúcares, etanol, esterres, glicerol, ácidos orgânicos (por exemplo: cítrico, tartárico, málico, láctico, acético), compostos fenólicos (matéria corante e taninos) e uma numerosa população de bactérias e leveduras.



Os valores de volume de rejeição por volume de vinho produzido variam de indústria para indústria com valores extremos compreendidos entre $0.1\text{m}^3/\text{m}^3$ e $2.4\text{m}^3/\text{m}^3$. Relacionando a água de consumo com o volume de vinho produzido, Pévost e Gouzenes (2003) referem valores entre $0.3\text{m}^3/\text{m}^3$ e $2.5\text{m}^3/\text{m}^3$.

Em linhas gerais o processo de produção de vinho é o seguinte: a uva depois de vindimada é recebida na adega onde acontece o seu desengace e esmagamento, dando assim origem a mosto. Este mosto sofre fermentação em tanques de fermentação. O vinho resulta da fermentação do mosto, sendo depois transfegado para outros depósitos. Nos depósitos (ou cubas) é conservado, para ser posteriormente clarificado, estabilizado, filtrado e finalmente engarrafado.

As operações de lavagem que ocorrem durante os vários processos de produção de vinho que estão na origem da rejeição das elevadas cargas de efluentes são a lavagem e desinfecção dos materiais, como os materiais de recepção da uva (balanças, funis, tegões, prensas, transportes e bombas de transporte), limpeza dos pavimentos com ou sem adição de produtos de limpeza, enxaguamento das cubas de fermentação e de clarificação, enxaguamento das cubas depois da transfega, dos filtros de terras, das linhas de transfegas, lavagem das barricas, higienização da linha de engarrafamento, bem como efluentes do laboratório e águas pluviais desviadas ou capturadas, no sistema de efluentes.

Assim, tendo em conta estas operações e o processo de produção do vinho, é importante compreender quais são os pontos de geração de efluente ao longo do processo. (Vlyssides *et al.*, 2005)



- Recepção da uva: tem lugar por aproximadamente quinze dias no final de Agosto e prolonga-se até Outubro. O efluente nesta etapa resulta da lavagem da maquinaria mecânica e dos pavimentos.

- Produção de mosto: as uvas entram numa prensa pneumática produzindo mosto e resíduos sólidos. A quantidade de mosto produzida é aproximadamente 80 litros/ 100kg de uvas. O efluente produzido nesta etapa resulta da lavagem da maquinaria (prensa pneumática e dos parafusos de remoção dos resíduos sólidos), lavagem das salas de produção, perdas de mosto durante as transfegas para as cubas de fermentação, bem como a pré-lavagem das cubas de fermentação. A quantidade de água que é usada para a limpeza das cubas de fermentação e dos tanques de armazenamento de vinho depende do tamanho dos tanques.

- Fermentação: tem lugar nas cubas de fermentação e dura aproximadamente quinze dias em cada tanque desde o dia em que fica preenchido com aproximadamente 80% de mosto. Nesta etapa não é produzido qualquer tipo de efluente.

- Decantação: tem lugar depois da fermentação. Durante a decantação, o vinho sobrenadante é separado das borras e é alimentado através de bombas a tanques vazios que são preenchidos a 100% para posterior estabilização. As borras são 5% v/v e são utilizadas para a produção de álcool. A produção de efluente nesta etapa resulta da lavagem dos tanques de estabilização, da limpeza das bombas de decantação, da lavagem da casa de produção, bem como de perdas durante a decantação do vinho.



- Maturação / Estabilização: tem lugar nos tanques e dura aproximadamente quinze dias por cada tanque que é preenchido a uma capacidade de 100% com vinho decantado. Nesta etapa não há produção de efluente.

- Filtração: o vinho produzido é filtrado de modo a aperfeiçoar a sua qualidade e tem lugar no filtro de terras de diatomáceas, sendo decantado para tanques vazios. O efluente produzido nesta etapa resulta da lavagem dos tanques, da pré-lavagem dos tanques de armazenamento, da limpeza dos filtros, da bomba de transporte, da lavagem da sala de produção, bem como de possíveis perdas de vinho que ocorrem durante as transfegas. A terra de diatomáceas no final da filtração é recolhida e normalmente co-compostada com os resíduos sólidos sendo vendida como fertilizante.

- Transporte / Venda: o vinho produzido é vendido em volume ou engarrafado sendo descarregado para tanques de transporte ou para a linha de engarrafamento. Esta etapa dura aproximadamente um semestre, do fim de Janeiro ao fim de Julho e o efluente produzido resulta da lavagem dos tanques, das bombas de transporte e da linha de enchimento.

O esquema seguinte representa o processo de produção de vinho com identificação dos pontos de geração de efluente: (Vlyssides *et al.*, 2005)

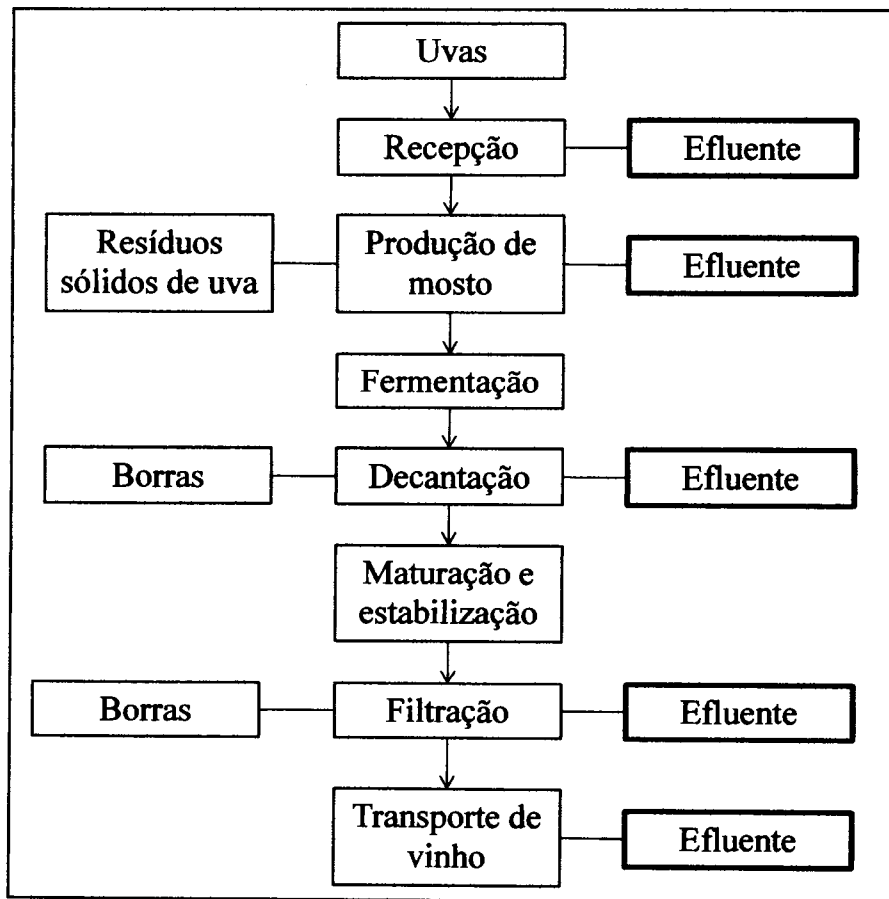


Figura 5: Processo de produção de vinho com identificação dos pontos de geração de efluente

Tendo em conta a carga poluente deste tipo de efluentes há necessidade de se promover uma caracterização físico-química e entender o tipo de impactos ambientais que o efluente pode ter, tendo em conta cada parâmetro analisado, como o seu CQO, CBO, acidez e alcalinidade – pH, nutrientes como o azoto e o fósforo, metais pesados como o cobre, ferro, manganês e sólidos suspensos totais. (EPA, 2004)

A quantidade de matéria orgânica, que é medida em termos de CQO e CBO, consome o oxigénio quando é descarregada nas águas, levando à morte de peixes e outros organismos



aquáticos. O odor resultante da decomposição anaeróbia é incómodo se o efluente for descarregado em lagoas, a céu aberto ou aplicado em terras.

A acidez e alcalinidade, determinadas pelo pH, provocam morte dos organismos aquáticos a intervalos extremos de pH. Pode afectar a actividade microbiana no processo de tratamento biológico do efluente. Pode influenciar a solubilidade dos metais pesados no solo, disponibilidade e/ou toxicidade nas águas. Pode igualmente afectar o crescimento das culturas nos solos.

Os nutrientes como o azoto e fósforo provocam eutrofização ou crescimento de algas, quando são descarregados em água ou armazenados em lagoas; o crescimento das algas pode por sua vez provocar odores indesejáveis. Podem ser tóxicos para as culturas se as quantidades forem elevadas.

Metais pesados como o cobre, ferro e manganês podem, acima de certos teores, ser tóxicos para as plantas e animais.

Por sua vez, os sólidos suspensos totais reduzem a porosidade do solo levando a uma redução na captação de oxigénio pelas plantas. Podem reduzir a transmissão de luz nas águas, o que compromete a saúde do ecossistema. Pode ocorrer redução dos habitats naturais, originados pela decomposição anaeróbia.



Capítulo II – CARMIM - Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz

II.1 – Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz

A CARMIM foi criada em 23 de Novembro de 1962 por doze pequenos e médios viticultores com a designação de Adega Cooperativa de Reguengos de Monsaraz, C.R.L.. Em 31 de Março de 1971 a designação da empresa alterou-se para a designação actual. (Manual de boas praticas da CARMIM)

Actualmente, as instalações da CARMIM estendem-se por mais de cinco hectares onde para além das áreas principais como as Adegas e Engarrafamento, se distinguem outras reservadas para várias actividades, todas inseridas num contexto de crescente valorização das produções dos seus associados.

A tabela seguinte é um registo dos dados de recepção de uva e produção de vinho (branco e tinto) relativamente aos anos de 2004 e 2005.

Tabela 7: Registo dos dados de recepção de uva e produção de vinho relativamente aos anos de 2004 e 2005.

Ano	Quantidade de Uva (Kg)	Produção de Vinho (L)
2004	23 028 581	17 402 750
2005	15 825 637	11 540 150

Na CARMIM, são produzidos os seguintes tipos de vinhos: Vinho tinto, Vinho branco, Vinho espumante, Vinho Rosé, Vinho licoroso, Aguardente vínica e Aguardente bagaceira. (Fluxogramas em anexo – Anexo A)



Na figura seguinte estão representados os passos gerais para a produção de vinho. (Brito, *et al.*, 2007)

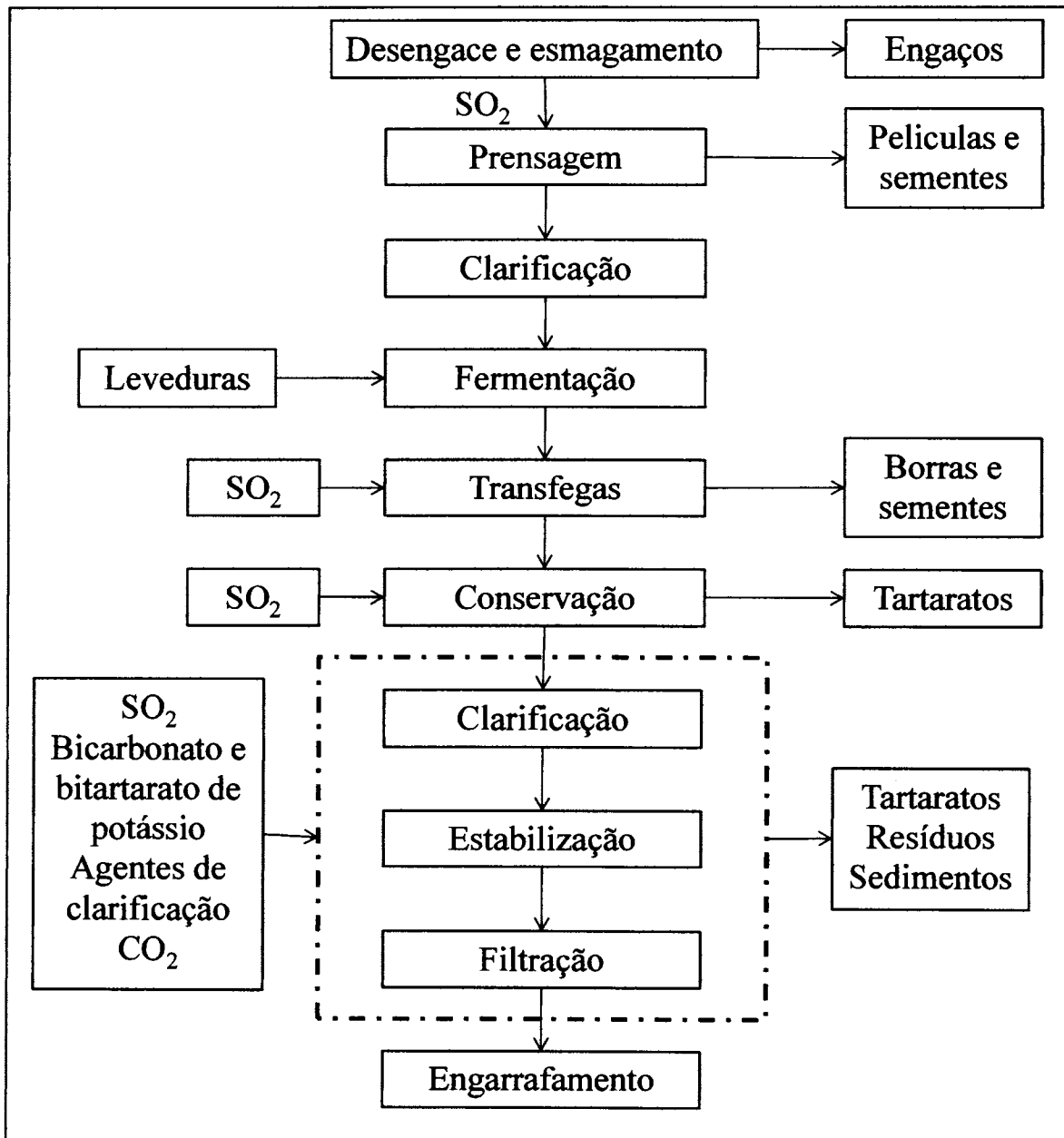


Figura 6: Esquema dos passos gerais para a produção de vinho



Segundo uma análise físico-química efectuada a vinhos regionais, esta apresenta as características apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 8: Análise de rotina a duas amostras de vinho tinto regional de 2006

(Análises realizadas em 2006-01-03)

Espécie	Ano	Quantidade (hectolitros)	Teor alcoólico adquirido (%v/v)	Acidez total (g/L)	pH	Massa volúmica (g/L)
Vinho regional tinto	2006	4200	13.7	0.55	5.2	992.6
Vinho regional tinto	2006	4200	13.6	0.55	5.1	992.0

II.2 – Descrição do local

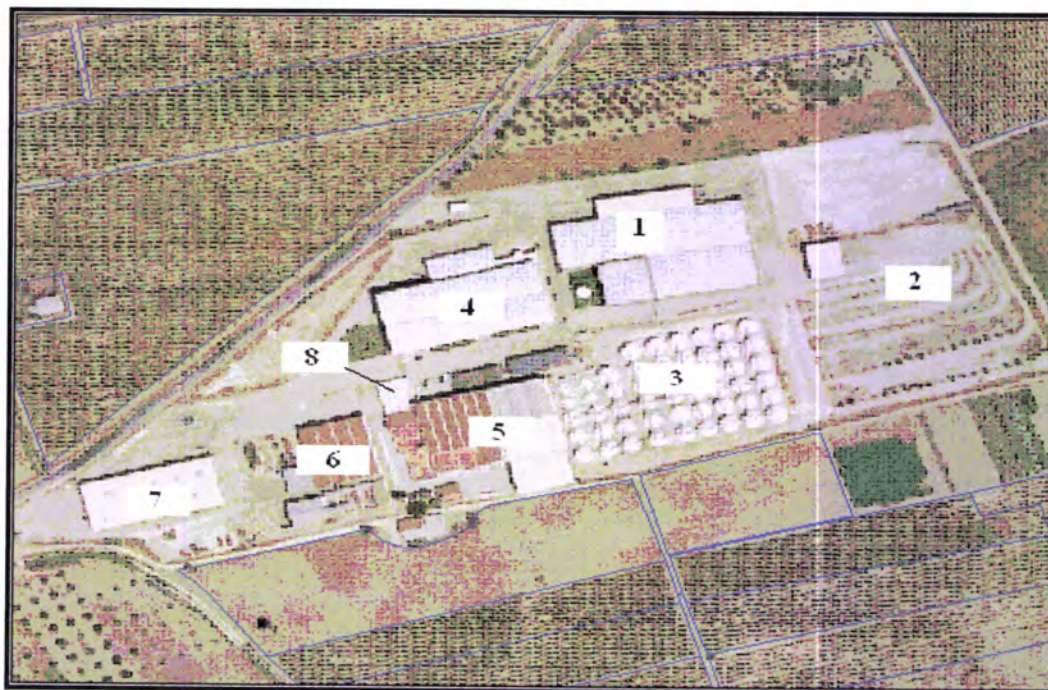


Figura 7: CARMIM- Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz



Legenda da figura:

1. Edifício de engarrafamento
2. Parque de recepção e análise da uva
3. Zona de armazenamento
4. Adega Nova
5. Adega Velha
6. Lagar de Azeite
7. Posto de Vendas
8. Enoturismo

Esta imagem não é recente, actualmente existe mais um edifício: o edifício administrativo.

(Manual de boas praticas da CARMIM)

1. Edifício de engarrafamento

Neste edifício existem depósitos de apoio à linha e como o próprio nome indica é onde acontece o engarrafamento propriamente dito em duas linhas de engarrafamento distintas.

2. Parque de recepção e análise da uva

Nesta zona acontece a pesagem da uva (apenas em altura de vindima) e faz-se a análise do mosto. Nesta zona, a uva recebe duas denominações distintas: uva DOC (denominação de origem controlada) e uva regional que são encaminhadas para destinos diferentes. A uva DOC vai para a adega nova e a uva regional vai para a adega velha.



3. Zona de armazenamento

Nesta zona, o vinho originário tanto da adega nova como da adega velha, encontra-se em balões. Nesta zona podem acontecer transfegas.

4. Adega Nova

Neste edifício há vinificação de vinhos tintos e brancos DOC.

É constituída por dois locais distintos, um onde há descargas, fermentação alcoólica, desencuba, prensagem, fermentação maloláctica e maceração; o outro encontra-se na cave e é onde se faz o estágio em barricas, o estágio em garrafas e armazenamento de vinho. Neste edifício também têm lugar as transfegas.

5. Adega Velha

Neste edifício há vinificação de vinhos tintos e brancos regionais.

Também podemos considerar que há duas zonas distintas: uma zona onde há descargas, fermentação alcoólica, desencuba, prensagem, fermentação maloláctica e maceração, e outra zona onde acontece a estabilização de vinhos, filtração, centrifugação, estágio em barricas e armazenamento de vinho. Tal como na Adega Nova, neste edifício também ocorrem transfegas.

Na maior parte destas actividades há geração de efluentes, bem como outro tipo de resíduos. Para a deposição de resíduos existem contentores disponíveis, convenientemente rotulados e localizados. A CARMIM assume a triagem de todo o lixo industrial que é armazenado a uma distância conveniente da área produtiva. Todo o material reciclável (vidro, cartão, plástico) é armazenado em local próprio, para ser recolhido por empresas habilitadas para esse efeito.



Embalagens vazias de produtos químicos de limpeza, são armazenadas em sítio próprio e levadas pelo fornecedor.

Os reagentes usados pela CARMIM são: P3 – Topax 99, Soda Cáustica, P3 – Oxonia Activo S, P3 – Vino Maxx, Quatro Plus VC74, Deosan Deogen AG301.

(Fichas técnicas de segurança em anexo - Anexo B)

II.3 – Descrição do processo produtivo da CARMIM

O processo produtivo da CARMIM divide-se em várias etapas, tais como Controlo da Maturação, Recepção da uva, Desengace e Esmagamento, Fermentação alcoólica, Maceração pós-fermentativa, Prensagem, Fermentação maloláctica, Armazenagem, Estágio em barricas ou madeira, Filtração, Estabilização Tartárica, Certificação, Transferência dos vinhos para a linha de engarrafamento, Filtração, Enxaguamento de garrafas, Enchimento e Rolhagem, Capsulagem, Rotulagem, Encaixotamento, Paletização e Rolhagem, descritas pormenorizadamente no presente capítulo.

I. Controlo da maturação (Manual de boas praticas da CARMIM)

O factor determinante da data da vindima é o estado de maturação, cor e tamanho dos bagos (peso) e do conhecimento dos constituintes dos bagos, especialmente a composição em açúcar e ácidos orgânicos.

Os bagos são pesados, o que permite medir o seu crescimento, depois são esmagados e espremidos. Fazem-se as seguintes análises: massa volúmica, acidez total, teor de açúcares solúveis, grau alcoólico provável e pH.



II. Recepção da uva

Em primeiro lugar, procede-se à pesagem da uva (peso bruto) numa báscula. Durante a pesagem, é realizada a tiragem da amostra através do colector de amostra do refractómetro. Este aparelho regista o valor de álcool provável que a carrada de uva possui. No fim sai no auto serviço o talão correspondente à pesagem e ao grau alcoólico, assim como uma informação adicional para que o produtor consiga direccionar-se dentro das instalações da adega consoante se tem uva DOC ou uva regional.

III. Desengace e esmagamento

A uva é recebida no tegão correspondente, consoante a denominação atribuída anteriormente como DOC ou regional, onde é desengaçada, ou seja, a uva é separada do engaço. Só de seguida é que acontece o esmagamento. Desta forma, o engaço fica intacto, não havendo por isso a possibilidade de libertação das substâncias de constituição do mesmo e consequente passagem para o mosto. O esmagamento consiste no rompimento da película da uva de forma a libertar polpa e sumo (mosto). Deve ser ligeiro e ocorrer sobre os bagos. Depois deste processo é feito o primeiro controlo do sulfuroso (adição de anidrido sulfuroso que actua como conservante e controlador da limpeza do vinho).

IV. Fermentação alcoólica

É o primeiro estágio do mosto e acontece nas cubas de inox. Há um controlo constante das fermentações, mantendo as temperaturas que se determinam como as mais apropriadas para que a fermentação ocorra de forma a obter um bom resultado. Nos vinhos tintos a fermentação ocorre à temperatura ambiente, nos vinhos brancos há um arrefecimento dos depósitos.



V. Maceração pós - fermentativa

Neste passo o mosto entra em contacto com as películas. Com este contacto, procura obter-se maior estabilização de cor nos vinhos tintos, promovendo uma maior extracção de taninos da película. Durante esta fase podem ocorrer desvios de fermentação, pelo que são feitas análises periódicas à acidez volátil. No vinho branco, este passo não acontece.

VI. Prensagem

Consiste no aproveitamento, mediante a compressão da massa, do vinho que fica retido pelo bagaço. Na CARMIM existem dois tipos diferentes de prensas: prensas contínuas e prensas pneumáticas.

VII. Fermentação Maloláctica

Transformação do ácido málico dos vinhos tintos em ácido láctico através das bactérias lácticas. Constitui uma desacidificação biológica do vinho, sendo uma vantagem a nível organoléptico. Permite uma diminuição do teor dos ácidos e a substituição de um ácido de gosto pronunciado, o ácido málico, por outro ácido menos agressivo, o ácido láctico.

Depois deste tipo de fermentação ocorrem as transfegas. O vinho é transfegado para balões, cubas ou barricas para armazenagem. Neste passo há um novo controlo de sulfuroso.

VIII. Armazenagem

Durante a armazenagem existe o perigo de ocorrerem alterações físico-químicas e microbiológicas que podem depreciar a qualidade do vinho. De modo a prevenir tais situações, não só são acauteladas as condições de higiene dos depósitos, como são efectuadas análises físico-químicas mensais.



IX. Estágio em Barricas ou Estágio em Madeira

Nesta fase é de extrema importância controlar a qualidade e estado das madeiras utilizadas de modo a prevenir a extracção de compostos fenólicos indesejáveis. As condições de humidade e temperatura também são importantes para o bom desempenho da madeira sobre o vinho.

X. Filtração

A filtração pode ser efectuada com um filtro de placas ou de terras com o objectivo de clarificar o vinho. No caso das filtrações com terras, dependendo do tipo de vinho, utilizam-se terras diferentes. Após a filtração é sempre efectuado um controlo do sulfuroso a fim de se verificar o estado do vinho e caso necessário serão efectuadas tantas novas filtrações até que o vinho se encontre de acordo com os parâmetros estabelecidos.

XI. Estabilização tartárica

A estabilização pode ser feita por vários métodos (clássica ou continua). A estabilização clássica é feita na câmara frigorífica a temperaturas negativas durante uma semana e depois o vinho é filtrado. Na estabilização contínua o vinho passa pelo cristalizador, é submetido a um choque térmico e é filtrado no filtro de terras se for vinho tinto ou no filtro de membranas se for vinho branco.

XII. Certificação

Todos os vinhos, antes de engarrafados, têm que ser certificados por uma entidade externa que no Alentejo é a CVRA. São recolhidas amostras dos depósitos contendo o vinho que se encontra já preparado para ser engarrafado, estas são efectuadas em laboratório pertencente à CVRA (Comissão Vitivinícola da Região Alentejo) análises físico-químicas e sensoriais. Em



resultado destas análises o vinho dos depósitos é aprovado, o que significa que pode ser engarrafado.

XIII. Transferência dos vinhos para a linha de engarrafamento

Todos os vinhos que são enviados para o enchimento, são sujeitos a um último controlo de sulfuroso e são efectuadas análises físico-químicas ao vinho.

XIV. Filtração

Esta filtração é feita imediatamente antes do enchimento, e é uma filtração de 1.2 micra para tintos e de 0.65 micra para brancos, de forma a assegurar que o vinho seja engarrafado límpido.

XV. Enxaguamento de garrafas, Enchimento e Rolhagem

Operações iniciais do engarrafamento, durante as quais o vinho é acondicionado em garrafa, que por sua vez é fechada com rolha de cortiça.

XVI. Capsulagem, Rotulagem, Encaixotamento, Paletização e Plastificação

Estas etapas finais do engarrafamento são feitas mecanicamente sobre constante olhar de operadores experientes, que fazem as afinações necessárias para que o produto saia para o mercado nas melhores condições.



II.4 – Rede de esgotos da adega cooperativa

Todas as águas residuais vão directamente para a ETAR de Reguengos de Monsaraz. (Manual de boas praticas da CARMIM)

As instalações têm um sistema eficiente de esgotos. Todas as linhas de efluentes, incluindo sistemas de esgotos, têm uma capacidade suficiente para fazer face a picos de descarga. São concebidos e construídos de modo que não haja risco de contaminação.

A rede de efluentes da CARMIM encontra-se totalmente diferenciada no que diz respeito a esgotos industriais, domésticos e pluviais. As águas pluviais são descarregadas directamente para um ribeiro.

II.5 – Água de abastecimento

A CARMIM utiliza, no seu sistema de produção e operações de limpeza, água da rede pública, que é armazenada em dois depósitos (um aéreo e outro subterrâneo) a partir dos quais é canalizada para as várias zonas da empresa. (Manual de boas praticas da CARMIM)

Tem também em funcionamento, para a água proveniente da rede pública, um tratamento por filtração tangencial para produzir água esterilizada. Este tratamento é realizado na passagem da água para os depósitos existentes.

As águas destinadas a serem utilizadas nas caldeiras e nas torres de refrigeração são descalcificadas.



De forma a garantir a sua conformidade face aos requisitos previstos no Decreto-Lei nº306/2007 de 27 de Agosto, a empresa procede a análises da mesma mensalmente em laboratório externo. (Ver análise em anexo – Anexo C)

A produção de vinho é dividida em época de campanha e época baixa que envolvem essencialmente o manuseamento do mosto e vinho fermentado, respectivamente.

A vindima (época de campanha ou época alta) decorre num período de tempo que varia entre 6 a 20 semanas. Durante este tempo decorre a colheita e esmagamento das uvas que vão dar origem ao mosto, bem como a fermentação do mosto que vai dar origem ao vinho. (Chapman et al., 2001)

Durante o resto do ano é a época baixa, que representa à volta de 80% do ano da adega cooperativa. Durante este tempo ocorrem nas adegas operações de estabilização, transfegas, maturação e mistura do vinho com o intuito de produzir o produto final, que por sua vez é engarrafado.



Capítulo III – Época Baixa

III.1- Introdução

A época baixa representa a maior parte do ano das adegas, logo é de extrema importância fazer a caracterização do efluente durante esta época.

Nesta época o que ocorre essencialmente é a estabilização, a maturação, a mistura e as transfegas. (Chapman et al., 2001)

A estabilização é constituída por uma série de passos para protecção do vinho engarrafado.

Este procedimento evita:

- Turvação causada por reacções que envolvem proteínas
- Formação de cristais indesejados
- Alterações de sabor

A maturação é o envelhecimento do vinho para intensificar o desenvolvimento da cor e do sabor e ocorre após a fermentação até ao momento em que o vinho é consumido. Pode incluir o período em que o vinho está nas cubas, em barricas de carvalho ou com aparas de carvalho para permitir a infusão de algumas características do carvalho, ou então o período que está em garrafa.

Muitos vinhos engarrafados consistem em duas ou mais variedades de lotes e/ou diferentes tipos de fermentação ou maturação. A mistura é feita de modo a produzir um produto consistente e equilibrado.



As restantes actividades que ocorrem nesta época são exactamente as mesmas que ocorrem durante a época de campanha, como as lavagens dos depósitos, as filtrações e o engarrafamento. Nesta época, ocorre também a lavagem das barricas de armazenamento de vinho.

Nesta altura do ano, o período de laboração da adega é entre as 8.30 e as 17.30h; no caso da linha de enchimento, o período de laboração é entre as 7.30 e as 16.30h. É importante salientar que à sexta-feira é quando acontecem as lavagens mais exaustivas dos equipamentos e à segunda-feira há enxaguamentos dos mesmos antes do início da laboração. A figura seguinte mostra algumas actividades que contribuem para a geração de efluente:

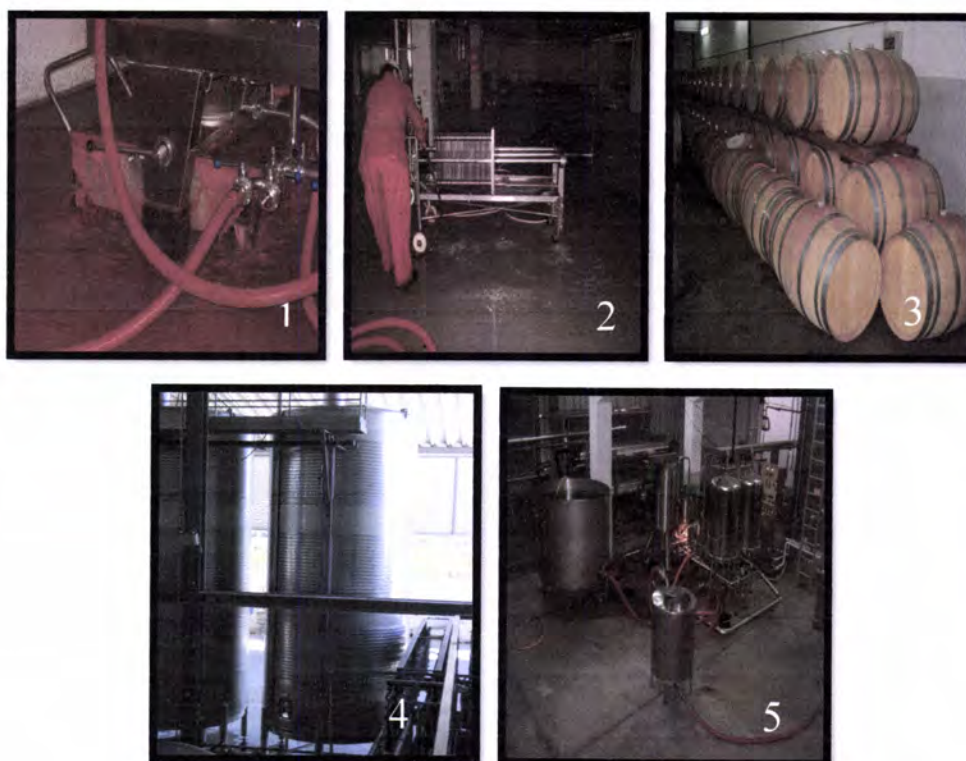


Figura 8: Operações que provocam geração de efluente na Época Baixa



Legenda da figura:

1. Efluente gerado durante a lavagem do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha
2. Efluente gerado durante a lavagem do filtro de placas
3. Barricas de envelhecimento do vinho
4. Cubas onde ocorre a fermentação e armazenagem do vinho
5. Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica

Na adega velha é onde ocorre a vinificação de vinhos tintos e brancos regionais.

As actividades com maior contributo para a geração de efluentes nesta altura do ano são as lavagens dos filtros de terras de diatomáceas (normalmente são quatro lavagens por dia), lavagem dos depósitos, dos pavimentos, das cubas de inox e barricas de armazenamento de vinho, bem como o enxaguamento dos filtros de placas.

As actividades na adega velha decorrem durante todo o ano.

No edifício de engarrafamento, o vinho é engarrafado durante todo o ano. Antes do início dos trabalhos e no final dos mesmos, as linhas de engarrafamento, bem como os depósitos, são devidamente higienizadas (processo descrito posteriormente), sendo este um ponto muito importante de geração de efluente.

Durante todo o ano ocorre uma filtração tangencial da água da rede.

Este capítulo do trabalho incide na caracterização físico-química do efluente gerado em algumas das operações descritas anteriormente, nomeadamente na lavagem dos filtros de terras de diatomáceas (tanto no da adega velha, como no do aparelho de estabilização tartárica), na higienização do equipamento de filtração tangencial, lavagem das cubas, caixa colectora da adega velha, caixa colectora da linha de enchimento e caixa colectora final da



adega (esta caixa colectora é a que junta todos os efluentes antes dos mesmos entrarem no sistema de esgotos municipal).

Esta recolha de efluente ocorreu de modo a caracterizar o efluente gerado durante a época baixa. É também caracterizado o caudal, pH e temperatura ao longo do dia em que ocorreram as recolhas. O período em relação ao qual se referem as caracterizações vai desde o dia 27 de Abril até ao dia 8 de Junho de 2007.

III.2- Procedimento Experimental

III.2.1 - Adega velha

A recolha das amostras do efluente gerado na lavagem dos filtros de terras de diatomáceas da Adega Velha, ocorreu no dia 27 de Abril. A caracterização físico-química do mesmo foi efectuada no laboratório de águas da UÉ aos seguintes parâmetros: CQO – Método do dicromato de potássio, CBO₅ – Método do respirómetro, SST - Filtração, Fósforo total – Espectrometria de Absorção molecular, Azoto total – Método de Kjeldhal, Metais como o cobre, ferro e manganês – Espectrofotometria de UV/Visível e Nitratos – Potenciometria. Os métodos e procedimentos estão referidos nos Anexos D e H, respectivamente.

Para esta recolha foram monitorizados os volumes, tempos, temperaturas e pH em três recolhas, durante os cinco minutos de operação, com recurso a uma proveta, termómetro, cronómetro e potenciómetro da adega. As marcas e modelos dos aparelhos utilizados estão referidos no anexo I.



A recolha da amostra do efluente resultante da higienização das cubas de inox ocorreu no dia 10 de Maio. A caracterização físico-química do mesmo foi efectuada no laboratório de águas da UÉ aos mesmos parâmetros que o efluente resultante dos filtros de terras. Para este efluente, o volume total recolhido foi aproximadamente 5L, com recurso a uma proveta. Não houve possibilidade de fazer a medição de caudais. No entanto, foi medido o valor de temperatura e de pH, com recurso a um termómetro e ao potenciómetro da adega respectivamente.

A recolha da amostra do efluente da caixa colectora da adega velha ocorreu no dia 8 de Junho. Foi monitorizado o volume, o tempo, a temperatura e o pH a cada trinta minutos durante o dia de laboração, com recurso a proveta, cronómetro, termómetro e potenciómetro da adega, respectivamente. No final do dia armazenou-se uma amostra do efluente global, para cada parâmetro, para posterior caracterização no laboratório de águas da UÉ, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante dos filtros de terras.

A recolha da amostra do efluente resultante da higienização do filtro de terras de diatomáceas ocorreu no dia 11 de Maio. Foi medido o valor de temperatura e de pH, com recurso a um termómetro e ao potenciómetro da adega respectivamente. Não foi efectuada a caracterização físico-química do efluente devido ao seu elevado pH.

III.2.2 – Filtração tangencial

A recolha da amostra do efluente da lavagem do equipamento da sala de filtração tangencial ocorreu na caixa colectora da sala de filtração tangencial, no dia 2 de Maio. Para este efluente, o volume total recolhido foi aproximadamente 5L, com recurso a uma proveta. Foi impossível



medir caudais pois a água sai na caixa colectora com uma pressão demasiado elevada. No entanto foi medido o valor de temperatura e de pH, com recurso a um termómetro e ao potenciómetro da adega respectivamente. Armazenou-se uma amostra representativa do efluente, para cada parâmetro, para posterior caracterização no laboratório de águas da UE, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante dos filtros de terras.

III.2.3 – Linha de enchimento

A recolha da amostra do efluente da caixa colectora do edifício de engarrafamento ocorreu no dia 5 de Junho. Foi registado o volume, o tempo, a temperatura e o pH a cada recolha durante o dia de laboração, com recurso a proveta, cronómetro, termómetro e potenciómetro da adega, respectivamente. No final do dia armazenou-se uma amostra, para cada parâmetro, do efluente global para posterior caracterização no laboratório de águas da UE, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante dos filtros de terras.

III.2.4 – Caixa colectora global

As recolhas das amostras do efluente da caixa colectora global ocorreram nos dias 8, 9, 10, 11, 14, 18 e 21 de Maio e no dia 4 de Junho. Foi monitorizado o volume, o tempo, a temperatura e o pH a cada recolha durante o dia de laboração, com recurso a proveta, cronómetro, termómetro e potenciómetro da adega, respectivamente. No final do dia armazenou-se uma amostra do efluente global de cada dia, para cada parâmetro, para posterior



caracterização no laboratório de águas da UÉ, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante dos filtros de terras.

Os resultados destas operações encontram-se em anexo (Anexo F).

III.3 – Apresentação de resultados e discussão

III.3.1 - Recolha de efluente da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha:

Os sólidos indesejados contidos no vinho são normalmente removidos através de filtração usando terras de diatomáceas como meio de filtração. (Chapman et al., 2001)

A filtração é uma operação unitária de separação que consiste em fazer passar um líquido turvo através de uma camada filtrante com canais ou poros muito finos. As partículas e impurezas em suspensão são retidas segundo vários processos.

Existem vários tipos de filtros para vinhos. Nos vinhos turvos, com impurezas de grande dimensão, utilizam-se filtros pelo princípio de tamisação, como os filtros com camada de terra de diatomáceas depositada sobre um suporte poroso. (<http://www.enq.ufsc.br>)

A terra de diatomáceas é uma substância composta por fósseis de algas de carapaça feita de sílica, armazenados por um longo tempo. Quando é aquecida e limpa, apresenta-se em forma de pó amarelado e farinhoso. (<http://www.coolerkiwi.vilabol.uol.com.br>)

As terras de diatomáceas funcionam como adjuvantes de filtração, são inertes e insolúveis formando um resíduo rígido e incompressível. (<http://www.enq.ufsc.br>)

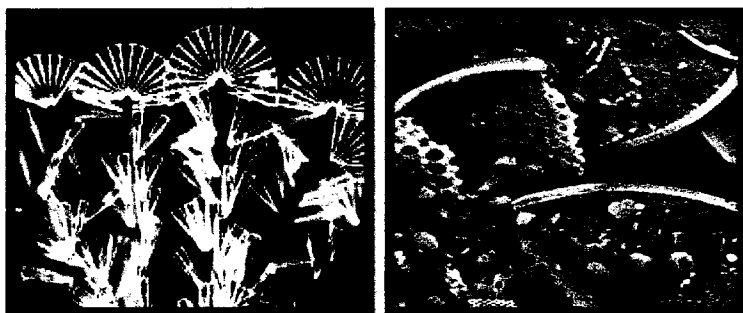


Figura 9: Imagens microscópicas da terra de diatomáceas (<http://www.enq.ufsc.br>)

O rendimento de um filtro é o volume clarificado por unidade de tempo. Este diminui à medida que as impurezas se vão depositando na camada filtrante, neste caso, na terra de diatomáceas produzindo o seu bloqueamento progressivo ou colmatção.

É devido a este facto é que o filtro é substituído diariamente.

(<http://www.enq.ufsc.br>)

A duração da lavagem do filtro é aproximadamente cinco minutos. A recolha do efluente só teve início depois da maior parte da terra de diatomáceas ser removida de modo a evitar recolher uma quantidade elevada de resíduos sólidos.

Na tabela seguinte estão representados os valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha.

Tabela 9: Valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha

Hora da recolha (h)	Q (L/min)	T (°C)	pH
13.35	7.364	18.5	5.90
13.36	7.246	18.5	7.25
13.38	27.910	18.5	7.42
Mistura	--	--	6.86



Cheiro: não detectavel na diluição 1:20

Cor: não visível na diluição 1:20

Na tabela 10 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 236/2007 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da adega velha.

Comparando estes valores com os valores limite do decreto-lei 236/07, que regula a descarga de águas residuais, constata-se que todos os valores estão em conformidade com os permitidos por lei, à excepção do CQO e dos nitratos.

Em termos de impactos ambientais, o elevado teor em CQO do efluente é preocupante, pois é indicativo de que o efluente tem elevado teor em matéria orgânica que consome o oxigénio quando é descarregado em cursos de água, o que pode levar à morte dos peixes e de outros organismos aquáticos.

O efluente tem valor elevado em nitratos, o que também pode levar à morte dos peixes e de outros organismos aquáticos se for descarregado num curso receptor de água.

Como o valor de CQO registado experimentalmente é muito elevado há que ter em conta que surgirão problemas se a opção de tratamento do mesmo passar unicamente por processos biológicos.

Os impactos ambientais descritos anteriormente poderão não ser reais pois este efluente vai sofrer efeito de diluição. Depois de descarregado ainda tem que passar pela caixa colectora da adega velha e pela caixa colectora global. Depois destes passos passará para um colector municipal e aí será tratado de acordo com os valores limite do decreto-lei 236/07. Este



efluente poderá sofrer transformações ao longo deste percurso, pois poderá misturar-se com efluentes resultantes de outras operações. Mas verifica-se que esta operação pode ser detectada em termos da caixa colectora global, se no momento em que o filtro for lavado com água não ocorrer outra operação.

Se este efluente fosse tratado antes de sofrer efeito de diluição e antes de se misturar com outros efluentes, a selecção do tratamento deveria ter em conta os níveis elevados de CQO e nitratos.

Tabela 10: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da adega velha

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 236/07
pH médio	6,86	6,0-9,0
Temperatura média (°C)	18,5	Aumento de 3°C
Caudal médio (L/min)	14	-
CQO (mg/L O ₂)	1523	150
Azoto total (mg N/L)	Não detectável	15
Fósforo total (mg P/L)	0	10
[Fe] mg/L	0,36	2,0
[Cu] mg/L	0,20	1,0
[Mn] mg/L	0,01	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃ ⁻])	67	50
SST (mg/L)	1,152	60

Dependendo do vinho (se é muito turvo ou não), o filtro pode ser lavado uma ou duas vezes por dia. Normalmente é lavado duas vezes por dia somente com água.

Se o filtro for lavado duas vezes por dia, gera-se em média 142 L de efluente por dia.

Segundo Vlyssides *et al.*, (2005), o efluente resultante desta operação deve apresentar um valor de CQO próximo de 4370 mg/L O₂. O valor determinado experimentalmente é inferior ao valor referido pelo autor.



III.3.2 - Recolha de efluente da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica

Circuito de estabilização contínua do vinho tinto:

Como já foi referido anteriormente, a estabilização pode ser feita por vários métodos, (clássica ou contínua). Na estabilização contínua do vinho, depois do processo de fermentação, o vinho tinto é transportado para três depósitos de 25000L cada um, é posteriormente bombeado através de uma bomba de adega para o permutador de placas onde vai sofrer um choque térmico e a temperatura irá baixar consoante o grau alcoólico do vinho (temperatura muito próxima da temperatura de congelação), o vinho não estabilizado é depois encaminhado para o cristalizador onde se vão formar cristais que, ao precipitar, se depositam no fundo do cristalizador. O vinho passa em seguida para os separadores onde é separado o vinho límpido, do vinho que ainda tem cristais, sendo este último enviado novamente para o cristalizador para sofrer novamente a operação de cristalização. O vinho límpido é enviado para a zona de filtração (efectuada no filtro de terras). Este vinho é portanto estabilizado isento de “contaminantes”. Depois de filtrado, o vinho passa novamente pelo permutador num circuito em contracorrente onde vai refrigerar o vinho não estabilizado no permutador. Esta troca de energia vai originar o aquecimento do vinho estabilizado e o arrefecimento do vinho que vai passar no cristalizador, havendo um aproveitamento de energia no processo.

O vinho estabilizado é depois enviado para os depósitos de destino estando concluída toda a operação de estabilização.

(<http://www.eurodia.com/>)



Efeito do frio nos vinhos:

O frio actua nos vinhos provocando a insolubilização e a correspondente precipitação de sais, principalmente o bitartarato de potássio, já que a solubilidade deste diminui com a diminuição da temperatura.

São vários os efeitos provocados pela diminuição da temperatura num determinado período de tempo: há precipitação de sais menos solúveis a baixa temperatura, aumenta a solubilidade dos gases, depositam-se proteínas, metais em estado coloidal e matérias pépticas. O oxigénio e o dióxido de carbono presentes no vinho são mais solúveis a baixas temperaturas.

A aplicação de frio ao vinho provoca também uma insolubilização parcial de matérias corantes, inibe o desenvolvimento microbiano (a temperaturas inferiores a 0°C é inibida a vida da flora microbiana presente nos vinhos, como as bactérias, leveduras, etc.), com a precipitação dos sais são arrastadas grandes quantidades destes microrganismos que serão eliminados mais tarde durante o processo de filtração. (<http://www.eurodia.com/>)

Porque é que ocorre a cristalização do tartarato? (<http://www.eurodia.com/>)

As uvas contêm um elevado nível de ácido tartárico bem como um elevado nível de potássio. O ácido tartárico é um diácido fraco que se pode dissociar nas formas de tartarato e bitartarato. Pode depois ser precipitado nos seus dois sais principais: bitartarato de potássio (THK) ou de cálcio, que é insolúvel. Dependendo do pH, a forma que prevalece varia, havendo maiores quantidades de tartarato de cálcio com valores de pH mais elevados. Na gama típica dos valores de pH do vinho (3 a 4), THK é predominante, sendo a sua solubilidade a mais baixa entre valores de pH de 3.4 a 4. A solubilidade dos sais varia com vários parâmetros: temperatura (diminui a temperaturas mais baixas), pH, bem como com o conteúdo em álcool (diminui quando o conteúdo em álcool aumenta).



O filtro de terras da câmara de estabilização tartárica é igual ao referido anteriormente, só que este filtra apenas os vinhos resultantes da câmara de estabilização tartárica. Tal como o anterior, o tempo de duração da lavagem é de aproximadamente cinco minutos e a recolha do efluente só teve início depois da maior parte da terra de diatomáceas ser removida de modo a evitar recolher uma quantidade elevada de resíduos sólidos

Na tabela seguinte estão representados os valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica.

Tabela 11: Valores de caudal, pH e temperatura para a limpeza do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica de vinhos tintos.

Hora da recolha (h)	Q (L/min)	T (°C)	pH
16.35	34.884	16.0	6.85
16.36	28.571	16.5	7.19
16.37	33.149	17.0	7.64
Mistura	--	16.5	7.23

A lavagem destes filtros, só com água acontece uma vez por dia.

Cor: não detectável na diluição 1:20

Cheiro: não visível na diluição 1:20

Na tabela 12 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 236/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica.



Comparando estes valores com os valores limite do decreto-lei 306/07, que regula a descarga de águas residuais, constata-se que todos os valores estão em conformidade com os permitidos por lei, à excepção dos valores de CQO e dos nitratos.

Tabela 12: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica.

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	7,23	6,0-9,0
Temperatura média (°C)	16,5	Aumento de 3°C
Caudal médio (L/min)	32	-
CQO (mg/L O ₂)	305	150
Azoto total (mg N/L)	Não detectável	15
Fósforo total (mg P/L)	0	10
[Fe] mg/L	0,15	2,0
[Cu] mg/L	0,00	1,0
[Mn] mg/L	0,00	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃])	138	50
SST (mg/L)	0,17	60

A lavagem deste filtro gera em média 161 L de efluente por dia.

Se o filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica for lavado uma vez por dia e o filtro de terras de diatomáceas da adega velha for lavado duas vezes por dia (situação mais comum durante a época baixa) gera-se um caudal médio de 303L de efluente por dia em apenas duas operações.

Segundo Vlyssides *et al.* (2005), o mesmo efluente deve apresentar um valor de CQO próximo de 4370 mg/L. O valor determinado experimentalmente é inferior ao valor referido pelo autor.



Em termos de impactos ambientais, as conclusões a que se pode chegar são semelhantes às conclusões do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha, pois os valores acima dos limites previstos são os mesmos.

Como já foi referido anteriormente, para o filtro de terras de diatomáceas, os impactos ambientais descritos anteriormente poderão não ser reais pois este efluente vai sofrer o efeito de diluição.

Ainda existe o filtro e terras de diatomáceas da câmara frigorífica, mas este apenas é utilizado quando existe falta de vinho na linha de enchimento. Logo, a sua utilização, sua lavagem e higienização não são previsíveis.

III.3.3 - Recolha de efluente da higienização do equipamento de filtração tangencial

A filtração tangencial é um processo de separação onde o fluido percorre paralela ou tangencialmente a superfície do meio filtrante (membrana). Este processo é utilizado para depurar a água que será posteriormente alimentada às operações da adega. O equipamento é depois submetido a uma higienização usando água a uma pressão mais elevada. A alta velocidade da água de limpeza assegura a constante remoção dos sólidos que ficaram retidos na superfície da membrana, mantendo-a limpa. (<http://www.egasmoniz.edu.pt/>)

O equipamento é lavado com lavagens automáticas ao longo do dia. A recolha do efluente foi feita ao longo de uma das lavagens, sendo uma amostra representativa do processo de higienização automática, com os seguintes dados de recolha:



Volume total recolhido: 5L

Local de recolha: caixa colectora da sala de filtração tangencial.

Foi impossível medir o caudal pois a recolha foi efectuada num local de difícil acesso e o efluente sai com uma pressão muito elevada.

Na tabela 13 estão representados os valores pH e temperatura para a higienização do equipamento da filtração tangencial.

Tabela 13: Valores de pH e temperatura da higienização do equipamento da filtração tangencial.

Parâmetros	pH	T(°C)
Valor	7.80	18

Cor: não detectavel na diluição 1:20

Cheiro: não visível na diluição 1:20

Na tabela 14 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 236/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da higienização do equipamento da filtração tangencial.

Comparando estes valores com os valores limite do decreto-lei 306/07, constata-se que todos os valores estão em conformidade com os permitidos por lei, à excepção dos nitratos que apresentam um valor aproximadamente duplo do limite legal.



Tabela 14: Comparação entre os valores práticos e teóricos dos parâmetros analisados para a recolha da higienização do equipamento da filtração tangencial.

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH	7,8	6,0-9,0
Temperatura (°C)	18	Aumento de 3°C
CQO (mg/L O ₂)	36	150
CBO ₅ (mg/L)	16	40
Azoto total (mg N/L)	Não detectável	15
Fosfatos (mg P ₂ O ₅ /L)	0,13	10
[Fe] mg/L	0,41	2,0
[Cu] mg/L	0,00	1,0
[Mn] mg/L	0,13	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃ ⁻])	103	50
SST (mg/L)	0,03	60

Como já foi referido em relação aos filtros de terras, este efluente poderá sofrer efeito de diluição pois passa da caixa colectora do equipamento de filtração tangencial para a caixa colectora global, onde será incluído no colector municipal e aí será tratado de acordo com os valores limite do decreto-lei. Assim, uma vez mais, este efluente poderá sofrer transformações ao longo deste percurso, pois poderá misturar-se com efluentes resultantes de outras operações.

III.3.4 - Recolha de efluente da higienização das cubas de inox

As cubas de inox são lavadas com água para retirar os resíduos (denominados sarro). De seguida higienizam-se com uma solução de soda cáustica a 5-6% durante uma hora. No final desta operação são lavados com água para retirar a soda cáustica. Neutraliza-se a soda com ácido tartárico a 5%, que fica a circular nas cubas durante 15min. No final, lavam-se as cubas



com um jacto de água, com o auxílio de uma mangueira com agulheta através da abertura superior.

Dados da recolha:

Volume total recolhido: aproximadamente 5L

Não foi possível fazer a medição do caudal desta operação, pela mesma razão apontada na secção anterior.

Na tabela 15 estão representados os valores de pH e temperatura para a higienização das cubas de inox.

Tabela 15: Valores de pH e temperatura da higienização das cubas de inox

Parâmetros	pH	T (°C)
Valor	12,82	21,6

Aspecto: coloração vermelha intensa

Cor: visível na diluição de 1:20 (Amarelo torrado)

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

Na tabela 16 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da higienização das cubas de inox.

Os teores em nitratos e sólidos suspensos totais estão em conformidade com os permitidos por lei. O pH deste efluente é muito superior ao pH do valor limite, verificando-se o mesmo para o valor de CQO.



Em termos de impactos ambientais, a descarga deste efluente com elevado pH pode provocar a morte dos organismos aquáticos. Este valor pode afectar a actividade microbiana nos processos de tratamento biológico do efluente e a solubilidade dos metais pesados no solo, bem como a sua disponibilidade e toxicidade nas águas. Pode também afectar o crescimento das culturas nos solos.

O elevado teor em CQO do efluente é preocupante, pois é indicativo que o efluente tem elevado teor em matéria orgânica que consome o oxigénio quando é descarregado em cursos de água como já foi referido anteriormente. Este parâmetro terá influência na escolha do tratamento adequado para este efluente, principalmente se a escolha passar por tratamento biológico, como foi referido na secção anterior.

Tabela 16: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da higienização das cubas de inox

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH	12,82	6,0-9,0
Temperatura (°C)	21,6	Aumento de 3°C
CQO (mg/L O₂)	42432	150
Nitratos (mg/L [NO₃⁻])	23,9	50
SST (mg/L)	2,986	60

Este efluente poderá sofrer efeito de diluição pois depois de descarregado, tal como o efluente resultante da lavagem do filtro de terras, terá que passar da pela caixa colectora da Adega Velha e depois para a caixa colectora global.



III.3.5 - Recolha de efluente da higienização do filtro de terras de diatomáceas

O primeiro passo desta operação é a lavagem do filtro com água. A água percorre o mesmo percurso que o vinho dentro do filtro. De seguida retira-se a água. Coloca-se a solução de soda cáustica (2Kg – 750L de água) para higienizar durante 30 minutos. No final desta operação lava-se com água para retirar a soda. Para neutralizar a soda coloca-se uma solução de ácido tartárico (2kg-750L de água) durante meia hora. No final enxagua-se com bastante água.

Os filtros de terras de diatomáceas devem ser higienizados porque o bitartrato de hidrogenopotássio, contido no mosto e vinhos, adere facilmente ao equipamento durante o armazenamento e processamento, tendo como resultado final a sua precipitação durante a estabilização a frio do vinho. Os depósitos sólidos também contêm pigmentos, taninos e proteínas. Normalmente utilizam-se os agentes de limpeza cáustica para remover este tipo de precipitados. (Chapman et al., 2001)

Dados de recolha:

Volume total recolhido: aproximadamente 5L

Não foi possível fazer a medição do caudal desta operação.

Na tabela 17 estão representados os valores de pH e temperatura para a higienização do filtro de terras de diatomáceas.



Tabela 17: Valores de pH e temperatura da higienização do filtro de terras de diatomáceas

Parâmetros	pH	T (°C)
Valor	12,79	22,8

Aspecto: coloração verde clara

Cor: não visível na diluição de 1:20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

A higienização deste equipamento é realizada de acordo com a sequência de operações referida anteriormente. Estas operações ocorrem quase em simultâneo.

III.3.6 - Recolha de efluente da caixa colectora da Adega Velha

Durante a Época Baixa as operações principais neste edifício são a estabilização de vinhos, filtrações, centrifugação, estágio em barricas, armazenamento de vinho e transfegas.

Nas figuras seguintes encontram-se esquematizadas as evoluções de caudal, pH e temperatura, respectivamente ao longo de um dia de laboração na adega velha. É importante salientar que é um dia pouco representativo, pois a recolha coincidiu com o início das férias dos trabalhadores. A operação principal do dia foi a transfega de vinho tinto para a linha de enchimento. Iniciou-se também o processo de filtração de vinho branco.

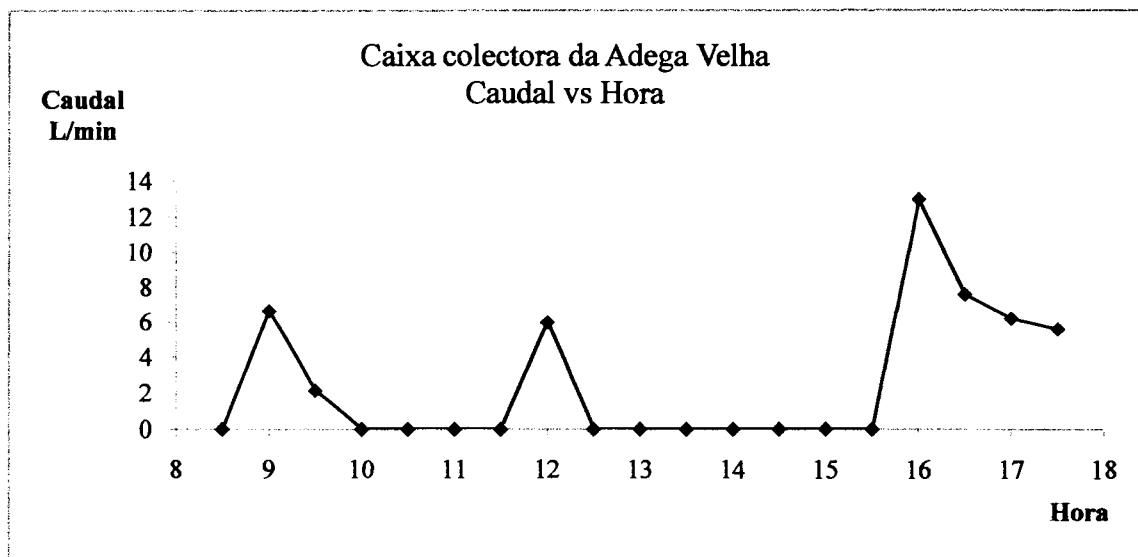


Figura 10: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da adega velha

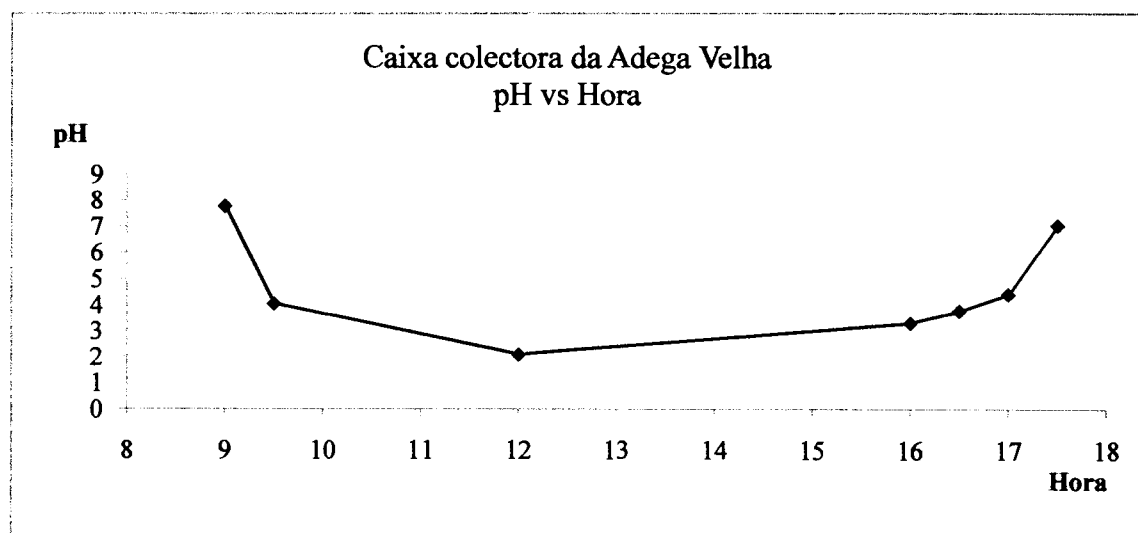


Figura 11: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da adega velha

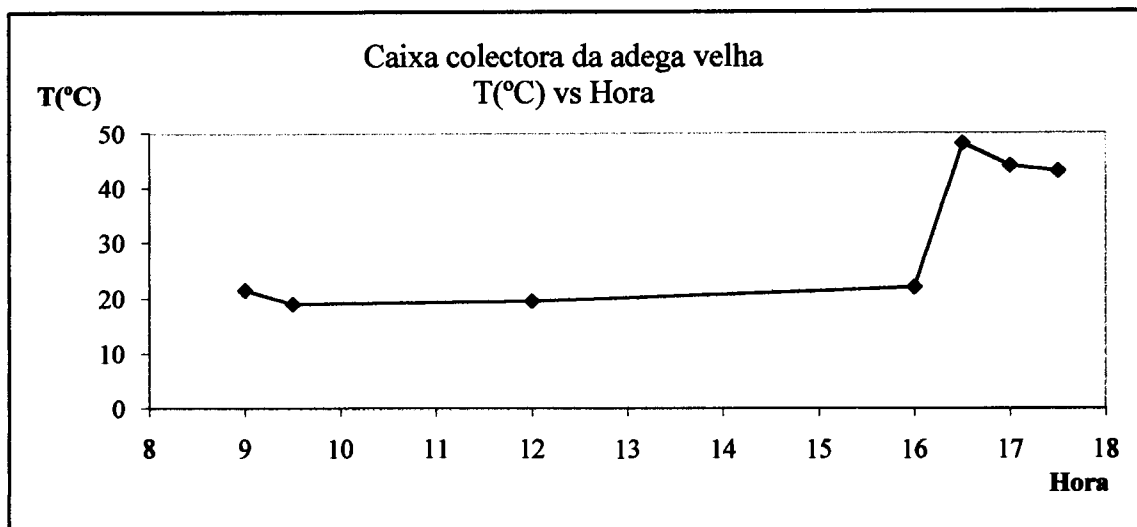


Figura 12: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora da adega velha

Na figura 10 observa-se a evolução do caudal (L/min) ao longo do dia na caixa colectora da adega velha. Durante a maior parte do dia não existe praticamente geração de caudal. Um dos picos registados foi às 9.00h e teve origem na lavagem dos pavimentos da adega. Foi registado novo pico às 9.30h, que ocorreu durante a transfeça de vinho para a linha de engarrafamento e foi devido à perda de produtos durante a operação. Um novo pico foi registado as 12.00h e teve origem na lavagem de um depósito de vinho tinto. Entre as 16.00h e as 17.30 também se registou geração de efluente, resultante da lavagem de um filtro de terras de diatomáceas de vinho branco e da limpeza dos filtros de estabilização continua.

A principal conclusão que ressalta dos dados é a irregularidade do caudal ao longo do dia, variando de zero até valores elevados e a enorme dependência da operação que se está a realizar em cada momento. Tal deve-se ao facto da natureza descontínua dos processos levados a cabo em indústrias deste sector de actividade. Não há possibilidade de se prever que tipos de operações se vão realizar e a quantidade de caudal produzido.



Torrijos e Moletta (1997), salientam precisamente que uma das características do efluente vitivinícola é a existência de volumes descarregados em intervalos de tempo muito irregulares.

Na figura 11 está representada a evolução do pH ao longo do dia na caixa colectora da adega velha. Regista-se uma variação de pH entre valores de 3,3 a 7,78 ao longo do dia. O pH varia de acordo com o tipo de actividade que está a ser realizada. Os valores inferiores registam-se em operações relacionadas com perdas de produtos na trasfega de vinhos. O pH da caixa colectora da adega velha é geralmente ácido, devido ao pH do vinho de aproximadamente 3,6. Os valores mais elevados de pH resultam de operações de enxaguamento, em que o pH da água afluyente assume particular importância. A água afluyente da Adega Velha tem um pH de aproximadamente 7,9.

Na figura 12 está representada a evolução da temperatura do efluente ao longo do dia na adega velha. Os valores de temperatura estão compreendidos entre 18°C e 48°C. Os valores inferiores têm origem em actividades como enxaguamento do filtro de terras de diatomáceas e enxaguamento dos depósitos. Os valores superiores resultam da descolmatação dos filtros do sistema de estabilização contínuo com recurso a água quente.

Quando se registam estes valores de temperatura deve-se ter em consideração a poluição térmica que este efluente pode provocar. Devido à menor solubilidade dos gases nos líquidos a altas temperaturas, uma descarga de um efluente quente diminui a solubilidade do oxigénio na água, o que pode provocar a morte dos organismos aquáticos aeróbios. No entanto é importante referir que este tipo de indústrias não sofre do problema de poluição térmica pois os valores mais elevados de temperatura são pontuais e resultam de operações específicas,



estes irão sofrer o efeito de mistura e quando são recebidos no colector municipal já apresentarão uma temperatura mais baixa.

Na tabela 18 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora na adega velha.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, que regula a descarga de águas residuais, constata-se que o pH resultante da mistura das alíquotas e o pH médio são ambos inferiores ao permitido por lei. Os teores em CQO e azoto total são superiores ao valor limite permitido por lei. Os teores em fósforo total, cobre, ferro, manganês, nitratos e SST estão dentro dos valores limites do decreto-lei.

A descarga deste efluente com pH baixo pode afectar a actividade microbiana nos processos de tratamento biológico do efluente e a solubilidade dos metais pesados no solo, como já foi referido anteriormente.

O teor em CQO do efluente também é muito elevado, o que provoca impactos ambientais semelhantes aos registados anteriormente, tanto para o filtro de terras de diatomáceas como para a higienização das cubas de inox. Este valor de CQO remete novamente para a limitação de tratamento do efluente através de processos biológicos. Seria importante comparar o valor de CQO e CBO deste efluente de modo a determinar a razão CBO_5/CQO , como indicação fundamental da viabilidade do tratamento biológico. É costume considerar-se que este é viável para razões $CBO_5/CQO \geq 0.5$



Este efluente também apresenta elevado teor em azoto total, que pode provocar a eutrofização ou crescimento de algas quando é descarregado num curso de água ou armazenado em lagoas. O crescimento de algas pode por sua vez provocar odores indesejáveis.

Um efluente com estas características apontará para um tratamento que numa fase inicial terá que sofrer neutralização, devido ao pH e como os valores de CQO e azoto total são muito elevadas será mais difícil um tratamento biológico.

É assim relevante estimar a razão C:N:P pois esta razão, apesar de completamente empírica, estima a capacidade de consumo dos substratos orgânicos pelos microrganismos; que requerem uma parte de azoto e 0.5 partes de fósforo para cada 15 a 30 partes de carbono orgânico. Esta razão é normalmente escrita como C:N:P e deve compreender os seguintes valores 15–20: 1: 0.5, respectivamente. Se a razão C:N:P exceder 30:1:0,5; as quantidades relativas de azoto e fósforo estão em défice em relação ao carbono orgânico.

Determinação da razão C:N:P para a caixa colectora da Adega Velha:

Considerando as seguintes relações empíricas: $COT = \frac{CBO}{2}$ e $CBO = 0.66 * CQO$.

$$CQO_{\text{experimental}} = 11624 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$CBO_{\text{estimado}} = 0.66 * 11624 = 7671,84 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$COT_{\text{estimado}} = 7671.84 / 2 = 3835,92 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$N_{\text{experimental}} = 20 \text{ mgN /L}$$

$$P_{\text{experimental}} = 2,87 \text{ mg P/ L}$$

Sendo $P_{\text{est}} = 2,9/5,78 = 0,5 \text{ mg P/L}$, $N_{\text{est}} = 20/5,78 = 3,46 \text{ mg N/L}$ e $COT = 3836/5,78 = 663,65 \text{ mg O}_2/\text{L}$; obtem-se a seguinte razão: 663,65: 3,46: 0,5 > 30:1:0,5. Este efluente tem assim



uma quantidade de carbono excessiva em relação às quantidades de N e P, que pode tornar o tratamento biológico ineficiente.

Tabela 18: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora na adega velha

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	4,6	6,0-9,0
pH mistura	2,7	6,0-9,0
Temperatura média (°C)	31	Aumento de 3°C
Caudal médio (L/min)	7	-
CQO (mg/L O ₂)	11624	150
Azoto total (mg N/L)	20	15
Fósforo total (mg P/L)	2,87	10
[Fe] mg/L	1,81	2,0
[Cu] mg/L	0,10	1,0
[Mn] mg/L	0,06	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃ ⁻])	Não detectável	50
SST (mg/L)	7,1	60

Como se pode observar na tabela 18, o pH médio é 4,6 enquanto o pH da mistura é 2,7. Estes resultados podem ser explicados de acordo com uma de duas hipóteses, o pH medido em cada alíquota pode ser superior ao pH real (pode-se estar abaixo do limite de detecção do aparelho), ou a amostra pode sofrer alterações ao longo do dia. Teria sido importante efectuar-se uma medição de pH após cada mistura das alíquotas.

Na literatura existe uma grande dispersão de teores em azoto e fósforo neste tipo de efluentes. Segundo Moore, o efluente vitivinícola normalmente tem fósforo mas é deficiente em azoto e outros minerais. Segundo Chapman *et al.* este tipo de efluentes tem teores em azoto mais elevados que os teores em fósforo. Considera ainda que durante a época baixa o teor em azoto total deve admitir valores entre $30,4 \pm 11,6$ mg N/L. O valor de azoto total determinado experimentalmente situa-se dentro do intervalo proposto pelo autor.



Como já foi referido anteriormente este efluente não vai ser descarregado no meio receptor. Vai ainda passar pela caixa colectora global e sofrer efeito de diluição antes de ser incluído no colector municipal e aí será tratado de acordo com os valores limite do decreto-lei.

III.3.7 - Recolha de efluente da caixa colectora da Linha de enchimento

A linha de enchimento é composta por depósitos de inox, uma enchedora, filtros, uma enxaguadora, uma rolhadora, uma capsuladora e uma rotuladora. Na linha de enchimento ocorre uma etapa de higienização denominada por CIP (*Cleaning In Place*), que é um programa de pré-lavagem, limpeza, lavagem, desinfecção e lavagem. (Manual de Boas Práticas da CARMIM)

Os depósitos, logo que são despejados, são enxaguados com água recuperada durante três minutos a uma temperatura de 15,5°C. De seguida, limpam-se com uma solução de soda (com uma condutividade de 48,4 μ S) durante três minutos a uma temperatura de 55-60°C. À temperatura ambiente, o equipamento é lavado com água durante dois minutos. De seguida, desinfectam-se com P3-oxónia activo S, com concentração de 0,4% durante dois minutos à temperatura ambiente. Depois de desinfectados são lavados com água destilada durante dois minutos à temperatura de 30°C.

Quando são novamente preenchidos, são lavados cerca de dois minutos com água destilada à temperatura de 30°C.



No final do dia é feito à enchedora um enxaguamento inicial durante três minutos com água recuperada a 15,7°C. Limpa-se com uma solução de soda (com uma condutividade de 48.8 µS) durante três minutos à temperatura ambiente. De seguida é desinfectada com P3-oxónia activo S, com concentração de 0,4% durante dois minutos à temperatura ambiente. Esta solução fica em carga durante a noite e antes do início dos trabalhos é lavada com água destilada durante oito minutos a 30°C. No final da semana fica em carga com a solução desinfectante. Na segunda-feira é lavada com água destilada durante oito minutos a 30°C.

Os filtros são lavados com água quente a 80°C e ficam em carga durante a noite. De manhã são lavados com água destilada à temperatura ambiente durante seis minutos. No final da semana ficam em carga com água quente a 80°C. Na segunda-feira são lavados com água destilada à temperatura ambiente durante seis minutos

O restante equipamento é lavado com água e detergente, é higienizado manualmente, com escova ou só com um pano e depois enxaguado com bastante água.

Nas figuras seguintes encontram-se esquematizadas as evoluções de caudal, pH e temperatura, respectivamente ao longo de um dia de laboração da linha de enchimento.

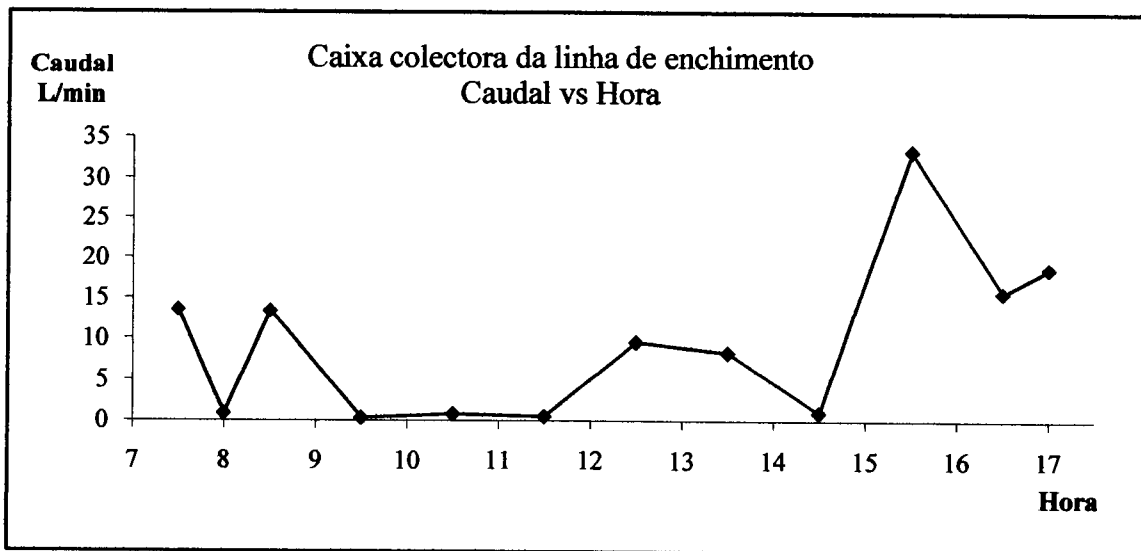


Figura 13: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da linha de enchimento

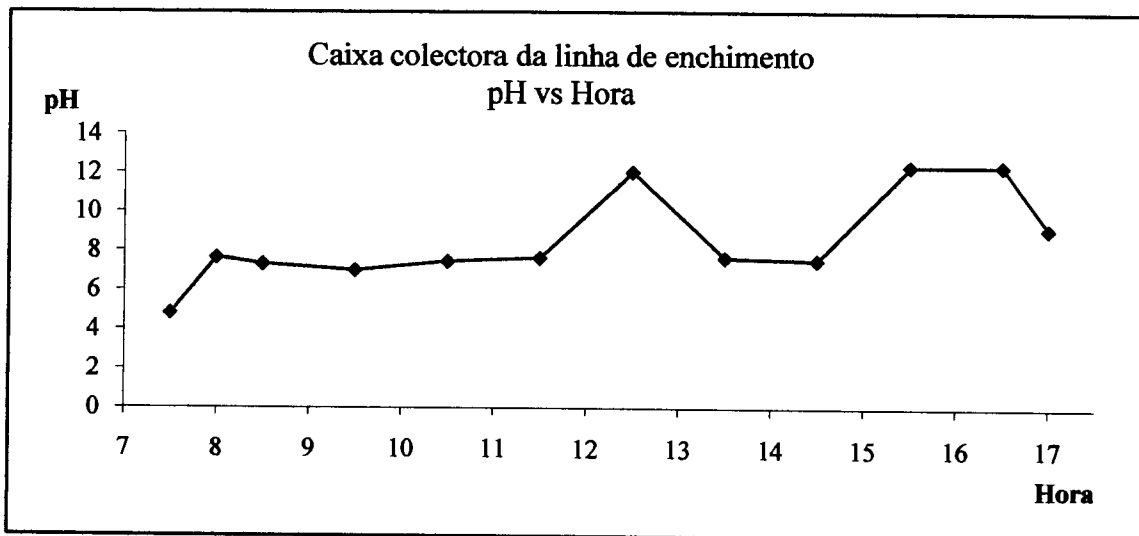


Figura 14: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da linha de enchimento

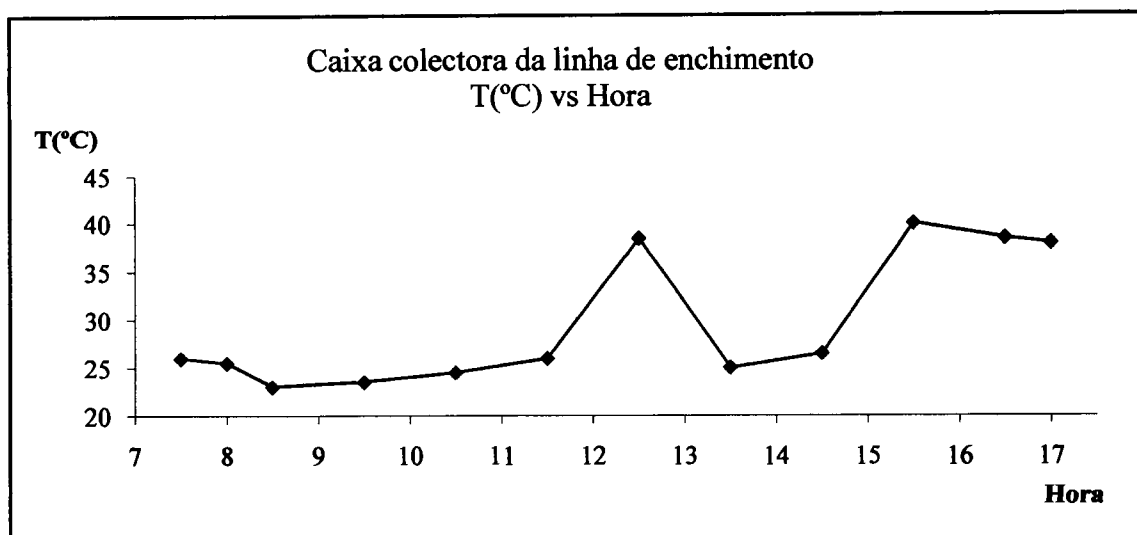


Figura 15: Evolução da Temperatura (°C) ao longo do dia na caixa colectora da linha de enchimento

Na figura 13 observa-se a evolução do caudal (L/min) ao longo do dia na caixa colectora da linha de enchimento. A linha de enchimento começa a funcionar as 7.30h, com a descarga do CIP. Esta descarga dá origem ao primeiro pico de efluente. Às 8.30h há novo pico de descarga de efluente, desta vez correspondente à lavagem de um depósito de apoio à linha com água corrente. Até às 12.30 a geração de caudal é quase nula, a esta hora acontece um novo pico de geração de efluente, resultante da lavagem dos depósitos com solução de oxónia. Às 15.30h há um novo pico resultante do início da lavagem dos depósitos de armazenamento de vinho. Às 16.30h começam as lavagens da primeira linha de enchimento e às 17.00h começam as lavagens da segunda linha de enchimento.

Tal como na caixa colectora da Adega Velha, é de novo notória a irregularidade que o caudal apresenta e a sua dependência da operação realizada em cada momento.



Na figura 14 está representada a evolução do pH ao longo do dia na caixa colectora da linha de enchimento. Regista-se uma variação de pH entre valores de 4,81 a 12,34 ao longo do dia.

O pH inferior é resultante da descarga do CIP e o pH superior resulta das lavagens dos depósitos e da linha de enchimento com solução de oxónia. O pH é predominantemente alcalino.

Na figura 15 está representada a evolução da temperatura ao longo do dia na caixa colectora da linha de enchimento. Os valores de temperatura estão compreendidos entre 23,0°C e 40,0°C. Ao longo do dia, os valores de temperatura são maioritariamente próximos de 23°C, quando se efectuam as lavagens dos depósitos com água quente e oxónia e as lavagens das linhas de enchimento, a temperatura aumenta para temperaturas próximas de 40°C.

Quando se registam estes valores de temperatura há que ter novamente em atenção a questão da poluição térmica e os impactos ambientais que a mesma pode provocar, como já foi referido. No entanto, este efluente também sofrerá o efeito de mistura, não se tornando esta questão prioritária.

Na tabela 19 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora da Linha de Enchimento.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, constata-se que o pH resultante da mistura é superior ao limite permitido por lei e o pH médio encontra-se dentro do intervalo permitido por lei. Os teores em CQO e em azoto total são superiores ao valor limite permitido



por lei. Os teores em fósforo total, cobre, ferro, manganês, nitratos e SST estão dentro dos valores limites do decreto-lei.

Em termos ambientais este efluente pode ter os mesmos impactos ambientais que o efluente resultante da recolha da caixa colectora da adega velha, pois os parâmetros em excesso são os mesmos. Na questão do tratamento há que privilegiar o facto de o pH ser predominantemente alcalino e haver necessidade de neutralização e no caso de opção por tratamento biológico, ter em conta os valores de CQO e azoto total, como já foi referido anteriormente.

É importante referir novamente que o efluente vai sofrer acção da diluição até chegar à caixa colectora global e ser incluído no sistema colector municipal.

Tal como na secção anterior, é importante calcular a razão C: N: P para o efluente resultante deste sector. As expressões usadas para este cálculo são as mesmas e o resultado é o seguinte: C: N: P = 206 :10 : 0,5 > 30: 1,0: 0,5. Tal como para o efluente resultante da caixa colectora da adega velha, o tratamento biológico pode-se tornar ineficiente.



Tabela 19: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora da linha de enchimento

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	8,6	6,0-9,0
pH mistura	12	6,0-9,0
Temperatura média (°C)	30	Aumento de 3°C
Caudal médio (L/min)	10	-
CQO (mg/L O₂)	2000	150
Azoto total (mg N/L)	33	15
Fósforo total (mg P/L)	1,6	10
[Fe] mg/L	0,40	2,0
[Cu] mg/L	0,00	1,0
[Mn] mg/L	0,00	2,0
Nitratos (mg/L [NO₃])	4,7	50
SST (mg/L)	0,21	60

Como se pode observar na tabela 19, o pH médio é 8,6 enquanto o pH da mistura é 12. Estes resultados podem ser explicados de acordo com uma de duas hipóteses, o pH medido em cada alíquota pode ser inferior ao pH real (pode-se estar acima do limite de detecção do aparelho), ou a amostra pode sofrer alterações ao longo do dia. Uma vez mais, a medição do pH após cada mistura das alíquotas teria provavelmente esclarecido a dúvida.

III.3.8 - Recolha do efluente da caixa colectora

A caixa colectora é a caixa do sistema de esgotos onde se reúne todo o efluente resultante das operações antes de este dar entrada no sistema de esgotos municipal.

A figura 16 pretende representar a evolução da cor e pH das amostras recolhidas ao longo do dia 18/5 na caixa colectora durante a época baixa. Após comparação da variação da cor com o



pH, verifica-se que as actividades decorrentes ao longo do dia influenciam estes parâmetros. A relação que se encontra é que para tons mais vermelhos/ cor de vinho, resultantes de operações relacionadas com vinho tinto, verificam-se pH mais baixos. Os efluentes incolores ou cinzento claro apresentam pH próximo de neutro e resultam essencialmente de lavagens com água. Os efluentes com coloração amarela são os que registam pH superior, alcalino, resultando de operações da linha de enchimento. Assim, a identificação das operações torna-se possível através da análise do conjunto cor do efluente e pH respectivo.

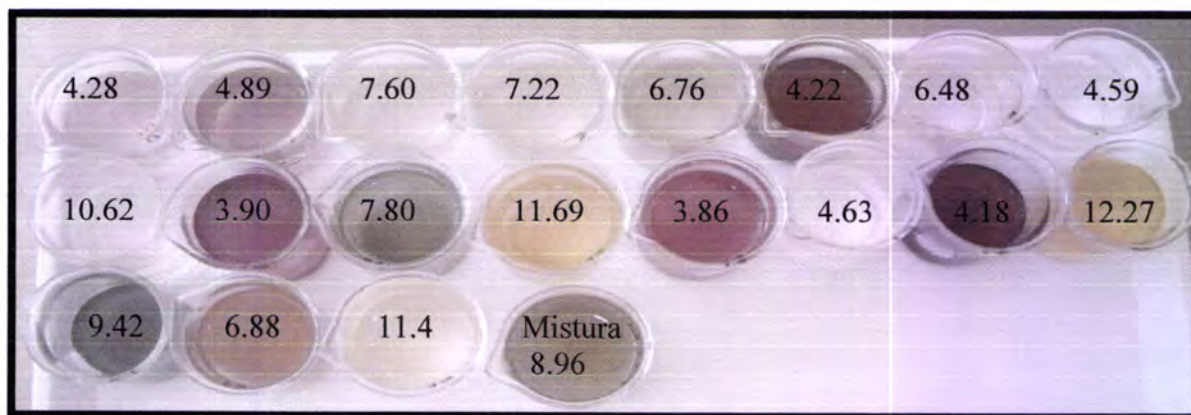


Figura 16: Evolução da cor e pH do efluente ao longo do dia 18/5 na caixa colectora global.

Nas tabelas seguintes estão representados os valores experimentais médios e no caso do pH da mistura para os parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.



Tabela 20: Valores experimentais médios de pH, temperatura, caudal, CQO, Azoto total e fósforo total, razão C:N:P e no caso do pH da mistura para a recolha da caixa colectora global.

Dias de recolha	pH médio	pH mistura	T (°C)	Caudal (L/min)	CQO (mg/LO₂)	Ntotal (mgN/L)	P total (mgP/L)	Razão C:N:P
8 -Maio	8,0	9,10	22,0	8,0	3264	43	3,5	154:6:0.5
9 -Maio	7,6	9,0	21,0	13,0	8704	64	2,9	495:11:0.5
10-Maio	7,0	6,4	22,0	14,0	1978	9,2	1,3	653:3.5:0.5
11-Maio	7,0	5,8	21,0	33,9	9456	101	9,4	3120:5:0.5
14Maio	10,0	11,1	23,0	14,0	4000	35	0,6	1320:29:0.5
18-Maio	7,0	9,0	23,0	13,0	4000	7,2	2,0	1320:2:0.5
21-Maio	6,0	4,0	24,0	14,0	4000	7,2	1,4	1320:3:0.5
4- Junho	7,0	9,70	24,0	20,0	2136	25	0,9	705:13.9:0.5
Média	7,5	8,0	23,0	16,0	4692	36	3,0	234:6:0.5



Tabela 21: Valores experimentais médios de [Fe], [Cu], [Mn], nitratos e sólidos suspensos totais para a recolha da caixa colectora global.

Dias de recolha	[Fe] (mg Fe/L)	[Cu] (mg Cu/L)	[Mn] (mg Mn/L)	Nitratos (mg/L [NO₃'])	SST (mg/L)
8 -Maio	0,84	0,10	0,05	230	2,3
9 -Maio	1,16	0,10	0,03	319	1,8
10 -Maio	0,72	0,10	0,01	73,3	2,28
11-Maio	0,59	0,10	0,03	16,0	2,5
14 -Maio	0,83	0,10	0,05	1235	0,25
18 -Maio	0,93	0,10	0,07	225	1,7
21-Maio	1,15	0,00	0,09	Não detectável	1,9
4 - Junho	0,45	0,10	0,06	212	0,44
Média	0,8	0,09	0,05	289	1,64



Na figura 17 representa-se a evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época Baixa.



Figura 17: Evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época Baixa.

Na maior parte dos dias em que ocorreu a recolha de efluente, o pH médio foi maioritariamente neutro ou próximo de neutro. Um pH ligeiramente mais elevado, alcalino, registou-se no dia 14/5. Ao longo deste dia ocorreram duas operações diferentes: lavagem das barricas da cave da Adega Velha e continuação da higienização das cubas de inox que, como já foi referido numa secção anterior, é uma operação com pH fortemente alcalino que pode levar a esta alteração em termos de caixa colectora.



Na figura está representada a evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época Baixa.



Figura 18: Evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época Baixa.

A evolução do pH da mistura releva-se diferente do da evolução do pH médio. Esta diferença pode derivar de duas hipóteses já referidas anteriormente. Como se pode observar na figura 18, o pH da mistura varia entre 4 e 11,1, ou seja, entre um valor ácido e outro extremamente alcalino. Como já foi referido, o pH de 14/5 resulta da higienização das cubas de inox. O valor inferior de pH registou-se no dia 21/5. Ao longo deste dia ocorreram trasfegas de vinho para a linha de enchimento e filtração em filtro de placas, operações que foram acompanhadas por lavagem de um depósito de vinho tinto. Estas operações podem explicar este valor de pH pois ao longo destas etapas há perdas de produto, vinho tinto, com pH próximo de 3,6.



A figura 19 pretende demonstrar a evolução da temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época Baixa.

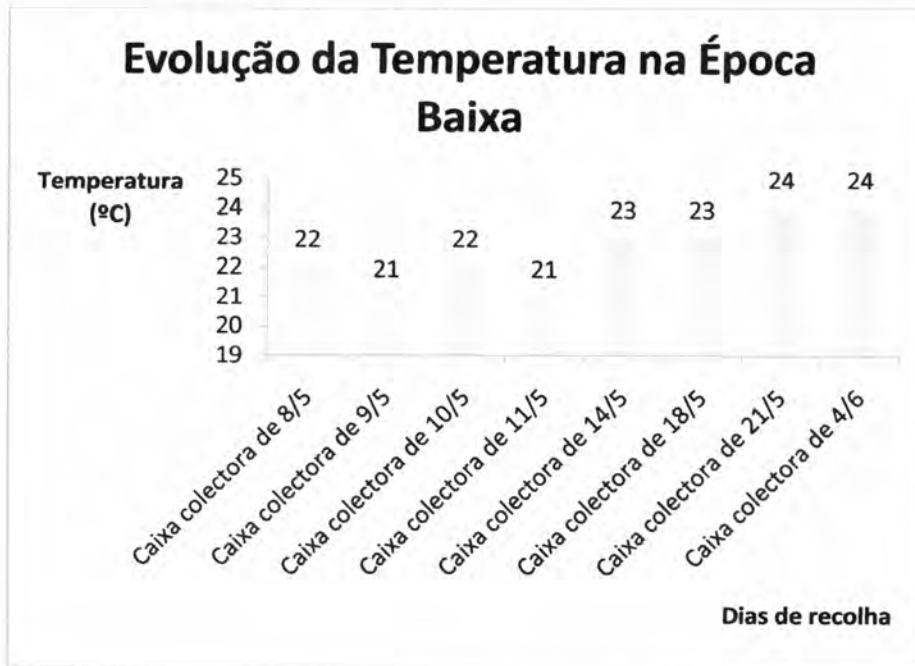


Figura 19: Evolução da temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como se pode observar na figura, não existem grandes oscilações entre os valores de temperatura ao longo dos dias. Nas secções anteriores foram observados valores de temperatura muito elevados, nomeadamente na caixa colectora da Adega Velha e na caixa colectora da Linha de Enchimento, mas esses valores não se reflectem em termos de caixa colectora global. Assim, pode-se aceitar como conclusão que não existe risco de poluição térmica.



Na figura seguinte representa-se a evolução do caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época Baixa.

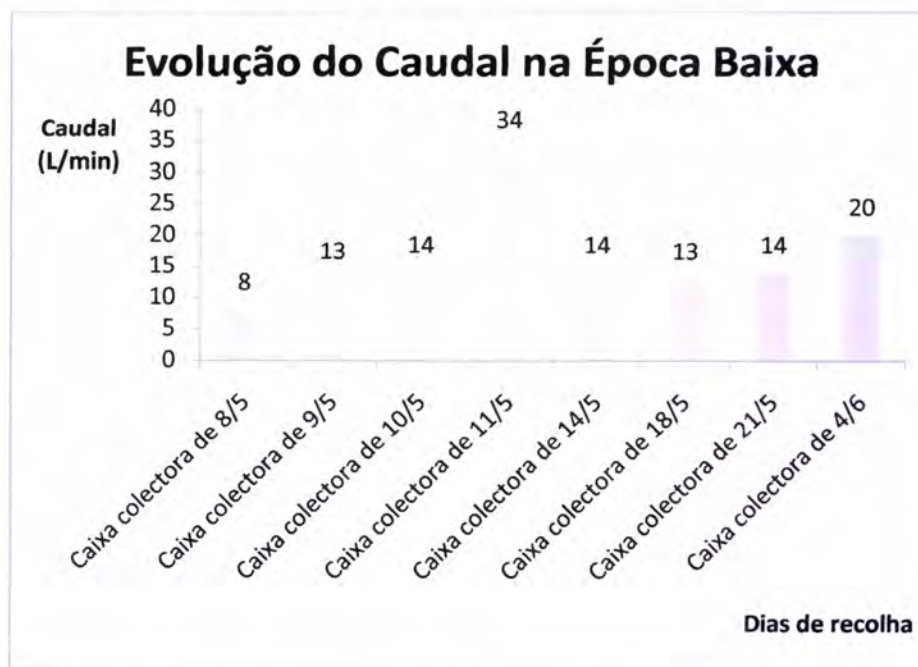


Figura 20: Evolução do caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Não existem grandes variações em termos de caudal ao longo dos dias de recolha. O valor mais elevado registou-se no dia 11/5, que corresponde ao início da higienização das cubas e à lavagem do filtro de terra de diatomáceas da câmara frigorífica, que só é utilizado e higienizado em situações pontuais. Estas operações pontuais podem ter estado na origem da diferença de caudal registada.



A figura 21 pretende demonstrar a evolução do CQO (mg/L O₂) durante os dias de recolha da Época Baixa.

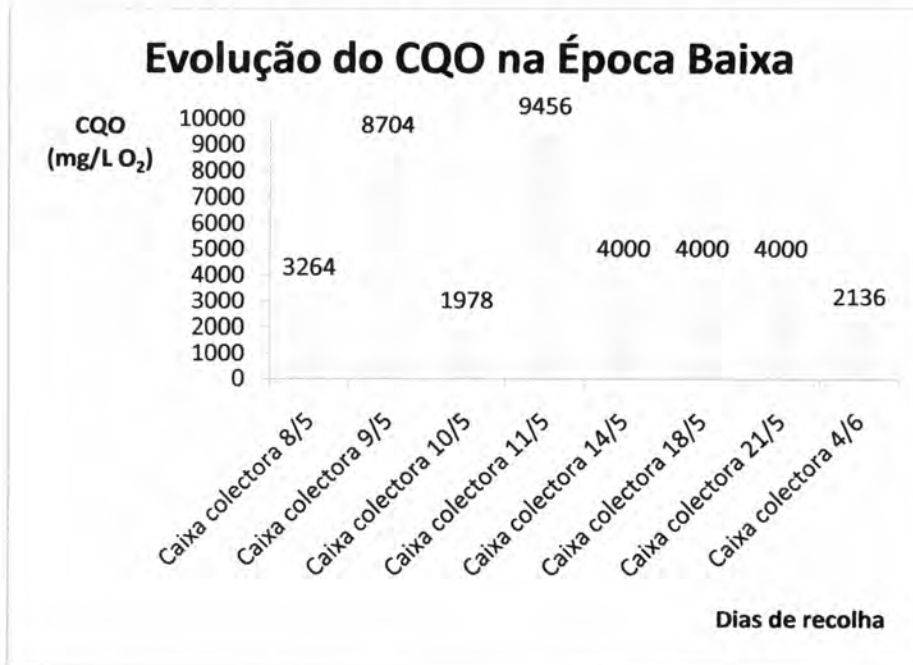


Figura 21: Evolução do CQO (mg/L O₂) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como se pode observar na figura, os valores de CQO dos dias 9/5 e 11/5 são bastante superiores em comparação com os restantes, mais do que o dobro. Como já foi referido anteriormente e como se pode observar nas secções anteriores, no dia 11/5 ocorreu higienização das cubas, que sendo uma operação com elevado teor em CQO pode promover este tipo de resultados. Em relação ao dia 9/5 a única diferença registada a nível de operações é a lavagem dos filtros de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica. Também seria de esperar que no dia 14/5 o valor de CQO fosse mais elevado que nos restantes dias devido à continuação da higienização das cubas, mas tal não se verificou.



A figura 22 pretende ilustrar a evolução do Azoto total (mg N /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

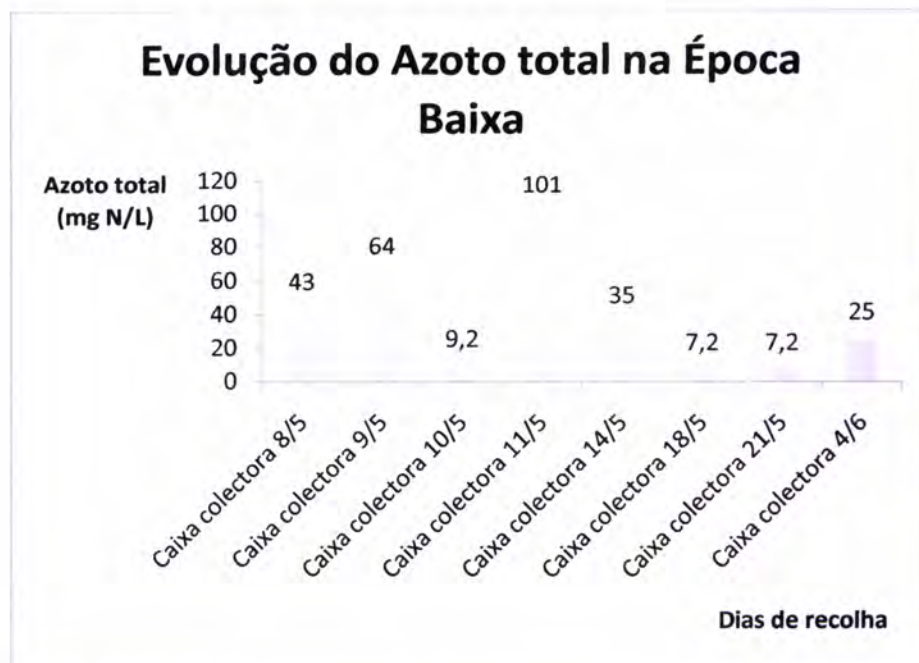


Figura 22: Evolução do Azoto total (mg N /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em azoto total ao longo dos dias de recolha do efluente na época baixa. O valor mais elevado registou-se no dia 11/5, mas tal não se consegue relacionar com operações que decorreram ao longo do dia. No entanto, através da análise aos resultados das secções anteriores, sabe-se que este valor não resulta das lavagens dos filtros de terras de diatomáceas, logo, pode-se relacionar com operações resultantes da linha de enchimento ou operações das quais resultem perdas de produtos.



A figura 23 representa a evolução do Fósforo total (mg P /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.



Figura 23: Evolução do Fósforo total (mg P /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como se pode observar na figura 23, não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em fósforo total ao longo dos dias de recolha do efluente na época baixa. O valor mais elevado registou-se no dia 11/5, mas tal não se consegue relacionar com operações que decorreram ao longo do dia. No entanto, os valores registados não despertam preocupações a nível ambiental, pois o valor máximo previsto pelo decreto-lei é de 10 mgP/L .



A figura seguinte pretende ilustrar a evolução do Ferro (mg Fe/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

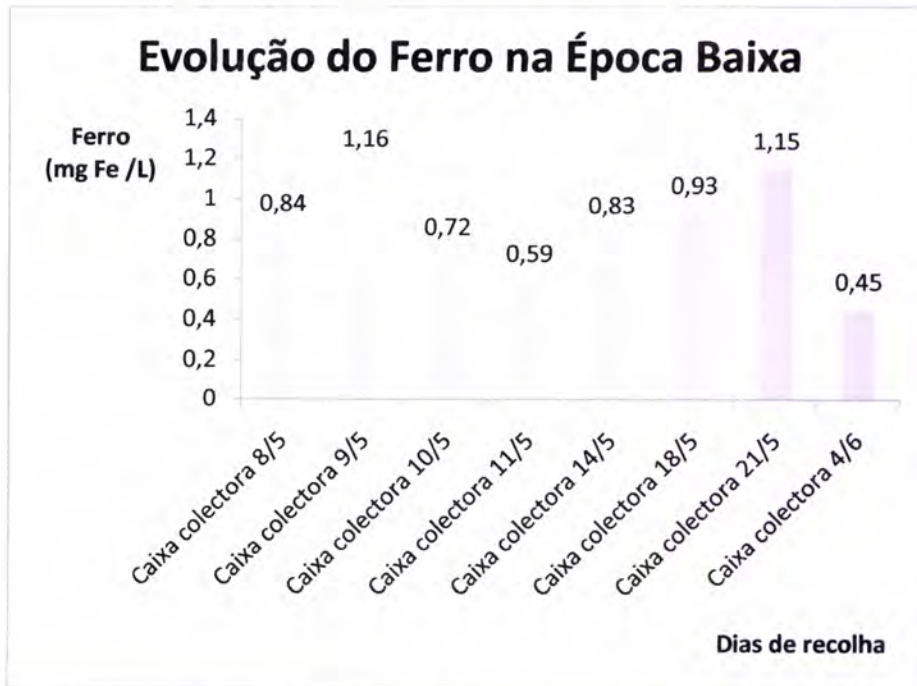


Figura 24: Evolução do Ferro (mg Fe/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como é visível, os teores em Ferro total registados durante os dias de recolha da caixa colectora são muito baixos, variando entre 0,45 mg/L e 1.16 mg/l. No entanto, mesmo o valor mais elevado não levanta preocupações a nível ambiental, pois é inferior ao valor máximo previsto no decreto-lei de 2.0 mg/l.



A figura seguinte representa a evolução do Cobre (mg Cu /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

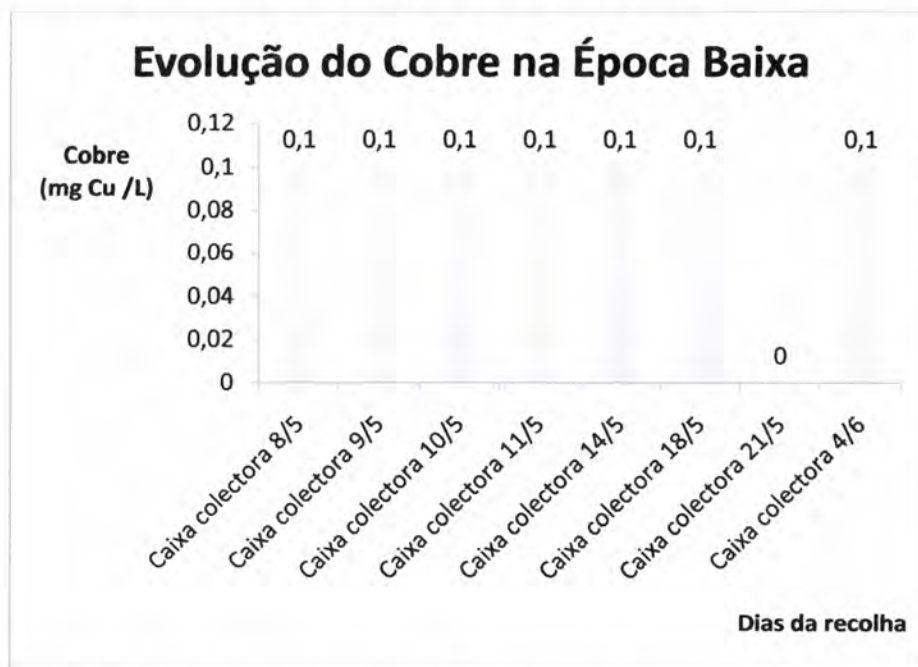


Figura 25: Evolução do Cobre (mg Cu /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como é visível na figura 25, os teores em Cobre registados durante os dias de recolha da caixa colectora, são sempre iguais, à excepção do dia 21/5. Estes valores são muito baixos e não levantam preocupações a nível ambiental, pois o valor limite do decreto-lei é de 1mg/l.



A figura 26 pretende demonstrar a evolução do Manganês (mg Mn /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

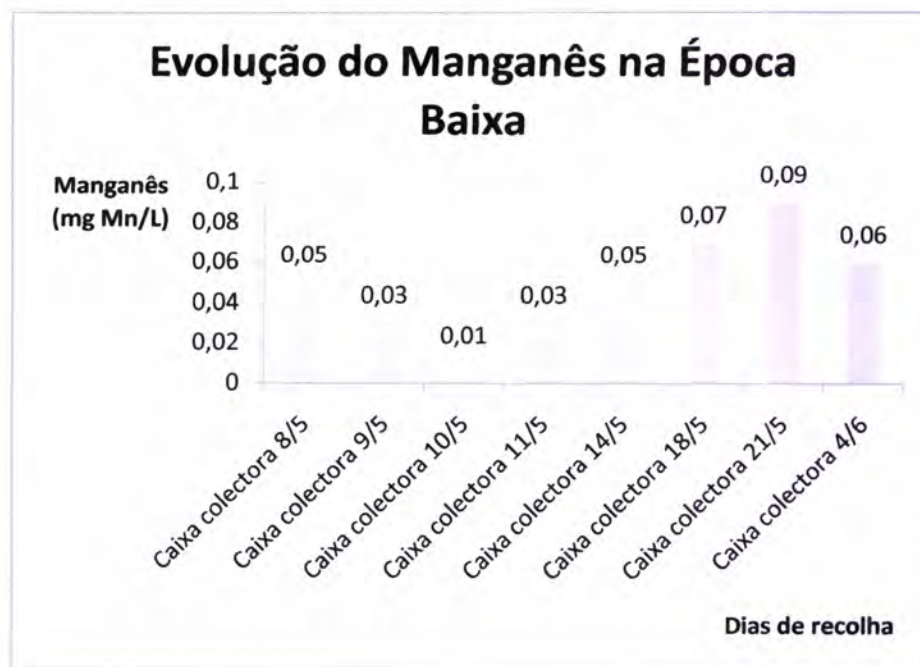


Figura 26: Evolução do Manganês (mg Mn /L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Como é visível na figura, os teores em Manganês total registados durante os dias de recolha da caixa colectora são muito baixos, variando entre 0,01 mg/L para valores nove vezes mais elevados, na ordem dos 0,09, mas ainda muito baixos. No entanto, mesmo o valor mais elevado não levanta preocupações a nível ambiental, pois o valor limite do decreto-lei é de 2mg/l.



Na figura 27 representa-se a evolução dos nitratos ($\text{mg/L} [\text{NO}_3^-]$) durante os dias de recolha da Época Baixa.



Figura 27: Evolução nitratos ($\text{mg/L} [\text{NO}_3^-]$) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em nitratos ao longo dos dias de recolha do efluente na época baixa. O valor mais elevado registou-se no dia 14/5, mas tal não se consegue relacionar com operações que decorreram ao longo do dia e o valor inferior a 21/5. Esta gama de valores, extremamente variável, remete à viabilidade do método. O método potenciométrico para determinação de nitratos responde a actividades de iões NO_3^- entre 0,14 a 1400 $\text{mg NO}_3^- /\text{L}$. A determinação dos nitratos através deste método pode sofrer interferências de alguns iões, entre eles os iões NO_2^- , CN^- , S^{2-} , Br^- , I^- , ClO_3^- e ClO_4^- . Como o electrodo é selectivo à actividade dos iões, a força iónica deve ser constante em todas as amostras e padrões. Em alternativa, poderia-se determinar os nitratos por cromatografia por



troca iónica, no qual a concentração mínima detectável é de aproximadamente 0,1 mg/L, necessitando-se apenas de 100µL de amostra. No entanto, a este método também estão associados problemas, tais como, no caso de concentrações elevadas podem ocorrer interferências com a resolução do método.

Na figura 28 ilustra-se a evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.



Figura 28: Evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época Baixa.

Os teores em sólidos suspensos totais registados durante os dias de recolha da caixa colectora, são praticamente iguais, à excepção dos dias 14/5 e 4/6, que apresentam valores inferiores aos restantes.



Na tabela 22 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectota global.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei constata-se que tanto o pH resultante da mistura das alíquotas como o pH médio estão ambos dentro do pH permitido por lei. Os teores em CQO, azoto total e nitratos são superiores aos valores limite permitido por lei. Os teores em fósforo total, cobre, ferro, manganês e SST estão dentro dos valores limites do decreto-lei.

Num futuro tratamento há que privilegiar o facto de o pH não ser constante ao longo dos dias e poder haver necessidade de neutralização do efluente e no caso de opção por tratamento biológico, ter em conta os valores elevados de CQO e azoto total, como já foi referido anteriormente. Também se deve ter em conta que a razão C:N:P apresenta valor médio de 234:6:0.5, devendo estar compreendida entre 15-30:1:0.5. Quando esta razão excede os valores de 30:1:0.5 as quantidades relativas de azoto e fósforo são consideradas deficientes em relação ao carbono orgânico. Este facto indica que os microrganismos presentes no efluente não consomem eficazmente os substratos orgânicos, o que dificulta um tratamento biológico eficaz.



Tabela 22: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	7,5 ± 1,2	6,0-9,0
pH mistura	8,0 ± 2,4	6,0-9,0
Temperatura (°C)	23,0 ± 1,2	Aumento de 3°C
Caudal (L/min)	16,0 ± 7,8	-
CQO (mg/L O ₂)	4692 ± 2832,6	150
Azoto total (mg N/L)	36 ± 32,8	15
Fósforo total (mg P/L)	3,0 ± 2,9	10
[Fe] mg/L	0,8 ± 0,2	2,0
[Cu] mg/L	0,09 ± 0,04	1,0
[Mn] mg/L	0,05 ± 0,03	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃])	289 ± 398,9	50
SST (mg/L)	1,64 ± 0,8	60
C:N:P	234:6:0.5	-

Como se pode observar na tabela anterior, o pH médio é 7,5 enquanto o pH da mistura é 8,0. Estes resultados podem ser explicados de acordo com duas hipóteses, referidas na secção anterior.

Segundo Haynes *et al.* (1971), na Época Baixa devemos ter valores de pH entre 6,5 – 8,0. O valor sugerido por este autor está de acordo com o pH médio e pH da mistura dos resultados experimentais.

Segundo o mesmo autor, o caudal diário deve rondar os 352.000L / dia. Sendo o caudal médio de 16L/min e o dia de laboração de 8 horas, o caudal diário da época baixa é de aproximadamente 7680L por dia. O caudal diário determinado experimentalmente é muito inferior ao valor citado na literatura, no entanto, há que ter em conta as dimensões das adegas em estudo, que no caso deste autor devem ser consideravelmente superiores.



Comparando os caudais médios diários da linha de enchimento e da caixa colectora da adegua velha, de 4800L/dia e 3369L/dia, respectivamente, pode-se concluir que durante a época baixa as operações que produzem mais caudal decorrem no edifício de engarrafamento.

De acordo com Bories *et al.* (2005) o efluente vitivinícola durante a época baixa tem pH próximo de 5,0; valores de SST próximos de 3300 mg/L, de CQO próximos de 14600 mg/L e de Nitratos próximos de 0 mg/L.

Comparando os valores experimentais com os valores da literatura, o efluente resultante da recolha da caixa colectora, apresenta teores muito diferentes do autor. O efluente recolhido apresenta pH médio e pH da mistura superiores aos sugeridos pelo autor. Em termos de SST e CQO, o autor propõe valores muito superiores aos determinados experimentalmente.

Em relação aos nitratos, a situação é contrária à referida anteriormente, o valor proposto pelo autor é muito inferior à determinada experimentalmente.

Os autores Habouzit and Torrijos (1998), sugerem que durante a época baixa produz-se um efluente com um CQO entre 8000-16000 mg/L e SST aproximadamente 1000mg/L. O valor de CQO determinado experimentalmente é inferior ao valor de CQO referido pelo autor, bem como o valor de SST.

Segundo Andreatolla, G. (2005) na época baixa, o efluente tem as seguintes características: CQO entre 6802 ± 4982 mg/L, SST entre 722 ± 740 mg/L, azoto total entre $29,2 \pm 22,7$ mg/L e Temperatura entre $9,2 \pm 3$ °C.

Os valores de CQO, SST e Azoto total determinados experimentalmente estão dentro dos intervalos propostos pelo autor. O valor médio de temperatura para esta época deveria estar compreendido entre 6°C e 12°C, muito abaixo do valor determinado experimentalmente.



Por outro lado, Chapman *et al.* (1995), obteve as seguintes características para um efluente vitivinícola na época baixa: azoto total 22-40 mg/L, fósforo total próximo de 0,1mg/L e pH entre 6-10. Segundo o mesmo autor (2001) o teor em fósforo total deve estar compreendido entre 5,1-9,3 mg/L.

O efluente da caixa colectora global tem o valor de azoto total e pH dentro dos valores encontrados na literatura. Em relação ao fósforo total, o valor experimental encontra-se abaixo do valor da literatura.

De acordo com o mesmo autor, o valor da razão C:N:P deve estar compreendido entre 15-30:1:0,5. O efluente em estudo apresenta uma razão C:N:P de 234:6:0,5, muito superior aos valores sugeridos pelo autor. O rápido metabolismo do carbono orgânico pelas populações microbianas requer uma quantidade de oxigénio equilibrada com outros nutrientes essenciais, particularmente o azoto e o fósforo. Um desequilíbrio do oxigénio ou dos nutrientes essenciais pode alterar o equilíbrio bioquímico, levando a odores indesejáveis e comprometendo uma possível aplicação deste efluente em solos.

III.4 – Conclusão

Neste capítulo foram caracterizadas um conjunto de operações distintas que ocorrem na época baixa, entre elas, a lavagem do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha, a lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica, a higienização do equipamento de filtração tangencial e a higienização das cubas de inox. Para além disso foram monitorizadas ao longo de um dia as caixas colectoras da Adega Velha e do edifício de engarrafamento. A caixa colectora global foi monitorizada ao longo de vários dias.



A lavagem dos filtros de terras, ambos situados na Adega Velha, apresentam valores CQO e de nitratos superiores aos valores limite permitidos por lei. A lavagem destes filtros gera um caudal médio de 303 L/dia.

Ao comparar os parâmetros obtidos na caracterização do efluente resultante do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha (FTDAV) e os parâmetros do efluente resultante do filtro de terras de diatomáceas da estabilização tartárica (FTDET) chega-se às seguintes conclusões: pH, temperatura, azoto total e fósforo total são semelhantes; os valores de CQO, metais, nitratos e SST são diferentes. Mas tal também acontece com o valor do caudal. O caudal do filtro da adega velha é de 14L/min e o filtro da estabilização tartárica é de 22L/min. Este facto leva a considerar a carga orgânica de ambos os efluentes:

Carga orgânica_{FTDAV} = 1523 mg/L * 14 = 21.322 mg/ min.

Carga orgânica_{FTDET} = 305 mg/L * 32 = 9.760 mg/ min.

A carga orgânica do filtro de terras de diatomáceas da adega velha tem mais que o dobro da carga orgânica do filtro de estabilização tartárica.

A higienização do equipamento de filtração tangencial produz um efluente com elevado teor de nitratos. Para uma correcta caracterização do efluente resultante desta filtração seria importante saber a quantidade de caudal gerado por esta operação, no entanto a CARMIM não tem recurso a caudalímetros e a elevada pressão de saída do efluente torna impossível a sua quantificação com os recursos existentes.

A higienização das cubas de inox é uma operação que decorre exclusivamente na época baixa. Tal como na operação descrita no parágrafo anterior não foi possível a medição de caudal da mesma. O efluente resultante desta operação tem valores de pH e CQO superiores aos valores limite do DL 306/07. O valor de CQO indica o elevado teor em matéria orgânica deste



efluente. Em relação a este parâmetro, esta operação é a que tem o valor mais elevado, que tem elevada importância no valor de CQO detectado na caixa colectora da adega velha.

O efluente da caixa colectora da adega velha, apresenta um pH predominantemente ácido, isto deve-se ao facto do vinho ter um pH ácido. Este valor resulta maioritariamente das operações de limpeza do material onde está armazenado e é filtrado o vinho. O valor de CQO = 11642 mg/L O₂ > 150 mg/L O₂ (DL. 306/07) resulta da operação de higienização das cubas de inox. Sendo o caudal médio diário da caixa de 7680L/dia, a carga orgânica deste efluente é a seguinte:

Carga orgânica $_{AV} = 11642 \text{ mg O}_2/\text{L} * 7680 \text{ L/dia} = 89410 \text{ g O}_2/\text{dia}$.

O azoto total também se encontra acima do valor limite no anteriormente referido Decreto-lei; este teor pode resultar da higienização das cubas de inox (operação para a qual não se determinou este parâmetro devido à inviabilidade do efluente), pois sendo o teor em azoto total das restantes operações não detectável, pode indicar esta suposição.

No que concerne à possibilidade de tratamento deste efluente há que privilegiar o facto de o pH não ser constante ao longo dos dias e poder haver necessidade de neutralização do efluente. No caso de opção por tratamento biológico, deve-se ter em conta os valores elevados de CQO e azoto total, como já foi referido anteriormente.

Na caixa colectora da linha de enchimento verifica-se a mesma situação em termos de CQO e azoto total, sendo nesta o pH predominantemente alcalino. A carga orgânica da linha de enchimento é a seguinte:

Carga orgânica $_{\text{Linha de enchimento}} = 2000 \text{ mg/L} * 3369 \text{ L/dia} = 6738 \text{ g/dia}$.

A linha de enchimento é o único sector da CARMIM que não sofre diferenças significativas em termos de efluente, pois as operações realizadas ao longo de todo o ano são semelhantes.



O caudal médio diário durante a época baixa é de aproximadamente 7680L/dia. Comparando este valor com os caudais médios diários da linha de enchimento e da caixa colectora da adega velha, de 4800L/dia e 3369L/dia, respectivamente, pode concluir-se que durante a época baixa as operações que produzem mais caudal decorrem no edifício de engarrafamento.

Neste ponto seria fundamental a determinação do CBO do efluente, para ter em conta a relação — que deverá ser sempre de valor superior a 1. Se esta relação estiver abaixo de 1, a fracção de matéria orgânica biodegradável é elevada e há provável indicação para tratamento biológico. No entanto, se esta relação estiver acima de 1 a fracção de matéria orgânica não-biodegradável é elevada e não há indicação de viabilidade um tratamento biológico.

(www.esac.pt)

A carga orgânica média diária deste efluente é a seguinte:

Carga orgânica $_{\text{caixa colectora global}} = 4692 \text{ mg O}_2/\text{L} * 7680 \text{ L/dia} = 36.034 \text{ g O}_2/\text{dia}$.

Apesar de não poder haver uma relação directa entre os valores das cargas orgânicas da linha de enchimento e da caixa colectora da adega velha com a caixa colectora global, visto que as medições foram efectuadas em dias diferentes, pode-se constatar que apesar dos valores de CQO medidos para cada local sejam muito diferentes, pois são afectados pelo factor diluição, a carga orgânica diária na caixa colectora global é a soma das cargas das caixas de cada edifício.

Quando comparados os valores de nitratos das operações que decorrem na adega velha com os valores da caixa colectora do mesmo local, constata-se que são discordantes, pois os valores resultantes das operações são muito elevados e em termos de caixa colectora não são detectáveis níveis de nitratos. Esta comparação levanta questões acerca da veracidade do método. O método de determinação dos nitratos, por potenciometria, não é o mais viável.



Como alternativa ao método utilizado poderia-se recorrer à determinação dos mesmos por HPLC.

O efluente resultante da caixa colectora global é um efluente com grande variabilidade quer ao longo do próprio dia, como ao longo do período em que decorre a época baixa. No entanto pode-se encontrar uma relação causa-efeito, ou seja, sabendo o tipo de operação que decorre pode-se associar o seu efeito em termos de caixa colectora.

No entanto, uma das maiores dificuldades encontradas para a caracterização do efluente prendeu-se ao facto do tempo de vida dos equipamentos. Os equipamentos utilizados para caracterização eram muito antigos e podem suscitar algum tipo de inviabilidade de resultados. A época baixa não é representante em termos estatísticos para a caracterização do efluente de qualquer adega, assim, o capítulo seguinte apresenta a caracterização da Época de Campanha da Adega Cooperativa de Reguengos de Monsaraz.



Capítulo IV- Época de Campanha

IV.1- Introdução

A produção de vinho é dividida em época de campanha e época baixa, que envolvem essencialmente o manuseamento de mosto e de vinho fermentado, respectivamente.

A época de campanha ocorre num período de tempo que varia entre 6 a 20 semanas. Durante este tempo ocorre a época da colheita, esmagamento das uvas e a fermentação do mosto que vai dar origem ao vinho. (Chapman *et al.*, 2001)

A variabilidade da composição do efluente depende principalmente da época e do tipo de operações que nela ocorrem. A carga orgânica máxima normalmente acontece entre os meses de Setembro a Novembro – Época de Campanha.

Algumas operações no processo de produção do vinho – como as limpezas dos tegões, prensas, tanques de fermentação e transfegas originam grandes quantidades de efluente. (Bories *et al.*, 2005)

A extracção e separação do mosto dos engaços, a sua fermentação até dar origem ao vinho e separação do mesmo das borras resulta em elevados níveis de perdas de produtos durante as operações de rotina. Como resultado, o efluente produzido durante a época de campanha, tem um elevado nível de compostos orgânicos, nutrientes e é de carácter mais ácido que o efluente produzido durante a época baixa. (Chapman *et al.*, 2001)



Segundo Haynes *et al.* (1971), por cada tonelada de uvas prensadas geram-se 6248L de efluente.

Nesta altura do ano o período de laboração da adegas é completamente variável e depende da quantidade de uva que é recebida por dia.

O período de laboração da linha de enchimento é entre as 7.30h e as 16.30h, podendo sofrer alterações de acordo com a quantidade de encomendas.

É importante salientar que as lavagens mais exaustivas dos equipamentos ocorrem ao sábado, que é o dia em que não há recepção de uva.

A figura seguinte mostra algumas actividades que contribuem para a geração de efluente durante a época de campanha:

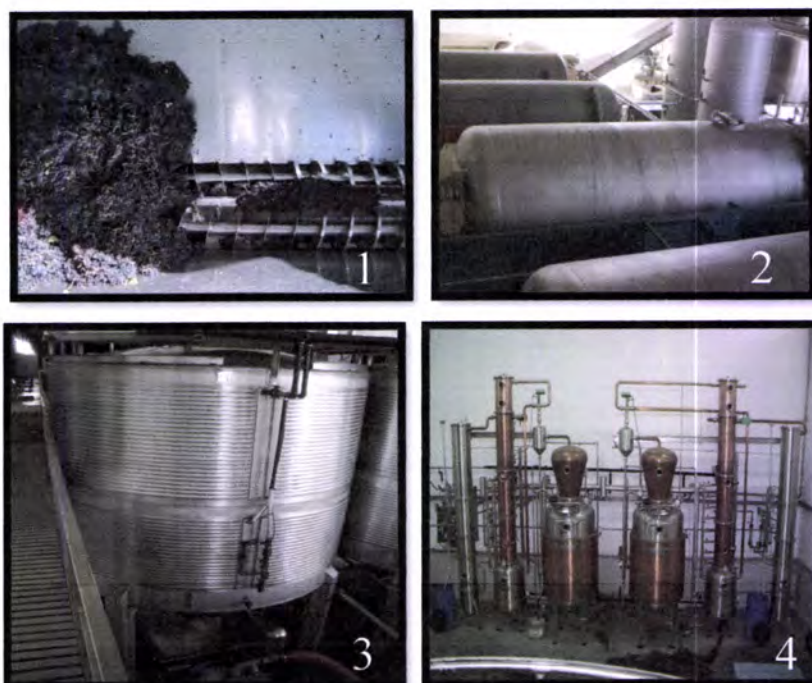


Figura 29: Equipamentos que geram efluente na época de campanha

Legenda:

1. Tegões de recepção da uva



2. Prensas
3. Depósito onde o mosto sofre fermentação
4. Destilaria

A recolha do efluente resultante das operações ocorreu apenas na Adega Velha, sendo que na Adega Nova acontecem o mesmo tipo de operações havendo apenas distinção na uva que é processada; na primeira uva regional, na segunda uva DOC.

Também houve recolha apenas na caixa colectora da Adega Velha pois é de fácil acesso, sendo a caixa colectora da Adega Nova no local de passagem dos reboques de transporte de uva, impossibilitando o seu acesso.

As actividades com maior contributo para a geração de efluentes, tanto na Adega Velha como na Adega Nova, nesta altura do ano são: lavagens dos tegões, das prensas, tanques de fermentação e tanques de armazenamento de vinho depois de este ser transfegado para a linha de enchimento. É importante realçar que durante este período também há laboração da linha de enchimento, lavagens dos pavimentos e consoante a necessidade, também podem acontecer lavagens dos filtros de terras de diatomáceas da Adega Velha.

Este capítulo do trabalho incide sobre a caracterização físico-química do efluente gerado em algumas das operações descritas anteriormente, nomeadamente na lavagem dos tanques de fermentação (de vinho tinto e de vinho branco), caixa colectora da adega velha e caixa colectora final da adega (esta caixa colectora é a que junta os efluentes resultantes das operações antes dos mesmos entrarem no sistema de esgotos municipal).

Esta recolha de efluente ocorreu de modo a caracterizar o efluente gerado durante a época de campanha. Foi também caracterizado o caudal, pH e temperatura ao longo do dia e que



ocorreram as recolhas. O período em relação ao qual se referem as caracterizações vai desde o dia 26 de Setembro até ao dia 10 de Outubro.

IV.2- Procedimento Experimental

IV.2.1 - Adega velha

A recolha da amostra do efluente resultante da lavagem com água das cubas de fermentação de inox, que são reservatórios de vinho tinto, ocorreu no dia 26 de Setembro. A caracterização físico-química do mesmo foi efectuada no laboratório de águas da UÉ aos parâmetros de CQO, CBO, SST, fósforo total, azoto total, metais (cobre, ferro e manganês) e nitratos pelos mesmos métodos citados no capítulo anterior.

Para este efluente o volume total recolhido foi aproximadamente 5L, com recurso a uma proveta. Foi impossível medir caudais devido à elevada geração de caudal da operação. No entanto foi medido o valor de temperatura e de pH, com recurso a um termómetro e ao potenciómetro da adega respectivamente, segundo os métodos referidos no Anexo D e os procedimentos referidos no anexo H.

A amostra do efluente resultante da lavagem com água dos depósitos de fermentação de inox, que são reservatórios de vinho branco, foi recolhida no dia 27 de Setembro. A caracterização físico-química do mesmo foi efectuada no laboratório de águas da UÉ aos mesmos parâmetros que o efluente resultante da lavagem das cubas de inox.

Para este efluente o volume total recolhido foi aproximadamente 5L, com recurso a uma proveta. Foi impossível medir caudais devido à elevada geração de caudal da operação. No



entanto foi medido o valor de temperatura e de pH, com recurso a um termómetro e ao potenciómetro da adega respectivamente.

Na caixa colectora da adega velha a recolha da amostra de efluente ocorreu no dia 11 de Outubro. Foi acompanhado o volume, o tempo, a temperatura e o pH a cada hora durante o dia de laboração, com recurso a proveta, cronómetro, termómetro e potenciómetro da adega, respectivamente. No final do dia armazenou-se uma amostra do efluente global, para cada parâmetro, para posterior caracterização no laboratório de águas da UE, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante da lavagem das cubas de inox.

IV.2.2 – Caixa colectora global

As recolhas das amostras do efluente da caixa colectora global ocorreram nos dias 25, 26, 27, 28 e 29 de Setembro e nos dias 4, 8 e 10 de Outubro. Foi acompanhado o volume, o tempo, a temperatura e o pH a cada recolha durante o dia de laboração, com recurso a proveta, cronómetro, termómetro e potenciómetro da adega, respectivamente. No final do dia armazenou-se uma amostra do efluente global de cada dia, para cada parâmetro, para posterior caracterização no laboratório de águas da UE, aos mesmos parâmetros que o efluente resultante da lavagem das cubas de inox.

Os resultados destas operações encontram-se em anexo (Anexo F).



IV.3- Apresentação dos resultados e discussão

IV.3.1 – Recolha da lavagem com água das cubas de inox (armazenagem de vinho tinto)

Quando ocorre a transfega do vinho novo, a cuba onde este se encontra no início é lavada com água de modo a retirar resíduos (denominado sarro) que aderem às paredes da mesma.

Os dados da recolha são os seguintes:

Volume total recolhido: aproximadamente 5L

Não foi possível fazer a medição do caudal desta operação, devido ao elevado valor do mesmo. (Esta operação é acompanhada do retirar do bagaço das cubas)

Na tabela 23 estão representados os valores de pH e temperatura para a lavagem das cubas de inox de vinho tinto.

Tabela 23: Valores de pH e temperatura da lavagem das cubas de inox

Parâmetros	pH	T (°C)
Valor	3.76	20.0

Aspecto: límpido, coloração cor-de-rosa claro

Cor: não visível na diluição de 1:20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20



Na tabela 24 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da lavagem das cubas de inox.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, constata-se que os teores em fósforo total, nitratos, sólidos suspensos totais, ferro, cobre e manganês estão em conformidade com os permitidos por lei. O pH deste efluente é inferior ao pH do valor limite. O valor de CQO é muito superior ao valor limite, bem como o teor em azoto total.

Em termos ambientais este efluente pode ter os mesmos impactos ambientais que o efluente resultante da recolha da caixa colectora da adega velha referidos no capítulo anterior, pois os parâmetros em excesso são os mesmos.

É importante referir novamente que o efluente vai sofrer mistura até chegar à caixa colectora global e ser incluído no sistema colector municipal.



Tabela 24: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem com água das cubas de inox

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH	3,8	6,0-9,0
Temperatura (°C)	20,0	Aumento de 3°C
Caudal (L/min)	-	-
CQO (mg/L O₂)	12544	150
Azoto total (mg N/L)	38,4	15
Fósforo total (mg P/L)	8,7	10
[Fe] mg/L	0,00	2,0
[Cu] mg/L	0,02	1,0
[Mn] mg/L	0,03	2,0
Nitratos (mg/L [NO₃⁻])	13,3	50
SST (mg/L)	0,70	60

Segundo Eusébio *et al.* (2004) o efluente resultante da lavagem dos tanques de vinificação tem o CQO entre 7000-40000 mg/L O₂, o que se verifica neste efluente.

Por outro lado, de acordo com Vlyssides *et al.* a lavagem das cubas de fermentação de vinhos tintos produz um efluente que deve ter um valor de CQO próximo de 840 mg/L. O valor determinado experimentalmente é muito superior ao valor proposto pelo autor.



IV.3.2 – Recolha da lavagem com água dos depósitos de inox (armazenagem de vinho branco)

Como já foi referido na secção anterior, quando ocorre a transfega do vinho novo, o depósito onde este se encontra no início é lavado com água de modo a retirar os resíduos das paredes do mesmo.

Os dados da recolha são os seguintes:

Volume total recolhido: aproximadamente 5L

Não foi possível fazer a medição do caudal desta operação, devido ao elevado valor do mesmo. (Esta operação é acompanhada do retirar do bagaço dos depósitos)

Na tabela 25 estão representados os valores de pH e temperatura para a lavagem dos depósitos de inox de vinho branco.

Tabela 25: Valores de pH e temperatura da lavagem dos depósitos de inox

Parâmetros	pH	T (°C)
Valor	3.09	17.5

Aspecto: límpido, coloração amarela

Cor: visível na diluição de 1:20, amarelo claro

Cheiro: não detectável na diluição 1:20



Na tabela 26 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha da lavagem dos depósitos de inox.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, constata-se que os teores em nitratos, sólidos suspensos totais, ferro, cobre e manganês estão em conformidade com os permitidos por lei. O pH deste efluente é inferior ao pH do valor limite. O valor de CQO é muito superior ao valor limite, bem como o teor em azoto total.

Este efluente tem os mesmos problemas em termos de impactos ambientais que o efluente resultante da lavagem com água das cubas de inox de fermentação de vinho tinto e o seu tratamento deve ter em conta os mesmos factores.

Tabela 26: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da lavagem dos depósitos de inox

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH	3,1	6,0-9,0
Temperatura (°C)	17,5	Aumento de 3°C
Caudal (L/min)	-	-
CQO (mg/L O₂)	9408	150
Azoto total (mg N/L)	293,6	15
Fósforo total (mg P/L)	-	10
[Fe] mg/L	1,43	2,0
[Cu] mg/L	0,00	1,0
[Mn] mg/L	0,35	2,0
Nitratos (mg/L [NO₃⁻])	16,2	50
SST (mg/L)	16,9	60



Segundo Eusébio *et al.* (2004) o efluente resultante da lavagem dos tanques de vinificação deve ter o valor de CQO entre 7000-40000 mg/L, o que se verifica neste efluente.

De acordo com o mesmo autor, o efluente resultante de uvas brancas deve ter os parâmetros entre os seguintes valores: pH entre 4 e 4,99, CQO entre 3100 e 27200 mg/L, SST entre 170-490 mg/L, Azoto total entre 21,3-64,0 mg/L. O efluente resultante da lavagem com água dos depósitos de inox de fermentação de uvas brancas tem pH e teor em SST inferior ao referido pelo autor, o teor em CQO está dentro do intervalo proposto e o teor em azoto é superior.

De acordo com Vlyssides *et al.*, a lavagem dos depósitos de fermentação de vinhos brancos deve produzir um volume de efluente com CQO entre de $270 \pm 0,004$ mg/ L O₂. O valor determinado experimentalmente em relação a este parâmetro é muito superior ao proposto pelo autor.

IV.3.3- Recolha de efluente da caixa colectora da Adega Velha

Na época de campanha, neste edifício há descargas de uva, fermentação alcoólica, desencuba, prensagem, fermentação maloláctica, maceração e clarificação.

No entanto, a recolha do efluente da caixa colectora da adega velha ocorreu fora da época de recepção da uva. A recolha ocorreu no dia em que se iniciaram as lavagens pós-vindima.

Nas figuras seguintes encontram-se esquematizadas as evoluções de caudal, pH e temperatura, respectivamente ao longo de um dia de laboração na adega velha

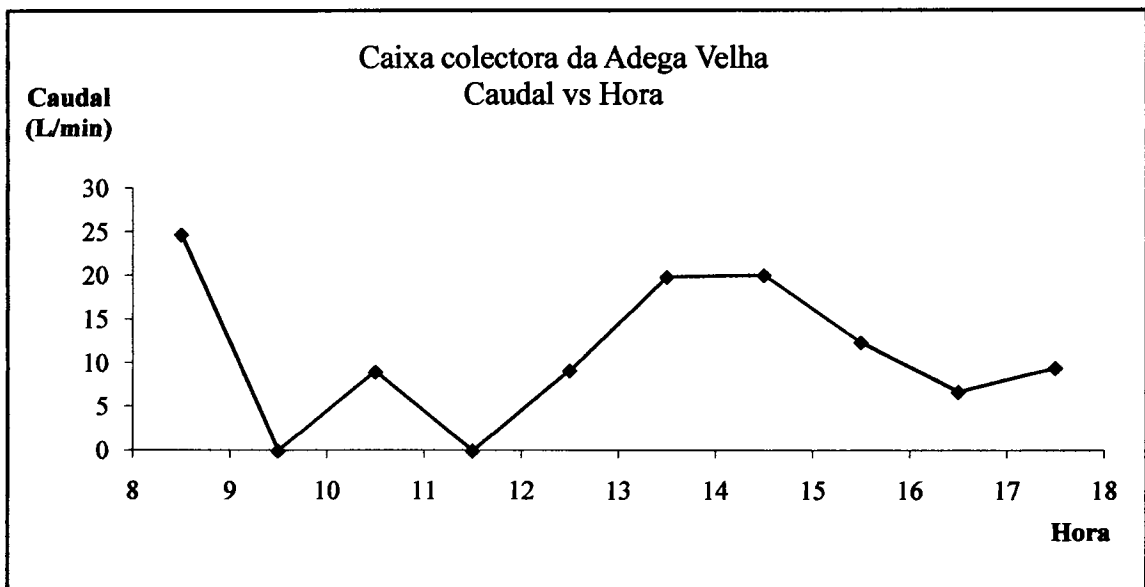


Figura 30: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora da Adega Velha

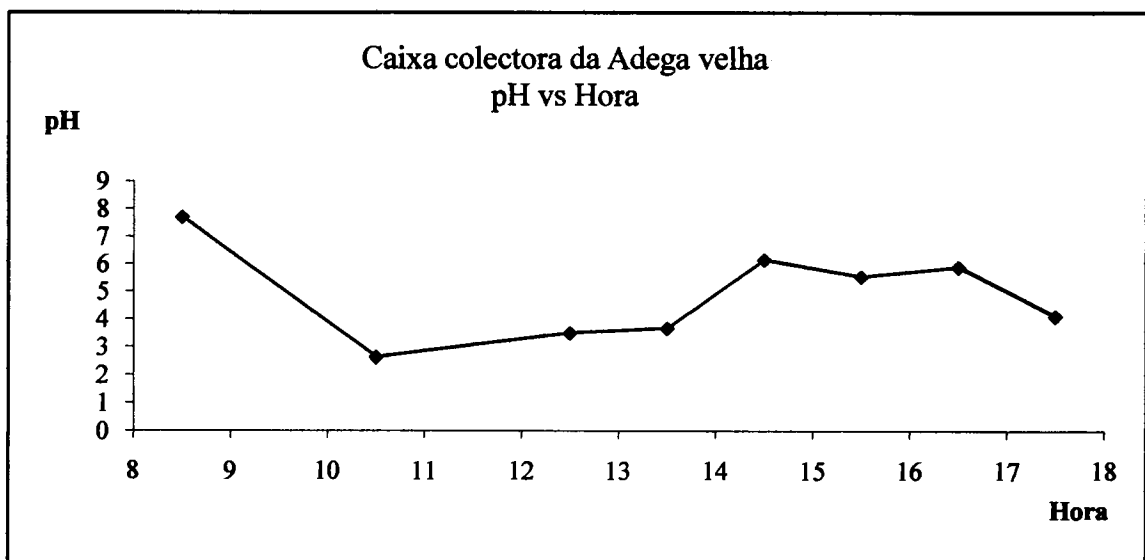


Figura 31: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora da Adega Velha

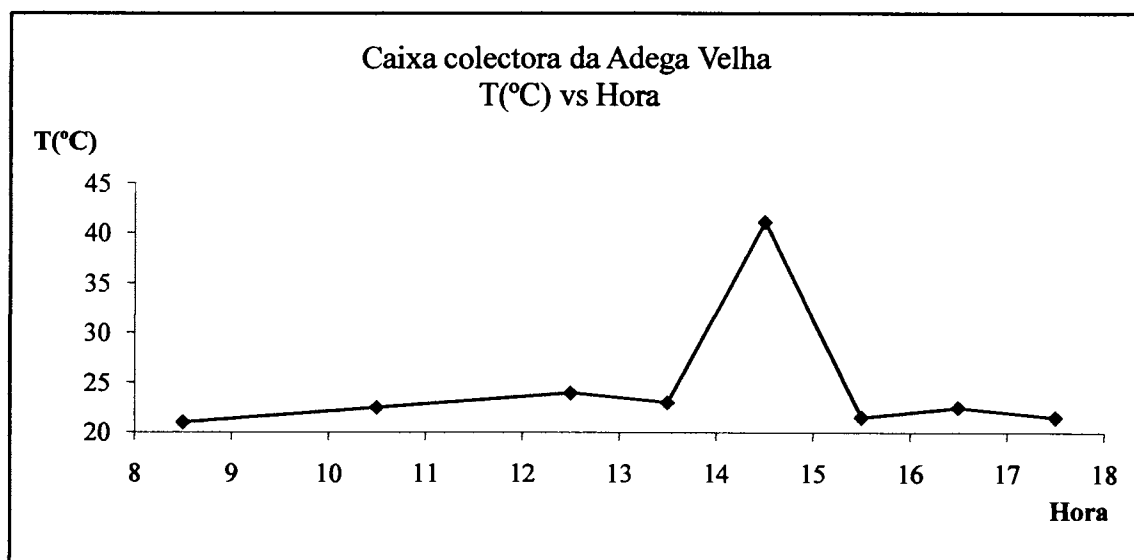


Figura 32: Evolução da Temperatura (°C) ao longo do dia na caixa colectora da Adega Velha

Na figura 30 observa-se a evolução do caudal (L/min) ao longo do dia na caixa colectora da adega velha. O caudal mais elevado é registado às 8.30h, que corresponde ao início das operações na adega, lavagem dos pavimentos e das cubas de fermentação. Novos picos de caudal são registados às 13.30h e às 14.30h, que correspondem às lavagens dos filtros de terras de diatomáceas e à descolmatação com água quente dos filtros de estabilização continua.

Tal como foi verificado através da análise dos dados da caixa colectora da adega velha na época baixa, a principal conclusão que ressalta dos dados é a irregularidade do caudal ao longo do dia. Tal deve-se ao facto da natureza descontínua dos processos levados a cabo em indústrias deste sector de actividade.

Na figura 31 está representada a evolução do pH ao longo do dia na caixa colectora da adega velha. Regista-se uma variação de pH entre 2,64 a 7,72 ao longo do dia. O pH inferior resulta



de efluentes produzidos durante lavagens de equipamentos, cubas de fermentação e prensas (operações que decorrem ao longo de todo o dia), o pH de 7,72 resulta de lavagens de pavimentos e enxaguamento dos equipamentos antes do início das operações. O pH varia de acordo com o tipo de actividade que está a ser desempenhada e é geralmente ácido.

Na figura 32 está representada a evolução da temperatura ao longo do dia na adega velha. Os valores de temperatura estão compreendidos entre 21,0 e 24,0 °C, à excepção de um pico registado às 14.30, com um valor de temperatura de aproximadamente 41,1°C. Os valores inferiores têm origem em actividades como enxaguamento do filtro de terras de diatomáceas e lavagem de pavimentos. O valor superior tem origem da descolmatação com recurso a água quente dos filtros do sistema de estabilização contínua.

Uma vez mais, quando se registam estes valores de temperatura deve-se ter em consideração a poluição térmica que este efluente pode provocar. No entanto é importante reforçar a ideia que este tipo de indústrias não sofre do problema de poluição térmica pois os valores mais elevados de temperatura são pontuais e resultam de operações específicas. Estes irão sofrer o efeito de mistura e quando são recebidos no colector municipal já apresentarão uma temperatura mais baixa.

Na tabela 27 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora da Adega Velha.



Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, observa-se que os teores em fósforo total, nitratos, sólidos suspensos totais, ferro, cobre e manganês estão em conformidade com os permitidos por lei. O pH deste efluente é inferior ao pH do valor limite. O valor de CQO é muito superior ao valor limite, bem como o teor em azoto total.

Este efluente tem os mesmos problemas em termos de impactos ambientais que o efluente resultante da lavagem com água das cubas de inox de fermentação de vinho tinto e o seu tratamento deve ter em conta os mesmos factores.

Tal como foi abordado no capítulo anterior, é importante estimar a razão C:N:P para este efluente. Este parâmetro foi calculado de acordo com as expressões utilizadas para cálculo do mesmo na caixa colectora da adega velha na época baixa.

Tabela 27: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha da caixa colectora da Adega Velha

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	5,0	6,0-9,0
pH da mistura	3,7	6,0-9,0
Temperatura média (°C)	25,0	Aumento de 3°C
Caudal médio (L/min)	11,0	-
CQO (mg/L O₂)	15680	150
Azoto total (mg N/L)	66,1	15
Fósforo total (mg P/L)	2,3	10
[Fe] mg/L	1,84	2,0
[Cu] mg/L	0,00	1,0
[Mn] mg/L	0,10	2,0
Nitratos (mg/L [NO₃⁻])	8,0	50
SST (mg/L)	8,8	60
C:N:P	1125:14.7:0.5	



Como se pode observar na tabela anterior, o pH médio é 5,0 enquanto o pH da mistura é 3,7. Estes resultados podem ser explicados de acordo com duas hipóteses, referidas no capítulo anterior. Teria sido relevante efectuar-se uma medição de pH após cada mistura das alíquotas. A razão C:N:P 1125:14.7:0.5 > 30:1:0.5, indica, que tal como no capítulo anterior, este efluente tem uma quantidade de carbono excessiva em relação às quantidades de azoto e fósforo.

IV.3.4 – Recolha do efluente da caixa colectora global

A caixa colectora é a caixa do sistema de esgotos onde se reúne todo o efluente resultante das operações antes de este dar entrada no sistema de esgotos municipal.

Nas tabelas seguintes estão representados os valores experimentais médios e no caso do pH da mistura para os parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.



Tabela 28: Valores experimentais médios de pH, temperatura, caudal, CQO, Azoto total e fósforo total e no caso do pH da mistura para a recolha da caixa colectora global.

Dias de recolha	pH médio	pH mistura	T (°C)	Caudal (L/min)	CQO (mg/LO₂)	Ntotal (mgN/L)	P total (mgP/L)	C:N:P
25 - Set	6,3	6,5	27,3	26,0	4704	16,5	3,84	202.9:2.2:0.5
26 - Set	5,9	4,7	27,0	30,0	9408	38,42	5,64	275:3.4:0.5
27 - Set	5,5	4,7	26,0	22,5	3136	23,3	5,26	98.3:2.2:0.5
28 - Set	6,8	6,1	24,5	23,0	4704	18,0	3,0	258.7:3:0.5
29 - Set	5,4	5,1	22,4	22,0	3136	20,6	3,3	157:3:0.5
4 - Out	6,8	6,3	23,2	29,1	3136	10,98	2,6	199:2:0.5
8 - Out	7,4	10,7	23,4	23,0	3836	49,39	2,08	304:11.0:0.5
10 - Out	5,8	10,5	23,3	27,0	3136	49,39	3,18	83.5:4:0.5
Média	6,2	6,8	25,0	25,0	4400	28,0	3,6	202:4:0.5



Tabela 29: Valores experimentais médios de [Fe], [Cu], [Mn], nitratos e sólidos suspensos totais para a recolha da caixa colectora global.

Dias de recolha	[Fe]	[Cu]	[Mn]	Nitratos	SST (mg/L)
	(mg Fe/L)	(mg Cu/L)	(mg Mn/L)	(mg/L [NO ₃ ⁻])	
25 - Set	0,95	0,07	0,06	31,0	0,51
26 - Set	1,04	0,02	0,10	7,07	0,59
27 - Set	1,19	0,06	0,08	5,4	0,6
28 - Set	1,01	0,01	0,07	30,0	0,429
29 - Set	2,17	0,03	0,10	10,7	0,51
4 - Out	1,27	0,06	0,04	25,8	0,30
8 - Out	1,61	0,00	0,09	8,59	0,251
10 - Out	3,99	0,00	0,07	57,5	1,356
Média	1,7	0,03	0,08	22,0	0,57

O dia 29 de Setembro é um dia que assume relevante importância, pois não houve laboração da linha de enchimento. Houve recepção de uva e as duas adegas estiveram a laborar normalmente.

A figura 33 pretende representar a evolução da cor e pH das amostras recolhidas ao longo do dia 26/9 na caixa colectora durante a época de campanha. Após comparação da variação da cor com o pH, verifica-se que as actividades decorrentes ao longo do dia influenciam estes parâmetros, como já foi referido no capítulo anterior. A relação que se encontra é igual à razão verificada para a época baixa, que para tons mais vermelhos/ cor de vinho, resultantes



de operações relacionadas com vinho tinto, verificam-se pH mais baixos. Os efluentes incolores ou cinzento claro apresentam pH próximo de neutro e resultam essencialmente de lavagens com água. Os efluentes com coloração amarela são os que registam pH superior, alcalino, resultando de operações da linha de enchimento. Assim, a identificação das operações torna-se possível através da análise do conjunto cor do efluente e pH respectivo.

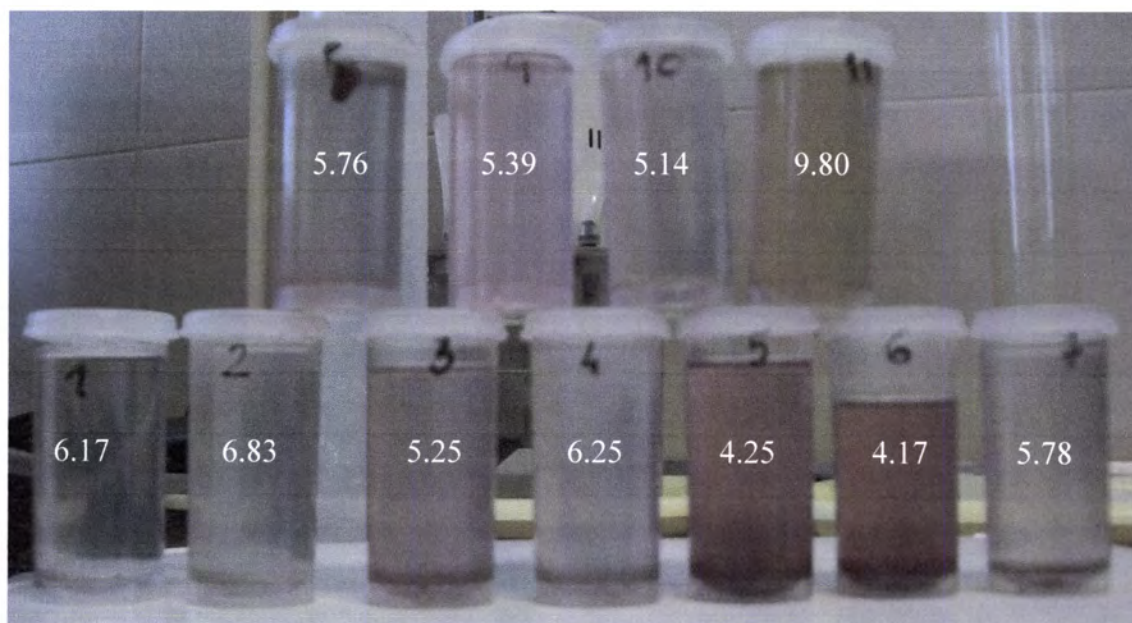


Figura 33: Evolução da cor e pH das amostras recolhidas ao longo do dia 26/9 na caixa colectora durante a época de campanha



A figura 34 pretende ilustrar a evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época de Campanha.



Figura 34: Evolução do pH da mistura durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 34, na maior parte dos dias em que ocorreu a recolha de efluente, o pH da mistura foi maioritariamente ácido. Um pH mais elevado, alcalino, registou-se nos dias 8/10 e 10/10. No dia 8/10 só já ocorreu recepção da uva na Adega Velha, enquanto na Adega Nova já tinham tido início as operações de limpeza dos tegões e todos os equipamentos associados à recepção da uva. O dia 10/10 foi o primeiro dia após vindima. Neste dia, iniciaram-se as limpezas de todos os equipamentos associados à recepção da uva, na báscula de recepção da uva e adega Velha.

É importante comparar o dia 29/9 com os restantes, pois neste dia não houve laboração da linha de enchimento. Em termos de pH da mistura não se registam diferenças notórias, com excepção dos dias referidos anteriormente. Pode-se concluir que as operações associadas com a vindima foram dominantes em termos de pH da mistura.



A figura 35 ilustra a evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época de Campanha.

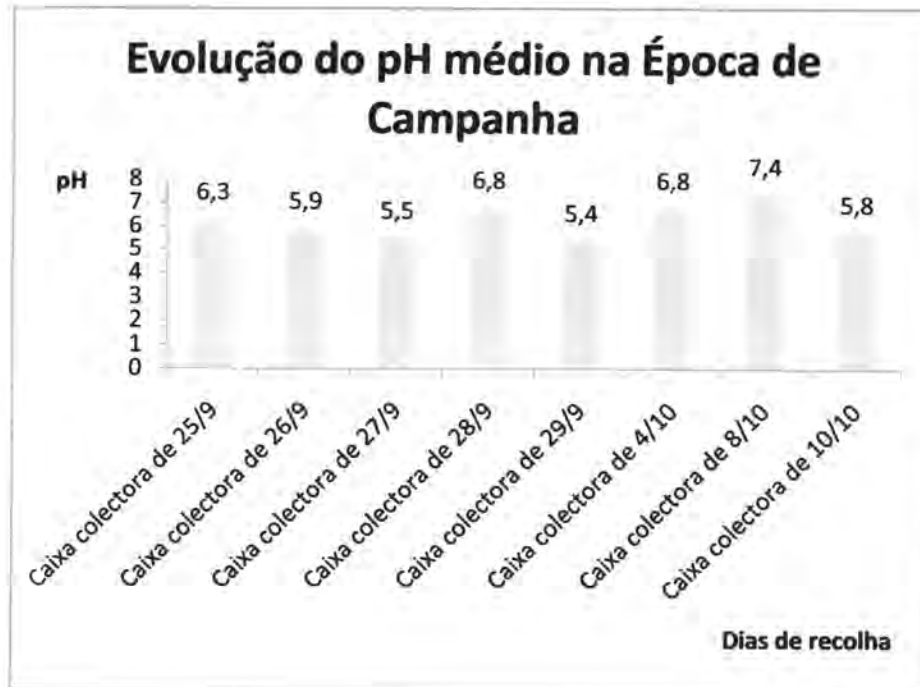


Figura 35: Evolução do pH médio durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 35, na maior parte dos dias em que ocorreu a recolha de efluente, o pH da mistura foi maioritariamente ácido. Um pH mais elevado, neutro, registou-se no dia 8/10, dia em que na Adegas Nova já tinham tido início as operações de limpeza dos tegões e todos os equipamentos associados à recepção da uva, como já foi referido anteriormente.

Também neste caso não se registam diferenças notórias entre o pH do dia 29/9 e o pH dos restantes dias.



Na figura 36 registam-se a evolução da Temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

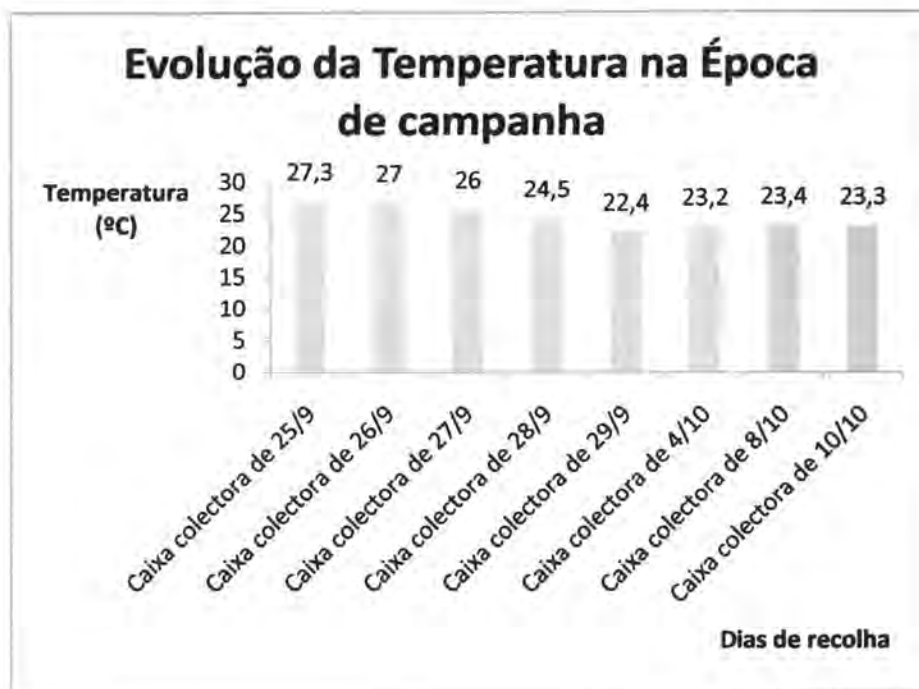


Figura 36: Evolução da Temperatura (°C) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 36, não existem grandes oscilações entre os valores de temperatura ao longo dos dias. Nas secções anteriores foram observados valores de temperatura muito elevados, nomeadamente na caixa colectora da Adega Velha e na caixa colectora da Linha de Enchimento, mas esses valores não se reflectem em termos de caixa colectora global. É importante referir que ao longo de toda a época de vindima, a linha de enchimento esteve sempre a funcionar. Valores mais elevados de temperatura, em comparação com os restantes da mesma época foram detectados nos dias 25/9 e 26/9, mas é necessário ter em conta que foram registados nos meses de Verão, em que a temperatura ambiente não foi estável. Assim, pode-se aceitar como conclusão que não existe risco de



poluição térmica. O dia em que se registou um valor inferior de temperatura, foi no dia 29/9, em que não laborou a linha de enchimento.

A figura 37 representa a evolução do Caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

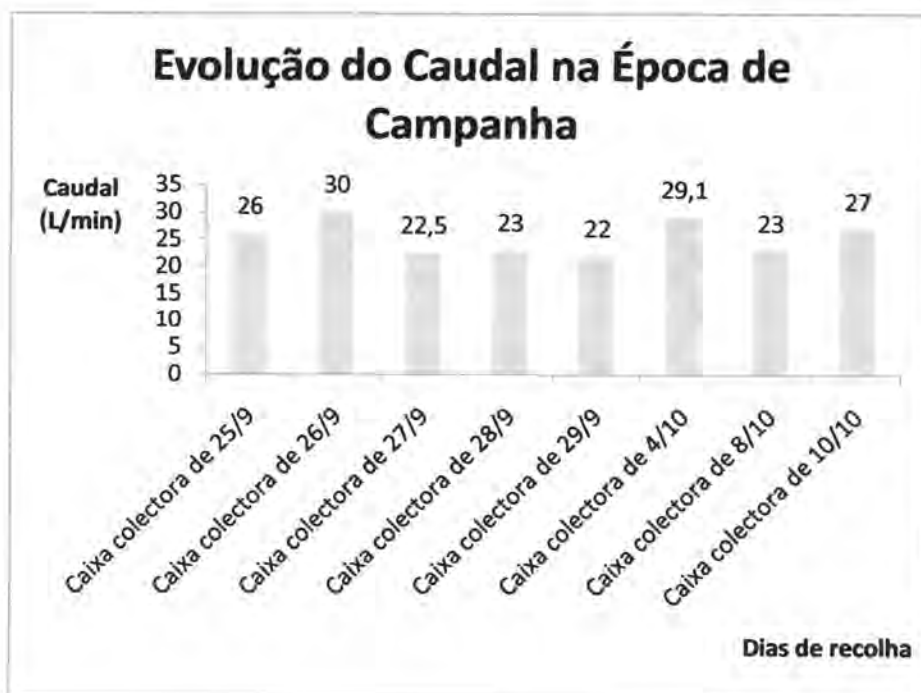


Figura 37: Evolução do Caudal (L/min) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como é visível na figura 37, não existem grandes variações em termos de caudal ao longo dos dias de recolha. O valor mais elevado registou-se no dia 26/9, em que foi lavada uma cuba de inox de vinho tinto. No dia 29/9 registou-se o valor inferior de caudal, o que pode ser justificado pela situação mencionada anteriormente, a linha de enchimento não estava a laborar. É importante referir uma vez mais a natureza descontínua dos processos levados a cabo em indústrias deste sector de actividade.



A figura 38 ilustra a evolução do CQO (mg/L O₂) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

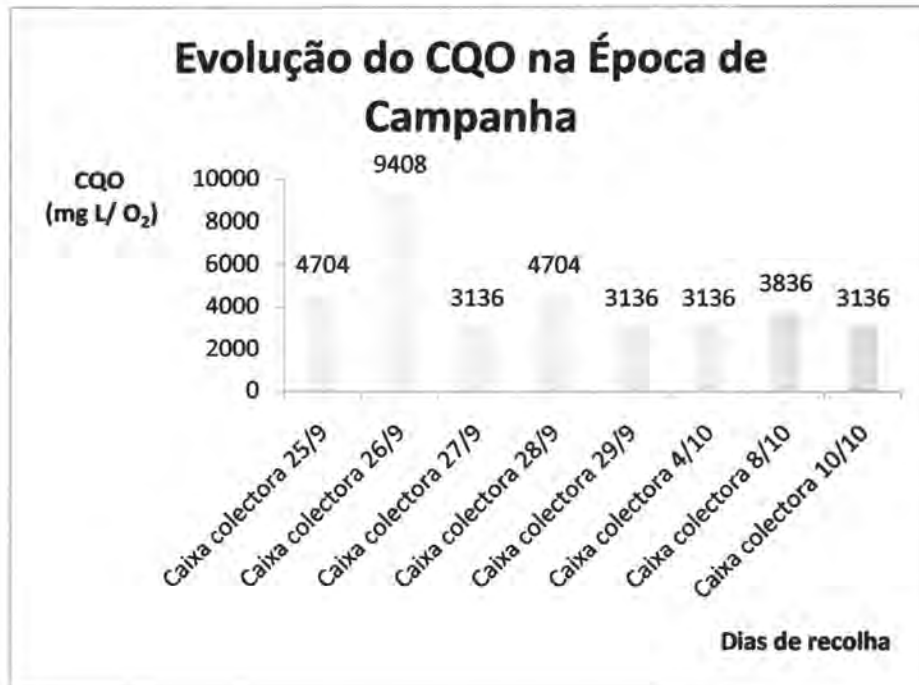


Figura 38: Evolução do CQO (mg/L O₂) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 38, o valor de CQO do dia 26/9 é superior em comparação com os restantes, aproximadamente para o dobro. Como já foi referido anteriormente, neste dia ocorreu a lavagem de uma cuba de inox de vinho tinto, que sendo uma operação com elevado teor em CQO pode promover este tipo de resultados. O dia 29/9, sendo de natureza diferente dos restantes, não regista diferença em termos deste parâmetro.



Na figura 39 representam-se a evolução do Azoto total (mg N/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.



Figura 39: Evolução do Azoto total (mg N/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 39, não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em azoto total ao longo dos dias de recolha do efluente na época baixa. Os valores mais elevados registaram-se nos dias 8/10 e 10/10, mas tal não se consegue relacionar com operações que decorreram ao longo do dia, apesar de já ocorrerem depois do pico de vindima. Outro valor mais elevado registou-se no dia 26/9, no qual ocorreu a lavagem de uma cuba de inox de vinho tinto, operação que pode promover este teor em azoto total na caixa colectora.



A figura 40 ilustra a evolução do Fósforo total (mg P/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

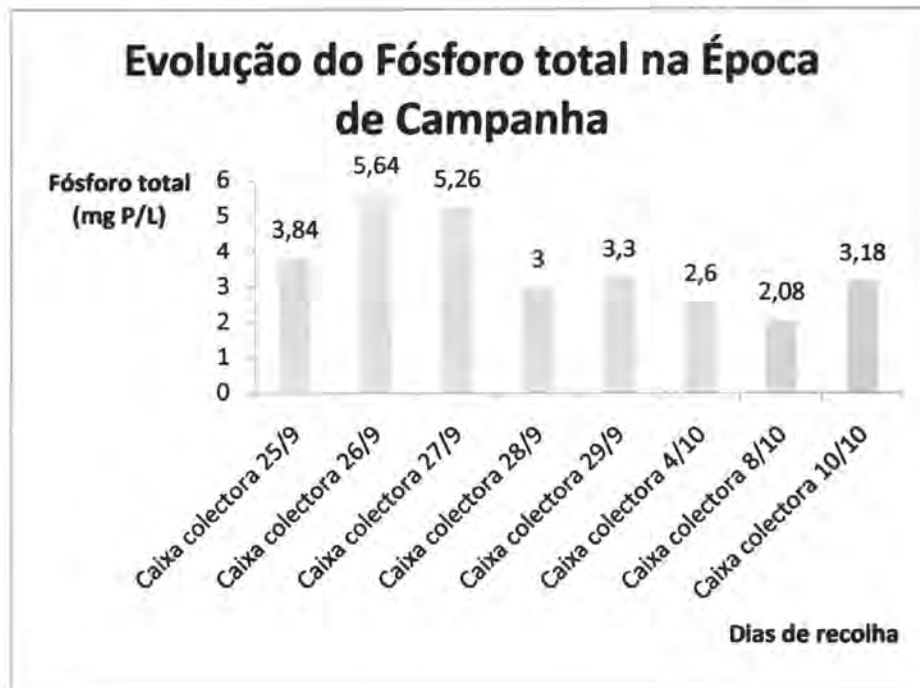


Figura 40: Evolução do Fósforo total (mg P/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Após análise da figura 40, não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em fósforo total ao longo dos dias de recolha do efluente na época de campanha. Os valores mais elevados registaram-se nos dias 26/9 e 27/9, que podem resultar da lavagem da cuba e do depósito de inox, respectivamente. No entanto, os valores registados não conferem preocupações a nível ambiental.



Na figura 41 representam-se a evolução do Ferro (mg Fe /L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

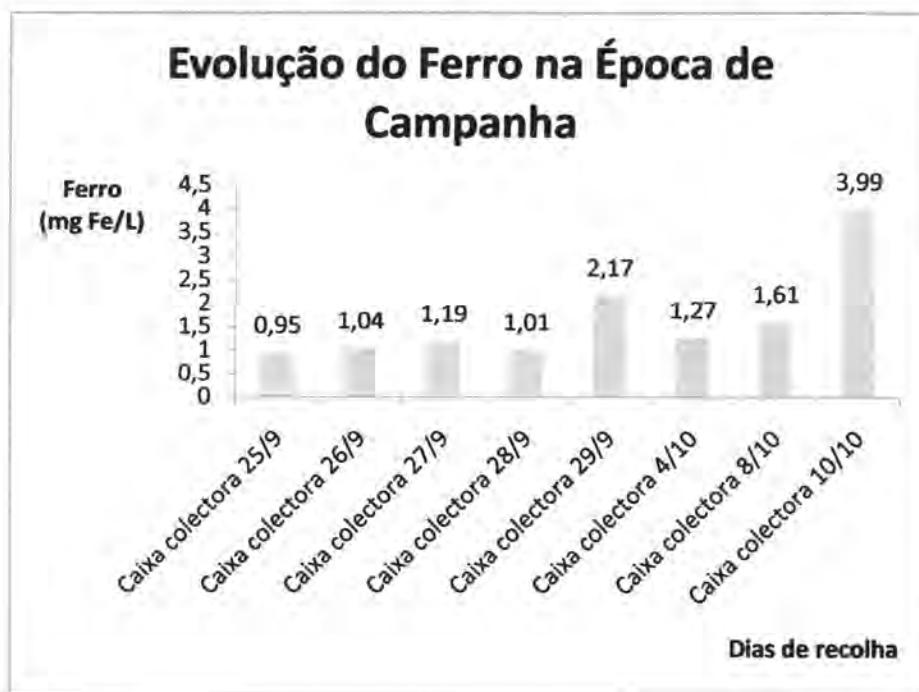


Figura 41: Evolução do Ferro (mg Fe /L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como é visível na figura 41, os teores em Ferro total registados durante os dias de recolha da caixa colectora são praticamente constantes e próximos de 1 mg Fe/L. No entanto, nos dias 29/9 registou-se um valor de aproximadamente o dobro e no dia 10/10 próximo do quádruplo. Estes valores não se conseguem relacionar com o tipo de operações que ocorreram ao longo desses dias. Nenhum destes valores levanta questões em termos ambientais.



Na figura 42 ilustra-se a evolução do Cobre (mg Cu/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

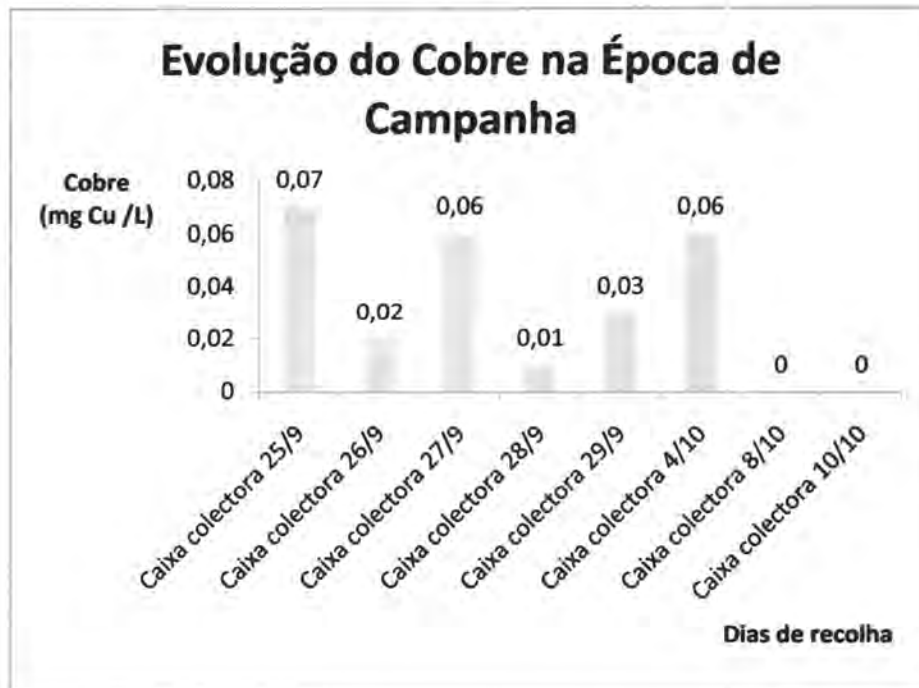


Figura 42: Evolução do Cobre (mg Cu/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como é observável na figura 42, os teores em Cobre registados durante os dias de recolha da caixa colectora, são muito variáveis, variando entre valores de 0,01 para um valor sete vezes superior. No entanto, estes valores são muito baixos e não levantam preocupações a nível ambiental.



A figura 43 ilustra a evolução do Manganês (mg Mn/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

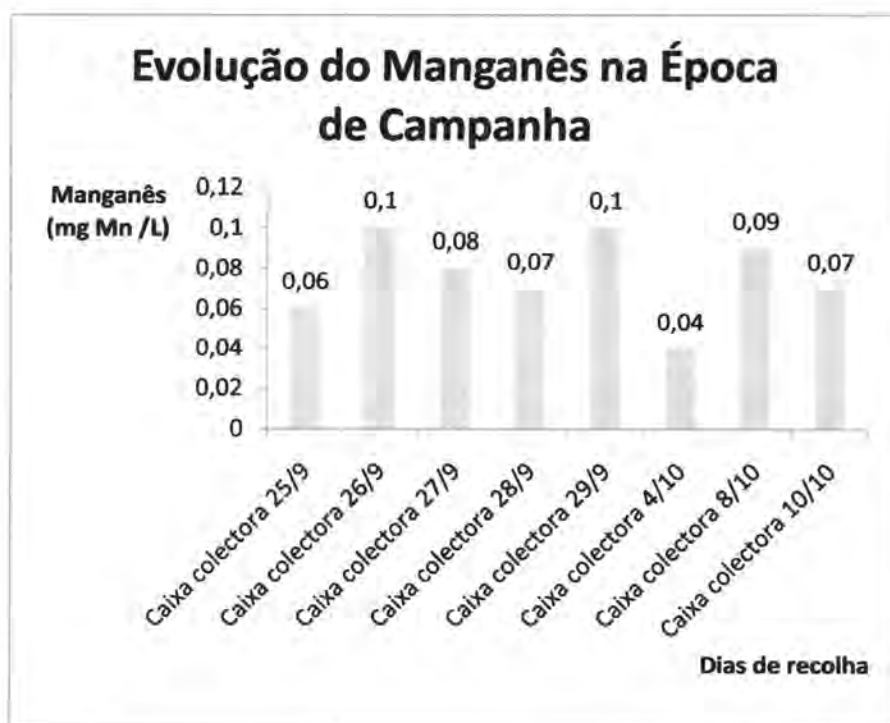


Figura 43: Evolução do Manganês (mg Mn/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Os teores em Manganês total registados durante os dias de recolha da caixa colectora são muito baixos, variando entre 0,04 mg/L para valores próximos do dobro, mas ainda muito baixos. Estes teores em manganês não levantam preocupações a nível ambiental.



A figura 44 ilustra a evolução dos Nitratos ($\text{mg/L } [\text{NO}_3^-]$) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

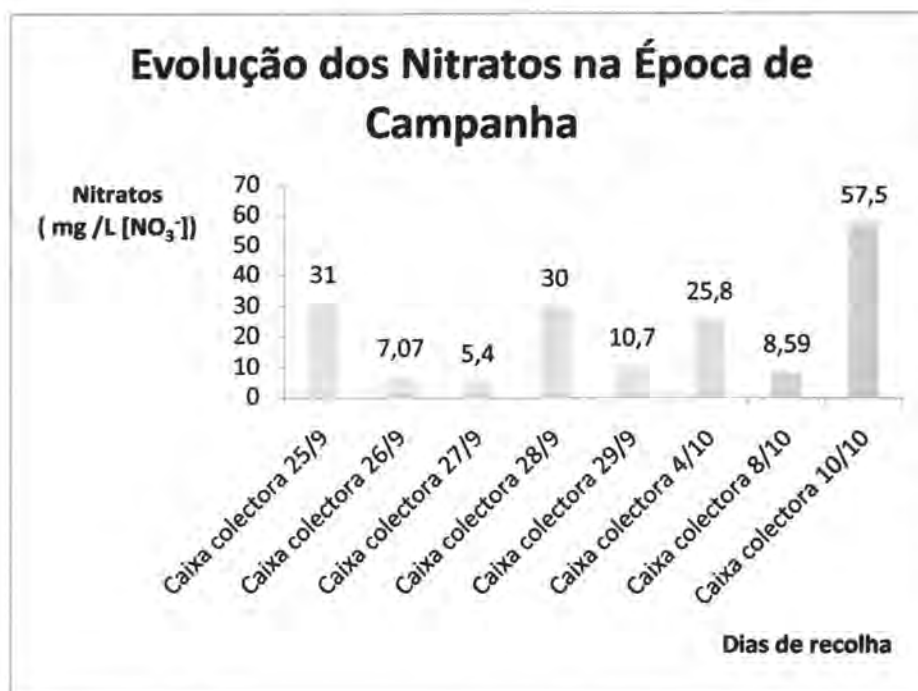


Figura 44: Evolução dos Nitratos ($\text{mg/L } [\text{NO}_3^-]$) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Como se pode observar na figura 44, não se verifica nenhuma tendência em termos de teores em nitratos ao longo dos dias de recolha do efluente na época de campanha. O valor mais elevado registou-se no dia 10/10, no primeiro dia pós-vindima. O valor inferior registou-se no dia em que ocorreu a lavagem do depósito de inox, o que se torna contraditório. Esta gama de valores, extremamente variável, remete à viabilidade do método. Como foi referido no capítulo anterior, o método potenciométrico para determinação de nitratos responde a actividades de iões NO_3^- entre 0,14 a 1400 $\text{mg NO}_3^- /\text{L}$. A determinação dos nitratos através deste método pode sofrer interferências de alguns iões e como o electrodo é selectivo à actividade dos iões, a força iónica deve ser constante em todas as amostras e padrões. Em alternativa, poderia-se determinar os nitratos por cromatografia por troca iónica, no qual a



concentração mínima detectável é de aproximadamente 0,1 mg/L com 100 μ L de amostra e pode proporcionar problemas para o caso de concentrações elevadas poderem interferir com a resolução do método, como já foi referido.

A figura 45 representa a evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

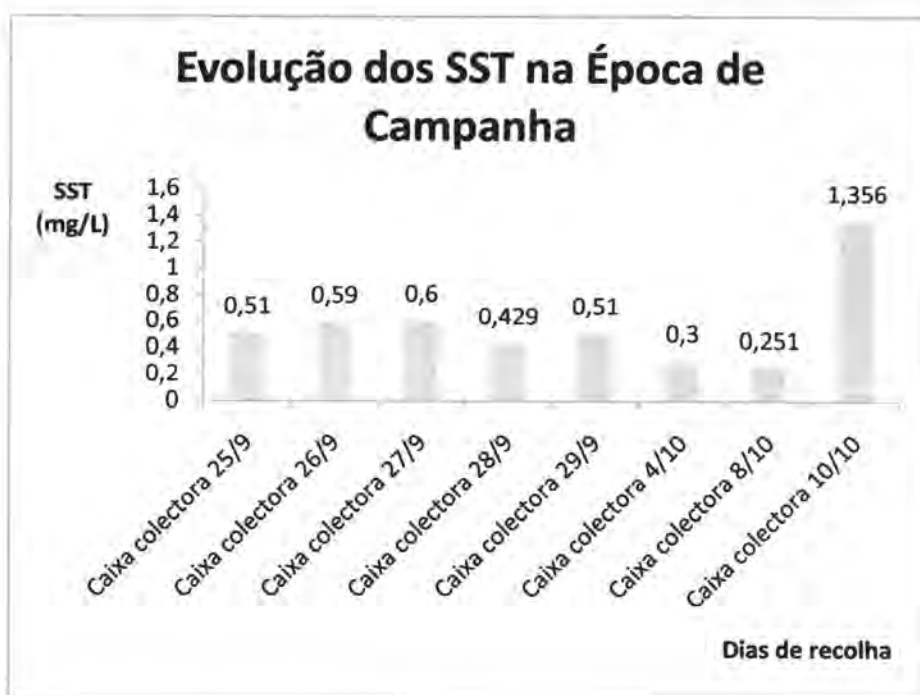


Figura 45: Evolução dos Sólidos Suspensos totais (mg/L) durante os dias de recolha da Época de Campanha.

Os teores em sólidos suspensos totais registados durante os dias de recolha da caixa colectora, são variáveis. O valor inferior registou-se no dia 4/10 e o valor superior no dia 10/10, no primeiro dia pós-vindima, que coincidiu com o início da lavagem dos equipamentos de recepção da uva da adega velha e continuação das lavagens dos equipamentos da adega nova.



Na tabela 30 estão representados os valores experimentais em comparação com os valores limite segundo o decreto-lei 306/07 em relação aos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.

Comparando estes valores com os valores do decreto-lei, constata-se que tanto o pH resultante da mistura das alíquotas, como o pH médio encontram-se ambos dentro do pH permitido por lei. O teor em CQO e em azoto total são superiores aos valores limite correspondentes. Os teores em fósforo total, cobre, ferro, manganês, nitratos e SST estão dentro dos valores limites do decreto-lei.

Em termos ambientais este efluente pode ter os mesmos impactos ambientais que o efluente resultante da recolha da caixa colectora da adega velha referidos no capítulo anterior, pois os parâmetros em excesso são os mesmos. Na questão do tratamento há que ter em conta os valores de pH, CQO e azoto total, como já foi referido no capítulo anterior.



Tabela 30: Comparação entre os valores experimentais e limite dos parâmetros analisados para a recolha na caixa colectora global.

Parâmetros	Valores experimentais	Valores limite decreto-lei 306/07
pH médio	$6,2 \pm 0,7$	6,0-9,0
pH mistura	$6,8 \pm 2,4$	6,0-9,0
Temperatura (°C)	$25,0 \pm 1,9$	Aumento de 3°C
Caudal (L/min)	$25,0 \pm 3,1$	-
CQO (mg/L O ₂)	4400 ± 2137	150
Azoto total (mg N/L)	$28,0 \pm 15,2$	15
Fósforo total (mg P/L)	$3,6 \pm 1,2$	10
[Fe] mg/L	$1,7 \pm 1,02$	2,0
[Cu] mg/L	$0,03 \pm 0,03$	1,0
[Mn] mg/L	$0,08 \pm 0,02$	2,0
Nitratos (mg/L [NO ₃])	$22,0 \pm 17,8$	50
SST (mg/L)	$0,57 \pm 17,8$	60
C:N:P	202:4:0.5	-

Como se pode observar na tabela anterior, o pH médio é 6,2 enquanto o pH da mistura é 6,8. Estes resultados podem ser explicados de acordo com as duas hipóteses já referidas na comparação entre estes valores na caixa colectora durante a Época Baixa.

O caudal médio diário durante a época de campanha é de aproximadamente 15000L/dia. Comparando este valor com os caudais médios diários da linha de enchimento e da caixa colectora da adega velha, de 4800L/dia e 6600L/dia, pode-se chegar a seguinte relação: $15000 = 4800 + 6600 + x$, sendo x o caudal médio diário resultante da adega nova. Assim, pode-se considerar que o caudal médio da adega nova é de aproximadamente 3600L/dia.

Pode-se concluir que durante a época de campanha as operações que produzem mais caudal decorrem na adega velha.



Segundo Haynes *et al.* (1971), na Época de Campanha devemos ter pH entre 7,4 – 7,9, tanto o pH da mistura como o pH médio são inferiores ao intervalo referido e valores de SST próximos das 1345 mg/L, muito superior ao valor determinado experimentalmente.

Torrijos and Moletta (1998), referem que o efluente da época de campanha deve ter pH entre 4,0-4,3; CQO entre 9240-17900 mg/L; Azoto total entre 74-260 mg/L e Fósforo total entre 16 a 68 mg/L. Todos os valores determinados experimentalmente foram inferiores aos referidos pelo autor. O único dia em que se obteve um valor de CQO próximo do valor referido pelo autor foi no dia 27/9 em que foi lavada uma cuba de fermentação de vinho tinto. Os teores de azoto referidos pelo autor são superiores aos determinados experimentalmente Nestes dias a operação dominante era a lavagem das maquinarias de recepção e processamento de uva. Em relação aos teores de fósforo referidos pelo autor, são muito superiores ao valor médio determinado experimentalmente. (Brito, *et al.*. 2007)

Segundo Habouzit and Torrijos (1998), durante a época de campanha produz-se um efluente com CQO de aproximadamente 22000 mg/L, muito superior ao valor determinado experimentalmente. (Moletta, R., 2005)

Segundo Andreotolla, G. (2005) na época de campanha, o efluente deve ter as seguintes características: CQO entre 7130 ± 3533 mg/L; SST entre 692 ± 815 mg/L; Azoto total entre $25,1 \pm 28,8$ mg/L; Fósforo total entre $6,4 \pm 7,2$ mg/L; pH entre 5,7 (3,9 -8,2) e T (°C) entre $17 \pm 0,9$.

O teor em CQO determinado experimentalmente encontra-se dentro do intervalo de valores referido pelo autor. Em relação aos SST, o valor determinado experimentalmente encaixa no intervalo referido pelo autor. Os teores em azoto total e fósforo total determinados



experimentalmente encaixam-se dentro dos intervalos referidos por Andreotolla. O pH deve rondar os 5,7, valor próximo do pH médio e da mistura. A temperatura média registada teve valor superior ao referido na literatura.

De acordo com Chapman *et al.* (1995), na época de campanha o efluente deve ter as seguintes características: azoto total entre 34-60 mg N/L, fósforo total entre 0.1-0.3 mgP/L e pH entre 4-8. O efluente da CARMIM nesta época tem pH dentro do intervalo proposto pelo autor. O valor de azoto total é inferior ao limite mínimo proposto e o fósforo total é mais elevado (cerca de dez vezes) que o limite máximo proposto pelo autor.

De acordo com o mesmo autor, o valor da razão C:N:P deve estar compreendido entre 15-30:1:0,5. O efluente em estudo apresenta uma razão C:N:P de 202:4:0,5, muito superior aos valores sugeridos pelo autor.

IV.4 – Conclusão

Neste capítulo foram caracterizadas duas operações distintas que ocorrem na época de campanha, a lavagem de uma cuba de inox de vinho tinto e a lavagem de um depósito de vinho branco. É importante referir que durante toda a época de campanha continuaram operações como a lavagem do filtro de terras de diatomáceas da Adega Velha, a lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica, a higienização do equipamento de filtração tangencial e o edifício de engarrafamento funcionou normalmente. Para além disso, foi monitorizada ao longo de um dia a caixa colectora da Adega Velha. A caixa colectora global foi monitorizada ao longo de vários dias.



Tanto a lavagem da cuba de inox de vinho tinto, como a lavagem do depósito de inox de vinho branco, na adega velha, geram um efluente com valores CQO e de azoto total, superiores aos valores limite permitidos por lei. Para completa caracterização destas operações teria sido importante a determinação do caudal do efluente. Com este parâmetro teria sido possível calcular a carga orgânica destes efluentes. Tal não foi possível, pois a CARMIM não tem caudalímetros e a elevada pressão do efluente torna a sua medição impossível.

Em relação à caixa colectora da linha de enchimento não foi efectuada nova caracterização. Não ocorreram alterações em termos de processo e as operações que se processam são idênticas ao longo das duas épocas, por isso considera-se que os parâmetros determinados na época baixa são idênticos aos parâmetros determinados na época de campanha.

O efluente da caixa colectora apresenta pH predominantemente ácido e valores de CQO e azoto total elevados em comparação com os valores limite do decreto-lei.

O efluente da caixa colectora da adega velha tem pH predominantemente ácido, resultando essencialmente de operações de limpeza associadas aos equipamentos onde ocorreu a fermentação e prensagem do mosto. O valor de CQO = 15680 mg O₂/L > 150 mg O₂/L (DL. 306/07) corresponde à higienização das cubas de inox, tal facto também foi verificado na época baixa. Sendo caudal médio diário da caixa de 5280 L/dia, a carga orgânica deste efluente será a seguinte:

Carga orgânica caixa colectora da adega velha = 15680 mg O₂/L * 5280 L/dia = 82790 g O₂/ dia.

A carga orgânica da caixa colectora da adega velha na época baixa é de 89410 g O₂/dia. Ao comparar os valores de ambas as épocas, verifica-se que não existe grande variação em



termos de carga orgânica. Neste caso, o valor da época baixa foi superior ao valor da época de campanha. Assim, conclui-se que apesar de as operações das épocas serem distintas, produzem um efluente com aproximadamente o mesmo teor em carga orgânica. O teor em azoto total também se encontra acima do valor limite do decreto-lei referido anteriormente. Este teor em azoto resulta das operações de higienização das cubas (ambas com teores em azoto superiores ao valores limite do respectivo decreto-lei).

O caudal médio diário da caixa colectora durante a época de campanha é de aproximadamente 15000L/dia, com teores e azoto total e CQO superiores aos valores limite.

Comparando o caudal da caixa colectora global de ambas as épocas e sendo o caudal da mesma caixa colectora na época baixa de aproximadamente 7680 L/dia, na época de campanha este valor é de aproximadamente o dobro. Esta situação pode ser justificada pelo facto de que na época de campanha as duas adegas estavam a laborar (nova e velha) e na época baixa apenas na adega velha haver operações relevantes para a geração de efluente.

No que concerne à possibilidade de tratamento deste efluente há que privilegiar o facto de o pH não ser constante ao longo dos dias e poder haver necessidade de neutralização do efluente e no caso de opção por tratamento biológico, ter em conta os valores elevados de CQO e azoto total, como já foi referido anteriormente. Tal como foi referido no capítulo anterior, neste ponto seria fundamental a determinação do CBO.

A carga orgânica média diária deste efluente é a seguinte:

Carga orgânica caixa colectora global = $4400 \text{ mg O}_2/\text{L} * 12000 \text{ L/dia} = 52800 \text{ g O}_2/\text{dia}$.

Comparando a carga orgânica média diária da caixa colectora global de ambas as épocas e sendo a carga orgânica da época baixa de $36034 \text{ g O}_2/\text{dia}$; verifica-se que na época de



campanha a carga orgânica do efluente é muito superior (quase o dobro). Tal facto pode ser explicado pela laboração da adega nova durante esta época.

Tal como se verificou na época baixa, o efluente da caixa colectora global tem uma grande variabilidade. No entanto, também nesta época é possível encontrar uma relação causa-efeito, com o tipo de operação que decorre e o seu efeito em termos de caixa colectora global.

A caracterização deste efluente, tal como foi referido no capítulo anterior, foi difícil se tiver em conta o tempo de vida dos equipamentos utilizados.



Capítulo V – Considerações finais

Neste capítulo pretende-se confrontar os resultados do efluente resultante da época baixa com o efluente resultante da época de campanha e através dessa análise fazer uma proposta de tratamento para o efluente.

Segundo Chapman et al. (2001) a variabilidade é a maior consequência do manuseamento deste tipo de efluentes. Não há efluentes típicos de indústrias vitivinícolas. É exactamente uma mistura complexa com componentes que variam num intervalo de concentrações, normalmente independentes uns dos outros. As diferentes colorações deste tipo de efluente demonstram claramente a diferença de composição.

Tendo em consideração os resultados apresentados nos capítulos anteriores, apresenta-se a tabela 31 com as características médias e pH da mistura resultantes do efluente gerado na época baixa e na época de campanha na Cooperativa Agrícola de Reguengos de Monsaraz.

Através da análise da tabela 31 verifica-se que tanto o pH médio como o pH da mistura da época de campanha são inferiores, mais ácidos, que os registados durante a época de baixa. Assim, pode-se concluir que o efluente gerado na época de campanha tem um carácter mais ácido que o efluente da época baixa. Tal facto é confirmado por Krumar *et al.* (2006) que refere que o efluente gerado na época de campanha é mais ácido em comparação com o efluente gerado na época baixa, devendo-se tal comportamento ao facto de durante a época de campanha ocorrem mais operações com pH ácido, o que influencia o pH médio e da mistura.



A temperatura média (°C) registada na época de campanha é superior à temperatura média registada na época baixa. Tal facto pode ser explicado pela temperatura ambiente, que na época de campanha, durante os meses de Verão, são registados valores superiores.

O caudal médio diário registado na época baixa é de aproximadamente 7680L/dia, enquanto o caudal médio diário registado na época de campanha é de aproximadamente 15000L/dia. Na época de campanha, o caudal médio é de aproximadamente o dobro da época baixa. Este facto pode ser justificado pelo facto de que ambas as adegas estão a laborar e com o tipo de operações que decorrem nesta época, como a limpeza dos tegões, lavagem dos reboques, das básculas, das prensas e cubas de fermentação, para além das operações que decorrem em ambas as épocas, como as lavagens dos filtros de terras de diatomáceas e operações da linha de enchimento.

O teor em CQO (mg/ L O₂) médio determinado para a época baixa é ligeiramente superior ao teor de CQO médio determinado para a época de campanha. Será então importante comparar a evolução destes dois parâmetros ao longo das duas épocas, de acordo com a figura 46.

Através da análise da figura 46, identificam-se os dias 9/5, 11/5 e 21/6 com teores mais elevados, mas identificados nos capítulos anteriores e valores inferiores registados nos dias 10/5 e 4/6. Estes resultados apontam para uma relação importante que se prende com a diluição dos efluentes em ambas as campanhas. Sendo os caudais das duas épocas muito diferentes e de 7680 L/ dia na época baixa e 15000 L/ dia na época de campanha e os valores de CQO de 4692 mg O₂ /L na época baixa e 4400 mg O₂/L na época de campanha, daí a necessidade de determinação da carga orgânica dos mesmos. Carga orgânica da época de campanha = 52800 gO₂/ dia e carga orgânica da época baixa = 36034 g O₂/dia. Ao comparar



os dois valores, chega-se á conclusão de que o valor médio da época de campanha é muito superior ao valor médio da época baixa, como é apontado por Chapman *et al.* (2002).

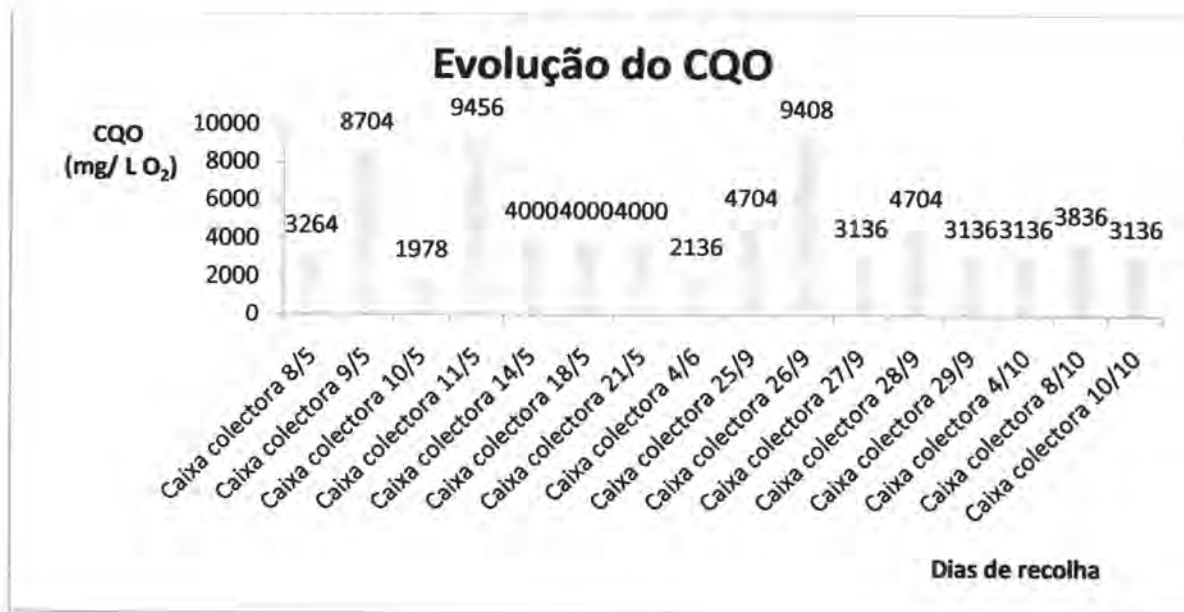


Figura 46: Evolução do CQO ao longo das duas épocas

Após comparação dos teores em azoto total das duas épocas (mg N/L), verifica-se a mesma situação que se verificou em termos de CQO. O teor em azoto total médio determinado para a época baixa é ligeiramente superior ao teor do mesmo parâmetro médio determinado para a época de campanha. Segundo Chapman *et al.* (2002) o azoto é introduzido nos efluentes vitivinícolas através das proteínas removidas durante a estabilização do vinho e também devido ao uso de detergentes, estas situações podem acontecer em ambas as épocas.

Será então importante comparar a evolução destes dois parâmetros ao longo das duas épocas, de acordo com a figura 47.

Através da análise da figura 47, verifica-se que não existe uma tendência em termos de evolução deste parâmetro. O valor superior foi registado na época baixa. Segundo Bories *et*



al. (2005) o efluente vitivinícola tem elevado teor em fósforo mas é deficiente em azoto e outros minerais. Tal facto não se verifica neste efluente.

Também este parâmetro deve ter em conta o factor da diluição do efluente durante as duas épocas. À semelhança do CQO, o azoto total é calculado em mg O₂/L. Recalculado o parâmetro para mg N/ dia, regista-se um valor de 276480 mg N/dia na época baixa e 420000 mg N/ dia na época de campanha. Ao comparar os dois valores, chega-se á conclusão de que o valor médio da época de campanha é superior ao valor médio da época baixa, como é apontado por Chapman *et al.*(2002).



Figura 47: Evolução do Azoto total ao longo das duas épocas

O teor em fósforo total (mgP/ L) médio determinado para a época baixa é ligeiramente inferior ao teor de fósforo total médio determinado para a época de campanha. O fósforo é introduzido nos efluentes vitivinícolas maioritariamente devido à utilização de detergentes fosfatados, mas também resulta da remoção das proteínas durante a estabilização do vinho,



situações que ocorrem em ambas as épocas. No entanto, ambos os valores são muito baixos não levantando questões a nível ambiental.

Tal como foi mencionado anteriormente, apesar de empírica, a relação C:N:P estima a capacidade de consumo dos substratos orgânicos pelos microrganismos.

A razão C:N:P da época de campanha é a seguinte 202:4:0.5 e da época baixa 234:6:0.5. Em ambas as épocas as quantidades relativas de N e P estão em défice em relação ao carbono orgânico.

O teor em Ferro (mg Fe/L) registado para a época baixa é inferior ao teor em ferro registado para a época de campanha, que é de aproximadamente o dobro. Segundo Silva *et al.*(1999) a principal origem do ferro existente nos vinhos são as próprias uvas, que por sua vez sofrem a influência do solo. No entanto este metal aparece maioritariamente nas uvas sendo originário de contaminações durante a colheita. O aparecimento deste metal pode também resultar da utilização de equipamentos de vinificação que o podem conter na sua constituição. Logo é de prever maior concentração deste metal na época de campanha, pois é a época em que se trabalha a uva e se utiliza maior quantidade de equipamentos de vinificação.

O teor em Cobre (mg Cu/L) registado para a época baixa é três vezes superior ao teor em cobre registado para a época de campanha. Segundo Silva *et al.*(1999) a origem do cobre nos vinhos pode resultar do contacto da uva com os equipamentos e vasilhames empregues, tanto no campo como no estabelecimento vitivinícola, como vasilhames de recolha e transporte de uva, prensas, bombas, filtros não revestidos e que contenham esse elemento na sua constituição. Assim, seria de esperar que o efluente resultante da época de campanha tivesse um teor de cobre mais elevado. No entanto os teores em cobre são muito baixos, não levantando qualquer tipo de questões ambientais.



O teor em Manganês (mg Mn/L) registado para a época baixa é inferior ao teor em manganês registado para a época de campanha. Segundo Silva *et al.*(1999) a origem do manganês presente nos vinhos é o solo, onde este se encontra resultante dos tratamentos fitossanitários empregues na videira e sementes, que contém elevados teores deste elemento. No entanto os teores em manganês são muito baixos, não levantando qualquer tipo de questões ambientais.

O teor em nitratos (mg/L [NO₃]) médio determinado para a época baixa é cerca de dez vezes superior ao teor em nitratos determinado para a época de campanha. Os nitratos existem no vinho devido ao tratamento com fertilizantes realizado nas vinhas, logo o valor de nitratos da época de campanha deveria ser superior ao da época baixa.

A determinação do ião nitrato (NO₃⁻) é difícil devido aos procedimentos complexos requeridos, existe elevada probabilidade de interferências nos constituintes e aos limitados intervalos de variação das várias técnicas (Greenberg *et al.* (1992)). Esta técnica de determinação dos nitratos por potenciometria directa pode revelar-se falível pois é para análise de águas residuais com elevado teor de nitratos e tem muitas interferências.

Como alternativa a esta técnica, os nitratos poderiam ser determinados por cromatografia de troca iónica.

A quantidade média de sólidos suspensos totais (mg /L) determinado para a época baixa é superior à quantidade média de sólidos suspensos totais determinados para a época de campanha. Segundo Moore, L. a maior parte da matéria suspensa consiste em peles de uvas, folhas, caules e sementes enquanto as partículas suspensas mais pequenas são basicamente resíduos de leveduras, borras, areias, sujidade e terras de diatomáceas. Apenas as partículas



suspensas mais pequenas são consideradas como sólidos suspensos totais e esses resultam de operações realizadas nas duas épocas.

Tabela 31: Características médias e pH da mistura resultantes do efluente gerado na época baixa e na época alta na CARMIM.

Parâmetros	Época Baixa	Época de Campanha
pH médio	7,5	6,2
pH mistura	8,0	6,8
Temperatura (°C)	23,0	25,0
Caudal (L/min)	16,0	25,0
CQO (mg/L O ₂)	4692	4400
Azoto total (mg N/L)	36	28,0
Fósforo total (mg P/L)	3,0	3,6
[Fe] mg/L	0,8	1,7
[Cu] mg/L	0,09	0,03
[Mn] mg/L	0,05	0,08
Nitratos (mg/L [NO ₃])	289	22,0
SST (mg/L)	1,64	0,57
C:N:P	234:6:0.5	202:4:0.5

Os efluentes da indústria vitivinícola têm uma elevada variabilidade diária, tanto em quantidade como em qualidade, tornando complexa a avaliação diária da poluição (Brito *et al.* (2007)). Normalmente, a produção de 1m³ de vinho, gera uma carga poluente equivalente a 100 pessoas. O pH é normalmente ácido, mas pontualmente pode tomar valores básicos por ocasião das operações de limpeza (com compostos alcalinos e organoclorados).

A natureza sazonal deste tipo de indústria aumenta os problemas específicos dos processos de tratamento em termos do volume e composição do efluente (Eusébio *et al.* (2004)).



Propostas de trabalhos futuros

- Determinação da carência bioquímica em oxigênio (CBO) – em conjunto com o CQO pode-se determinar a possibilidade do recurso a um tratamento microbiológico e o COT, para se determinar a relação C:N:P

- Monitorização da condutividade eléctrica em cada recolha

A condutividade eléctrica relaciona-se com os sólidos dissolvidos totais. Os sais dissolvidos têm as cargas dos seus aniões e catiões constituintes e podem conduzir corrente. Esta propriedade permite a medição do teor em sais da solução.

- Determinação dos compostos fenólicos presentes no efluente.

Os compostos fenólicos (substâncias químicas constituídas por pelo menos um anel de benzeno com pelo menos um grupo hidroxilo) são constituintes importantes do vinho com influência nas suas características e qualidade. Pigmentos (antocianinas), substâncias que conferem adstringência e sabores amargos ao vinho incluem-se neste grupo de compostos (procianidinas, taninos). São poluentes com difícil remoção.

- Determinação da concentração e iões de sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) para cálculo da sodicidade (SAR) do efluente.

A sodicidade é um parâmetro relevante se o destino final do efluente for a sua aplicação em solos. O conhecimento do mesmo permite controlar a concentração de iões em locais de descarga e prevenir uma possível contaminação causada por picos ocasionais.



Capítulo VI – Proposta de tratamento

De acordo com os resultados obtidos em relação aos efluentes resultantes das duas épocas, e numa primeira análise, o efluente desta indústria vitivinícola deveria ser tratado numa ETAR como a representada na figura 48.

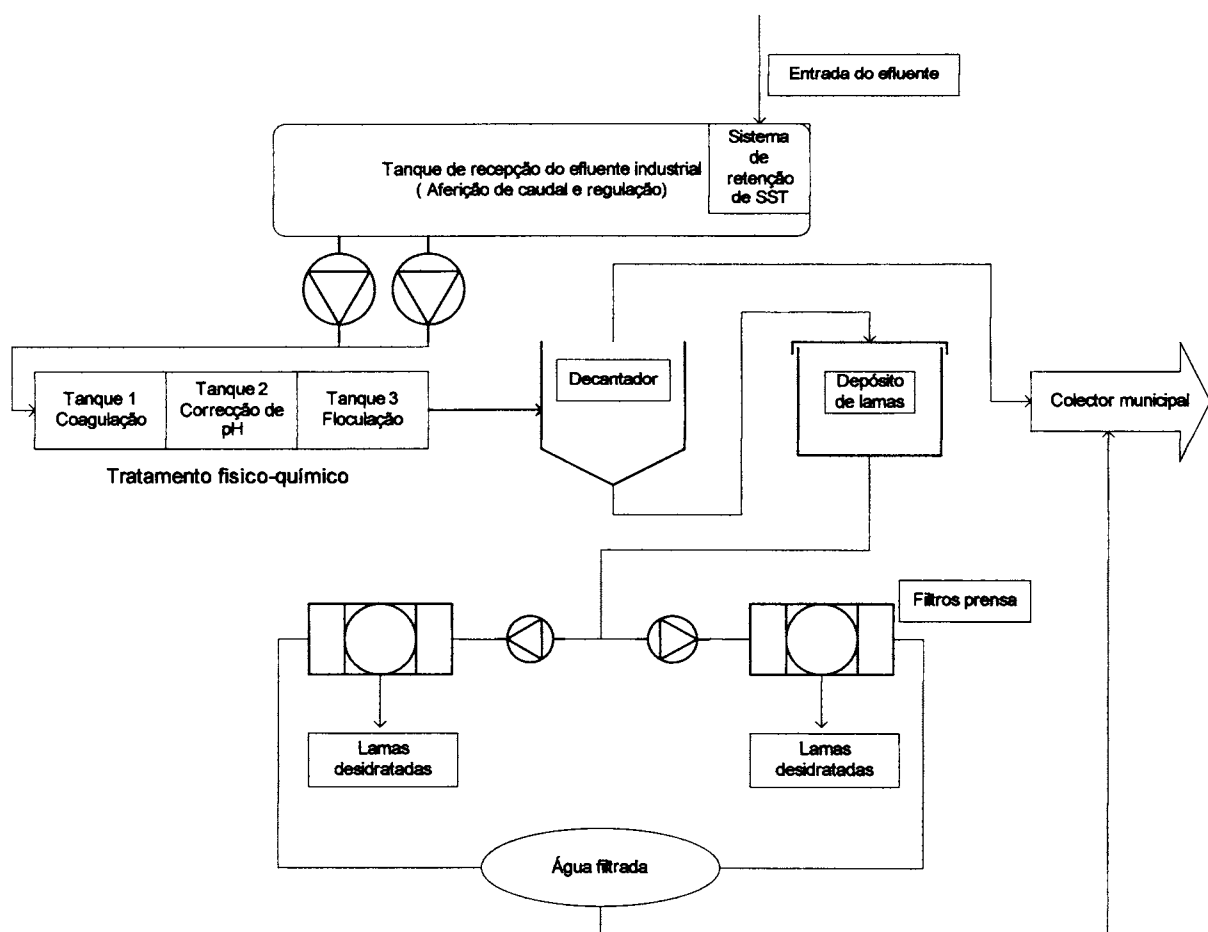


Figura 48: Esquema da ETAR a implementar na CARMIM

O efluente a tratar inclui partículas como areias (resultantes do FTD), uvas, grainhas, películas de uva, entre outras. Este tipo de matéria deve ser removida na fase inicial do tratamento, pois provoca desgaste e folgas em bombas e outros sistemas mecânicos, assim



como pode acumular-se e provocar o entupimento dos canais. Logo é de extrema importância remover este tipo de matéria numa fase inicial do tratamento. A remoção destes sólidos pode ocorrer através de um desarenador (sistema de retenção de SST).

De seguida, o efluente deve ficar armazenado num tanque, onde há aferição de caudal e regulação. O mesmo deve conter um sistema de arrefecimento/ arejamento de modo a facilitar o tratamento seguinte.

O efluente do tanque de recepção passará para um tanque de coagulação, através de bombas doseadoras, onde será adicionado um reagente químico. Este tanque deverá ter agitação mecânica.

Posteriormente entrará no tanque de correcção de pH, onde é adicionada uma base (normalmente soda caustica). Este passo é bastante importante pois o pH deste tipo de indústrias varia temporária e fortemente entre 2 e 12 na escala de pH.

Após a neutralização, o efluente passará para o tanque de floculação, onde é adicionado o floculante. Neste ponto do tratamento deverá estar assegurada uma remoção eficiente da carga poluente inicial.

Posteriormente o efluente passa para um decantador, onde haverá separação sólido-líquido (lamas-efluente clarificado).

De modo a facilitar o armazenamento e/ou eliminação final, as lamas resultantes do tratamento serão sujeitas a um processo de desidratação por filtração em filtro adequado e dimensionado para o efeito.

A definição de um destino final para estas lamas poderá ser alvo de estudo e pesquisa, com o objectivo de proporcionar à empresa uma solução válida e legal para a eliminação deste resíduo.



O efluente tratado será enviado para o colector municipal de acordo com os limites impostos pela empresa gestora da ETAR municipal.



Referências

Andreottola, G. (2005). *Treatment of winery wastewater in full-scale fixed bed biofilm reactor*. Water Science and Technology, vol. 51, nº1, pp. 71-79.

Bories *et al.* (2005). *Odourous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation ponds*. Water Science and Technology, vol. 51, pp. 129-136.

Brito, *et al.* (2007). *Brewery and winery wastewater treatment: some focal points of design and operation*. Book chapter, pp. 1-21.

Campus, L. S. (1998). *Entender a Bioquímica*. Lisboa: Escolar Editora.

EPA: Environment Protection Authority (2004). *EPA guidelines for wineries and distilleries*. South Australian Wine Industry Association Environment Committee.

Eusébio *et al.* (2004). *Microbial characterisation of activated sludge in jet-loop bioreactors treating winery wastewaters*. J. Ind. Microbial Biotechnol; 31, pp. 29-34.

Halpen, M. J. (1997). *Bioquímica*. Lisboa: Lidel- Edições técnicas.

Haynes *et al.* (1971). *Winery wastewater treatment*.

Krumar *et al.* (2006). *Impact of winery wastewater on ecosystem health – an introductory assessment, final report to grape and wine research & development corporation*.(CSL92/03). CSIRO, pp. 1-37.

Moletta, R. (2005). *Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion*. Water Science and Technology, vol.51, nº1, pp. 137-144.

Moore, Larry. *Improved wastewater treatment at Hess collection winery*.

Torrijos, M., Moletta, R., (1997). *Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor*, Water Science and Technology, vol. 35, nº I, pp. 249-257.



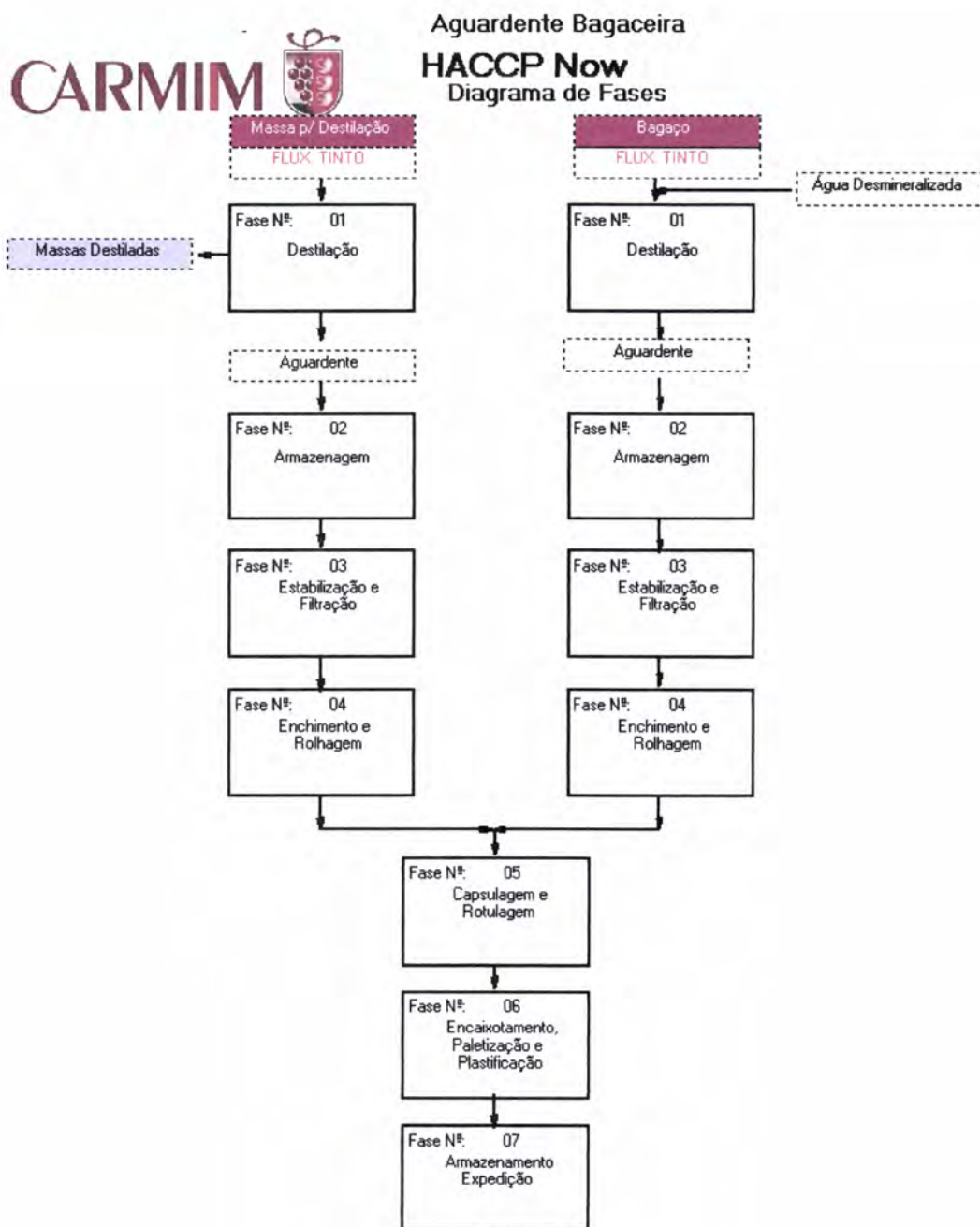
Vlyssides *et al.* (2005). *Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries*. *Water Science and Technology*, vol. 51, nº 1, pp. 53-60.

Sites consultados

- www.enovitportugal.com/ - consultado em 6/03/2008
- <http://www.confagri.pt/> - consultado em Março de 2008
- <http://www.wikipedia.org/> - consultado em Março de 2008
- <http://curlygirl.naturlink.pt> - consultado em Maio de 2007
- <http://www.scielo.br> - consultado em Maio de 2007
- <http://www.vinhoverde.pt/> - consultado em Maio de 2007
- www.ipv.pt/ - consultado em Março de 2008
- <http://www.enq.ufsc.br> – consultado em Abril de 2007
- <http://www.coolerkiwi.vilabol.uol.com.br> – consultado em Abril de 2007
- <http://www.eurodia.com/> – consultado em Abril de 2007
- <http://www.egasmoniz.edu.pt/> – consultado em Abril de 2008
- www.esac.pt/ - consultado a 2/09/2008
- <http://pwp.net.ipl.pt> – consultado em 03/09/08



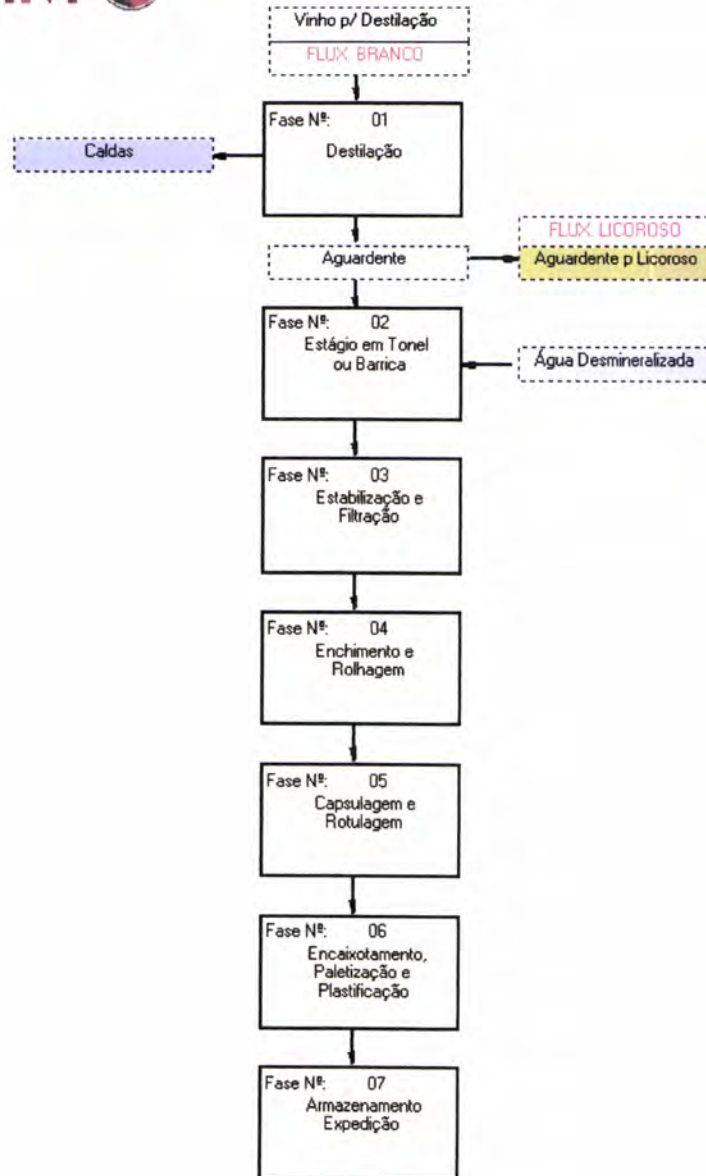
Anexo A – Fluxogramas de produção



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 1	DMSA/9.1/FAB



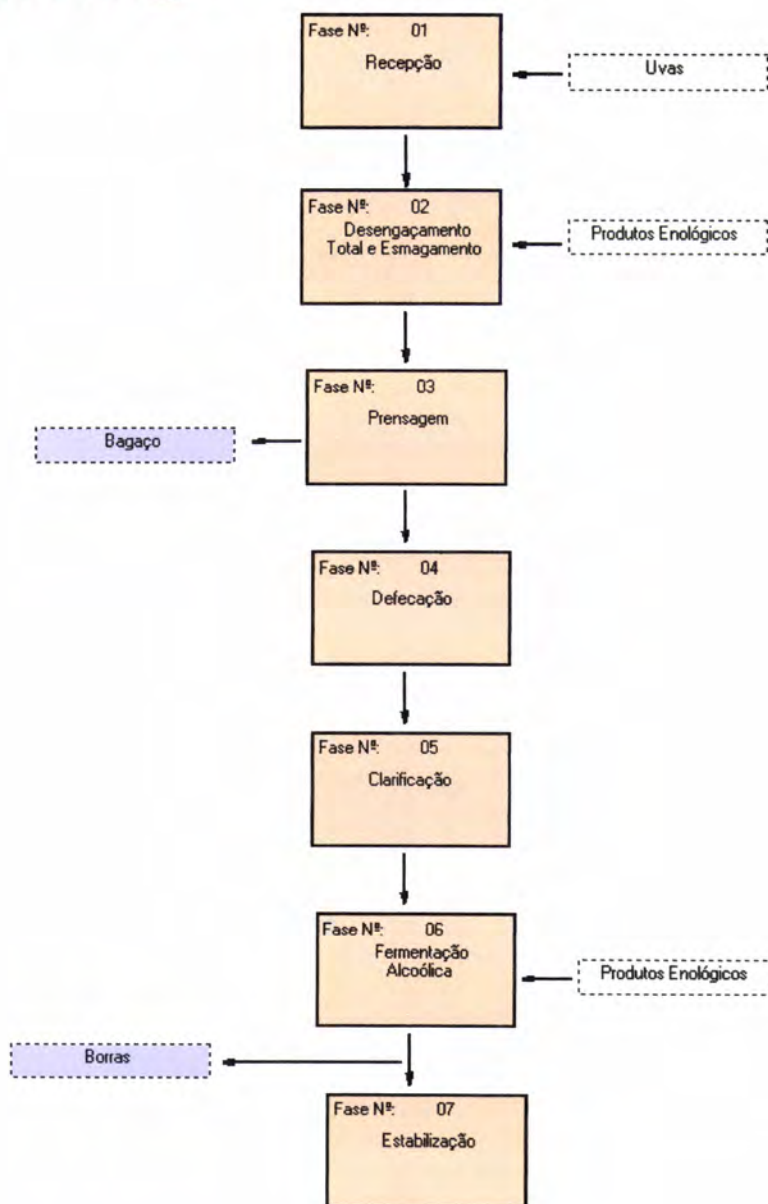
Aguardente Vínica HACCP Now Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado Por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 1	DMSA/9.1/FAV



HACCP Now
Diagrama de Fases

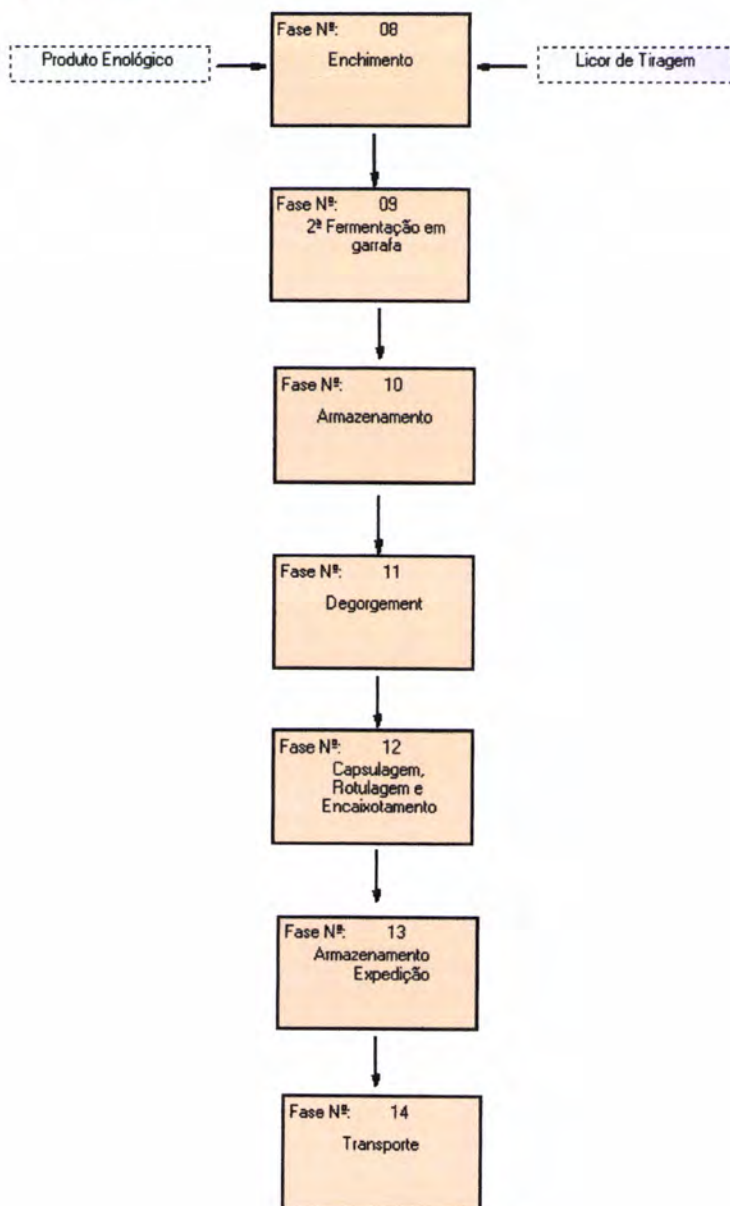


Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2006-03-02	Resp. Qualidade	1 de 2	Dc.MSA/A/9.1/FE



Documento

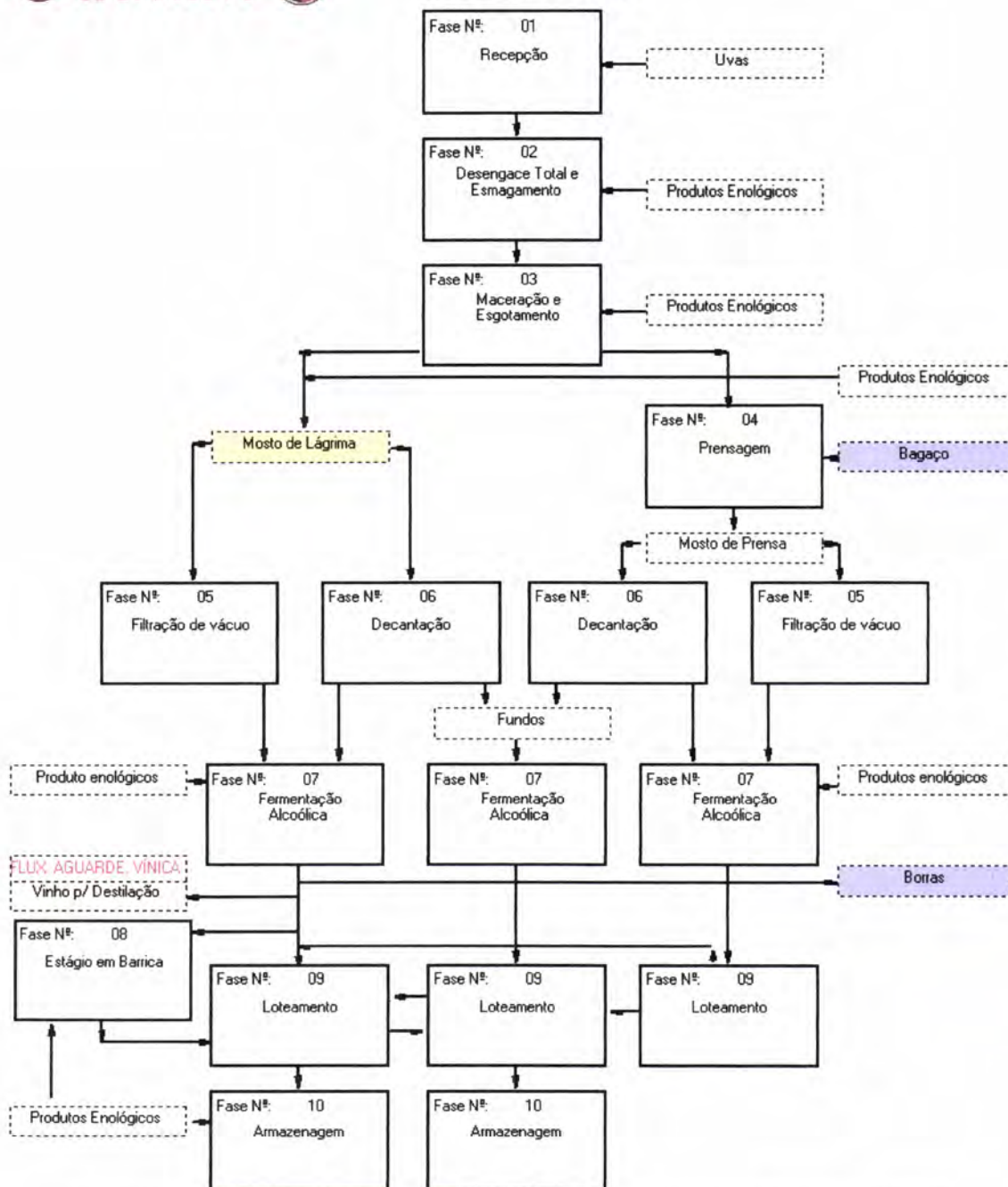
HACCP Now Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2006-03-02	Resp. Qualidade	2 de 2	Dc.MSA/A/9.1/FE



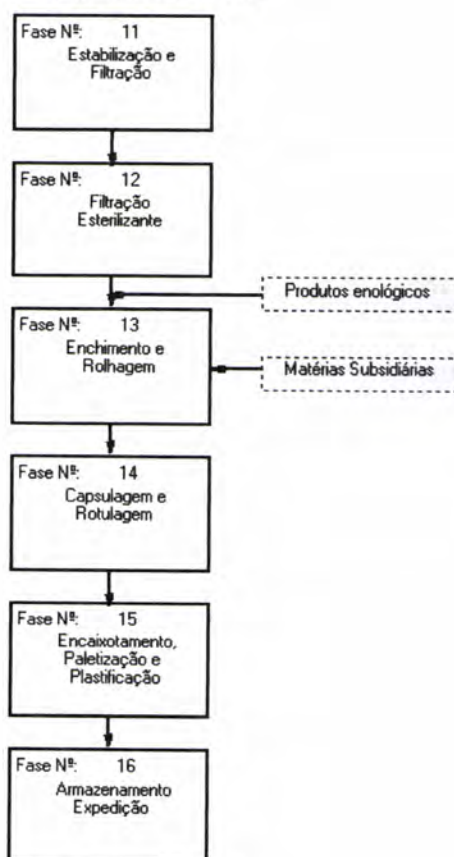
Vinho Branco HACCP Now Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 2	Dc.MSA/A/9.1/FVB



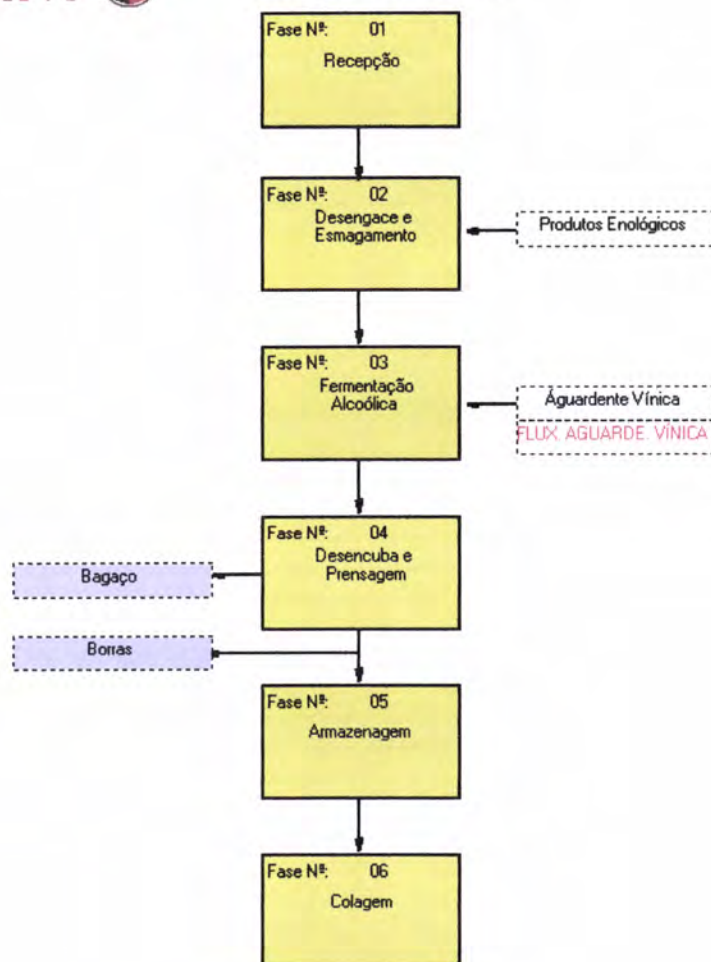
Vinho Branco
HACCP Now
Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	2 de 2	Dc.MSA/A/9.1/FVB



Vinho Licoroso
HACCP Now
Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 2	DMSA/9.1/FVL



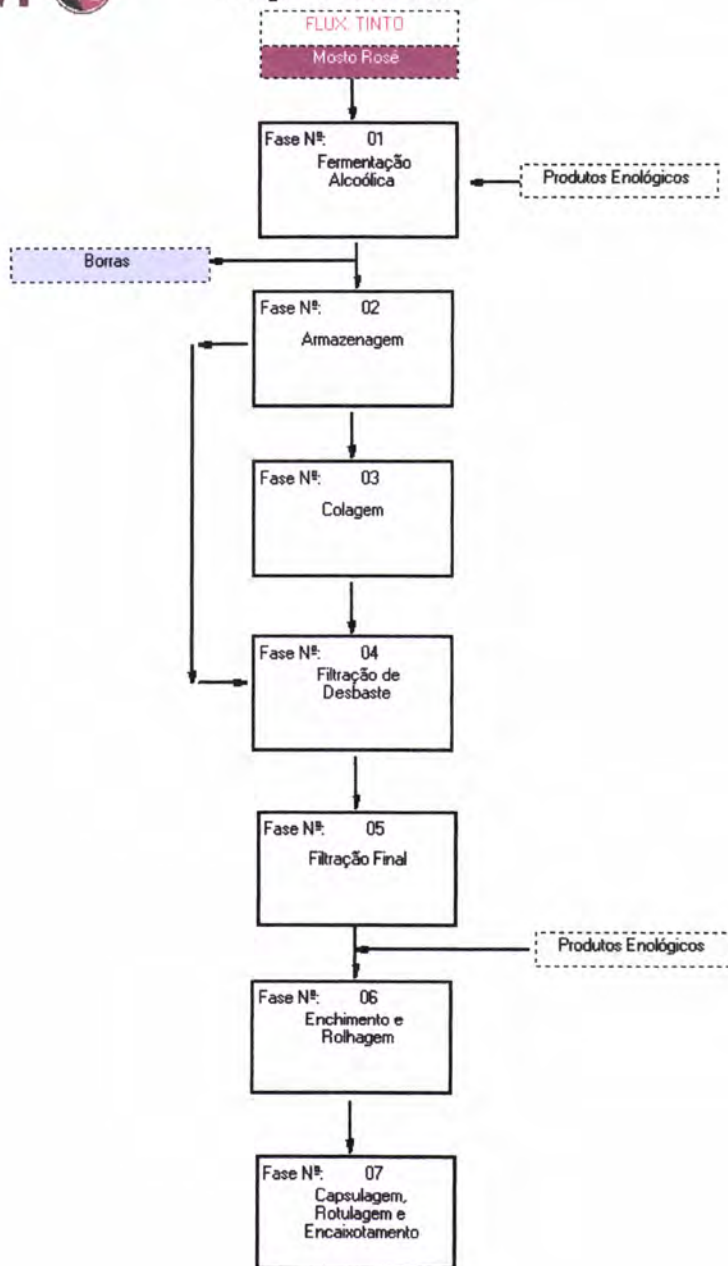
Vinho Licoroso
HACCP Now
Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	2 de 2	DMSA/9.1/FVL



Vinho Rosé HACCP Now Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 2	Dc.MSA/A/7.4/FVR



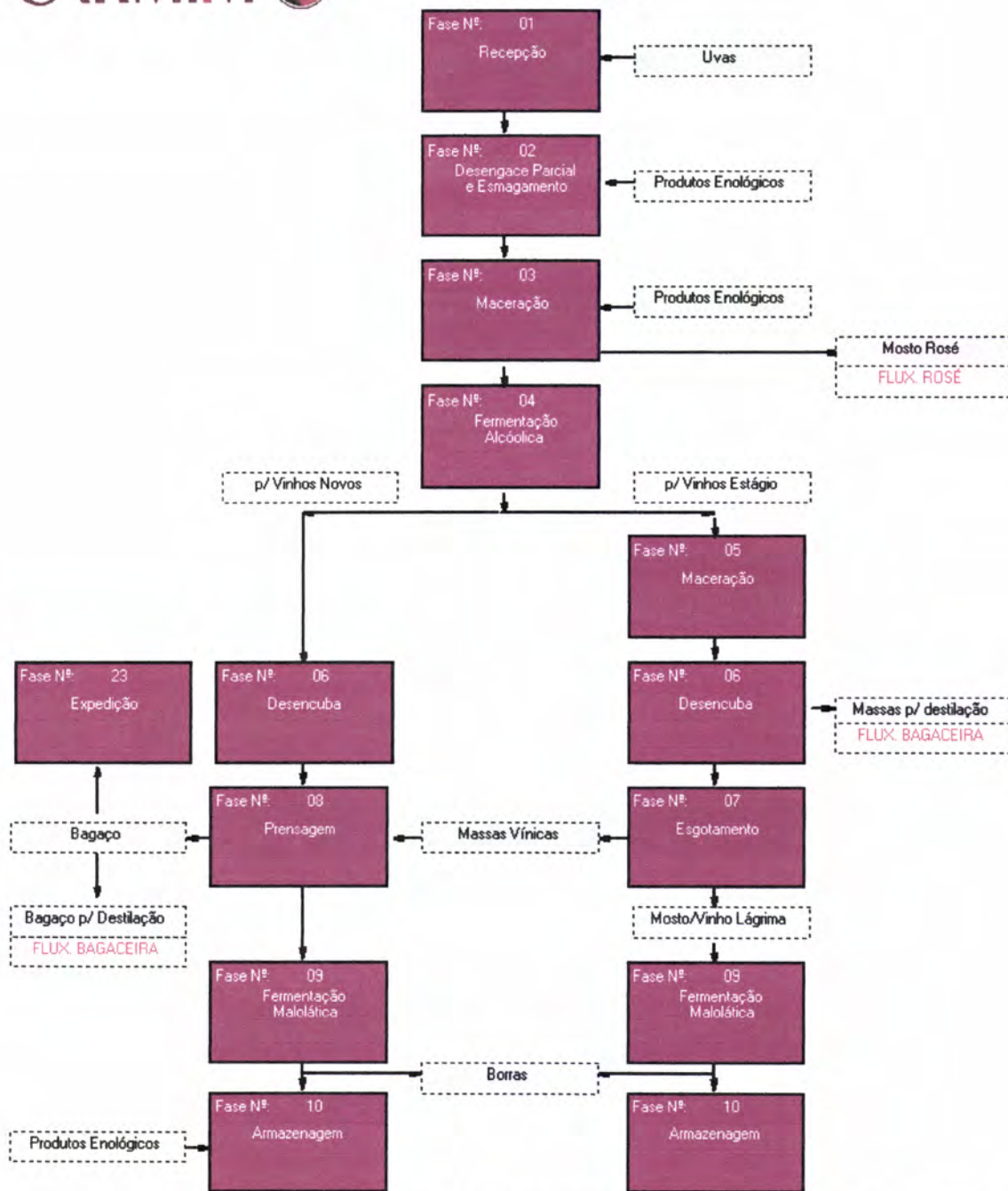
Vinho Rosé

Fase N.º 08
Armazenamento
Expedição

Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	2 de 2	DMSA/9.1/FVR



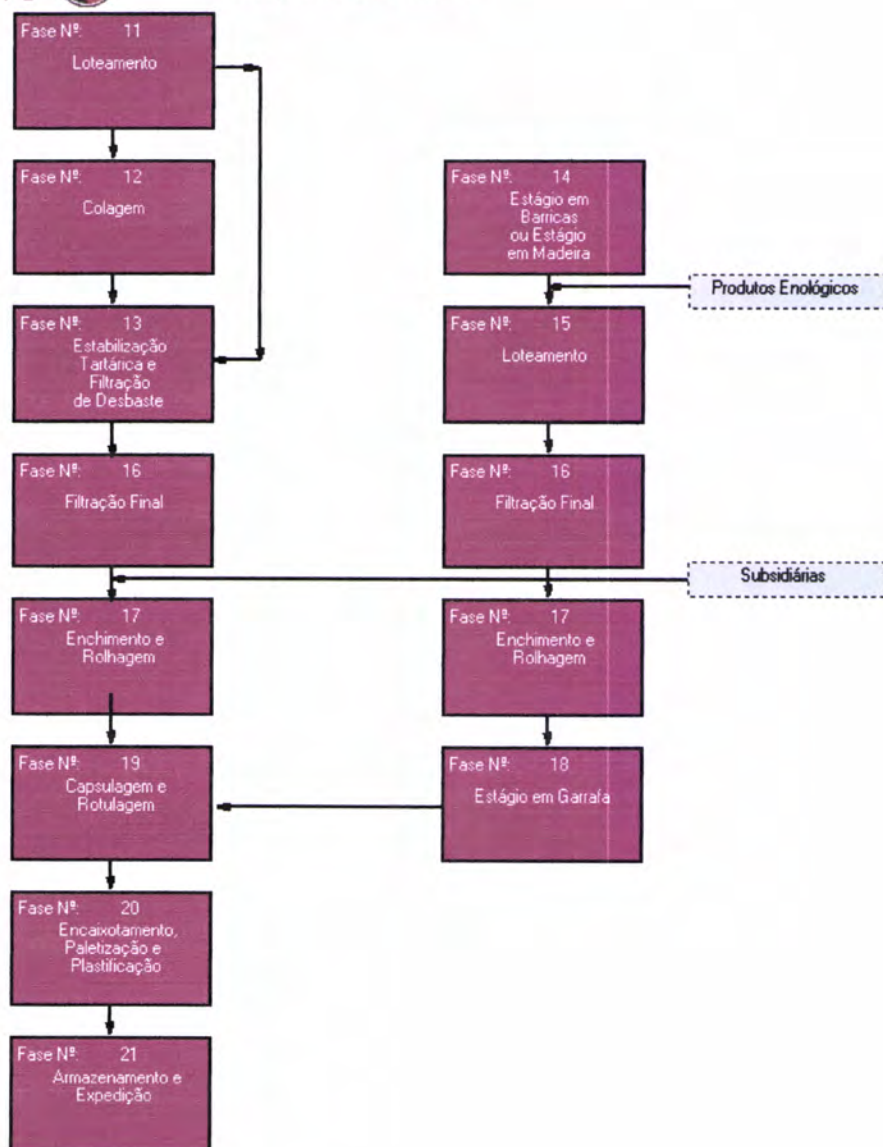
Vinho Tinto HACCP Now Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	1 de 2	Dc.MSA/A/7.4/FVT



Vinho Tinto
CARMIM  **HACCP Now**
Diagrama de Fases



Versão	Data Emissão	Elaborado Por	Página	Ref.
01	2005-09-29	Resp. Qualidade	2 de 2	Dc.MSA/A/7.4/FVT



Anexo B – Fichas de Segurança dos reagentes



➤ **P3 – Topax 99**

Nº ESS 00054052 00 Edição 00

Revisão 1995-08-17

Ficha de Segurança

Segundo a directiva 91/155/CEE - ISO 11014 - 1

Classificação e rotulagem de acordo com o Regulamento sobre Classificação, Embalagem e Rotulagem de Produtos Perigosos.

P3 - Topax 99

1 - Identificação do produto e da firma

Identificação do produto:

P3 - Topax 99

Identificação da firma:

Henkel Ecolab, S.A.
Estrada Outeiro de Polima - Monte Trigo - Lote C2
Abóboda 2775 Parede
Tel: (01) 445 05 98 Fax: (01) 445 10 71

Centro de Informação Anti-Venenos Tel: (01) 795 01 43

2 - Composição/ Informação sobre os componentes

Desinfectante

5 - 15% desinfectantes.

Outros Ingredientes: Sais orgânicos

Declaração de acordo com 91/ 155/ CEE:

5 - < 15%: Acetato de alquilamina
Símbolo: C
Frase R: 34

3- Identificação de perigos

R 34: Provoca queimaduras.

4- Primeiros Socorros

Por Inalação:

Apanhar ar fresco. Inalação intensiva: apanhar ar fresco, colocar oxigénio, consultar o médico.

Por contacto com a pele:

Lavar com água corrente e sabão. Cuidar da pele. Separar as roupas contaminadas.

Por contacto com os olhos:

Lavar imediatamente os olhos com água corrente abundante (durante 10 minutos), aplicar uma ligadura esterilizada, consultar um oftalmologista.

Por ingestão:

Beber muita água, visite um médico de imediato

P3 - Topax 99



5. Medidas de luta contra incêndios

Meios de extinção adequados:

Não combustível - Perigo de decomposição por aquecimento.

Meios de extinção que não devem ser utilizados por razões de segurança:

Não aplicável.

Riscos especiais particulares que resultam da exposição do produto em si, com os produtos de combustão ou o dos gases produzidos:

Não inflamável.

Equipamento de protecção especial para o pessoal na luta contra incêndios:

Usar equipamento de protecção.

6- Medidas a tomar em caso de derrame acidental

Precauções individuais:

Afastar as pessoas sem protecção adequada.
Usar equipamento de protecção.

Precauções para a protecção do meio ambiente:

Não permitir que grandes quantidades sejam vertidas nos esgotos.

Precauções de limpeza/ recolha:

Recolher com materiais absorventes de líquidos (areia, serradura).

7- Manipulação e armazenamento

Manipulação:

Abriu e manipular o recipiente com cuidado.

Armazenamento:

Não armazenar junto com alimentos e outros consumíveis.

8- Controlo de exposição/ protecção pessoal

Informação para a configuração de unidades industriais:

Não há mais informações (ver ponto 1).

Componentes com valores limites de exposição no local de trabalho:

Nenhum.

Protecção pessoal:

Protecção respiratória: se se pulverizar

Protecção para as mãos: luvas de protecção adequadas

Protecção para os olhos: ocultos de protecção.

R3 - Tonax 99



9- Propriedades físicas e químicas

Estado físico:	líquido
Côr:	Amarelo
pH:	(a 10g/ l água destilada) (20° C) 9,0
Ponto de congelação:	Abaixo 0° C
Flash point:	> 100° C
Densidade relativa:	(20° C) 0,99g / cm ³
Solubilidade:	(20° C) Miscível em água

10- Estabilidade e reactividade

Condições a evitar:

Nenhuma decomposição se se usar de acordo com as especificações.

Matérias a evitar:

Nenhum se se usar para o fim previsto.

Produtos de decomposição perigosos:

Nenhum se se usar para o fim previsto.

11- Informação toxicológica

Contacto com a pele:

o produto é corrossivo para a pele e mucosas.

12- Informações ecológicas

Baseado nos componentes do produto e / ou substâncias estruturalmente similares, são de esperar os seguintes dados ecológicos.

Persistência e degradabilidade:

O total dos componentes orgânicos contidos no produto obtém em testes de fácil degradabilidade (por exemplo OCDE 301 A -F) só valores inferiores a 60% BOD₅ e 20% BOD₁₀ (Os valores limite para a classificação como facilmente biodegradável são 60% BOD₅ e 20% BOD₁₀).

Limnologia:

Atendendo aos componentes estruturalmente similares, são de esperar os seguintes dados ecológicos.

13- Características físicas e químicas do produto

Os dados relativos às características físicas e químicas do produto são os mesmos que os apresentados no rótulo.

➤ Soda Cáustica**FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA**
(conforme Directiva 91/155/CEE, modificada pela Directiva 93/112/CE)**SODA CAUSTICA****1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO E DA SOCIEDADE****Fornecedor**

Endereço : SOLVAY PORTUGAL - PRODUTOS QUÍMICOS
S.A.
av. Marechal Gomes da Costa 33
PT - 1800 LISBOA

Tel. : +351218316100

Fax : +351218316252

Telefone de emergência : **80076767600 (Europe)**
488945580321 (Europe)
PT: 351/219534000

Descrição do produto

Nome do produto : SODA CAUSTICA
Nome(s) químico(s) : Hidróxido de sódio
Sinónimo(s) : Hidrato de sódio
Fórmula química : NaOH
Peso molecular : 40,01
N° CE (EINECS) : 215-185-5

2. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

♦ Hidróxido de sódio
N° CAS : 1310-73-2
N° ID (Anexo I) : 011-002-00-6
N° CE (EINECS) : 215-185-5
Símbolos : C
Frases R : 35
Concentração : >= 98,00 %

3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

- ♦ Produto corrosivo, perigoso para a saúde do homem e para o ambiente.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4272 — 4001-813 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telef. 50739 80 — PORTO





4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendações gerais

- ◆ Equipamento de protecção individual para os socorristas (ver secção 8).
- ◆ Em caso de projecção nos olhos e na face, tratar os olhos com prioridade.
- ◆ Retirar as roupas contaminadas para o ar livre.
- ◆ Mergulhar as roupas contaminadas num recipiente com água.
- ◆ Higiene rigorosa no decurso e no final do trabalho.

Efeitos

Efeitos principais

- ◆ Corrosivo para as mucosas, os olhos e a pele.
- ◆ Casos mortais observados - em tomada única no homem adulto de 70 kg - a partir de 5 gramas.

Inalação

- ◆ Irritação intensa do nariz e da garganta.
- ◆ Tosse e respiração difícil.
- ◆ Em altas concentrações, risco de broncopneumonia química, de edema pulmonar.
- ◆ No caso de exposições repetidas ou prolongadas: risco de dor de garganta, de perda de sangue pelo nariz, de bronquite crónica.

Contacto com os olhos

- ◆ Irritação intensa, lacrimejo, vermelhidão dos olhos e edema das pálpebras.
- ◆ Queimaduras.
- ◆ Risco de lesões graves ou permanentes do olho.
- ◆ Risco de perda de visão.

Contacto com a pele

- ◆ Irritação dolorosa, vermelhidão e destacamento ou erosão da pele.
- ◆ Risco de queimaduras profundas, de cura lenta.

Ingestão

- ◆ Irritação intensa, queimaduras, risco de perfuração digestiva com estado de choque.
- ◆ Salivação abundante.
- ◆ Risco de edema da garganta, com sufocação.
- ◆ Náuseas e vômitos ensanguentados, cólicas abdominais e diarreia com sangue.
- ◆ Risco de sintomas gerais.

Primeiros socorros

Inalação

- ◆ Afastar a vítima, o mais rapidamente possível, da zona poluída; transportá-la deitada, com o tronco levantado, para um local calmo, fresco e bem arejado.
- ◆ Reanimação respiratória ou oxigénio, se necessário.
- ◆ Médico em caso de sintomas respiratórios.

Contacto com os olhos

- ◆ Oftalmologista com urgência em todos os casos.
- ◆ Prever com urgência o transporte para um centro hospitalar.
- ◆ Sem perda de tempo, lavar os olhos com água corrente durante 15 minutos, mantendo as pálpebras bem afastadas.
- ◆ Administrar um colírio analgésico (oxibuprocaina) em caso de dificuldade de abertura das pálpebras.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telef. 50739 80 — PORTO





Contacto com a pele

- ♦ Retirar o calçado, as meias e a roupa contaminada e lavar a pele atingida com água corrente.
- ♦ Evitar o arrefecimento da vítima (cobrindo-a) e arranjar roupas limpas.
- ♦ Médico em todos os casos.

Ingestão

Generalidades

- ♦ Médico com urgência em todos os casos.
- ♦ Prever o transporte urgente para um centro hospitalar.

Vítima consciente:

- ♦ Fazer lavar a boca com água fresca.
- ♦ Não dar nada a beber.
- ♦ Não fazer vomitar.

Vítima inconsciente:

- ♦ Gestos clássicos de reanimação.

Conselhos médicos

Inalação

- ♦ Reanimação respiratória (oxigenoterapia).
- ♦ Prevenção ou tratamento do edema pulmonar e da infeção bacteriana.
- ♦ Repouso completo e vigilância médica durante 48 horas.

Contacto com os olhos

- ♦ Conforme opinião do oftalmologista.

Contacto com a pele

- ♦ Tratamento clássico das queimaduras.

Ingestão

- ♦ Oxigenoterapia por entubação intra-traqueal.
- ♦ Se necessário, traqueostomia.
- ♦ No caso de dor intensa, administração dum analgésico morfínoimimético em I.M. (pirritramida) antes do transporte para um centro hospitalar.
- ♦ Prevenção ou tratamento do estado de choque.
- ♦ Endoscopia digestiva urgente com evacuação do produto por aspiração.
- ♦ Tratamento das queimaduras digestivas e das suas sequelas.
- ♦ Prevenção ou tratamento das estenoses do esófago.

5. MEDIDAS DE LUTA CONTRA INCÊNDIO

Meios de extinção apropriados

- ♦ No caso de incêndio próximo, admite-se qualquer meio de extinção (ter em conta a secção seguinte).

Meios de extinção a proscrever

- ♦ Água.

Riscos particulares

- ♦ Incombustível.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telef. 597 39 80 — PORTO





- ♦ Reacção exotérmica no contacto com a água.
- ♦ Formação de gás inflamável no contacto com certos metais (ver secção 10).

Medidas de protecção em caso de intervenção

- ♦ Mandar evacuar qualquer pessoa não indispensável.
- ♦ Deixar intervir apenas pessoas treinadas, informadas sobre os perigos dos produtos e aptas.
- ♦ Usar vestuário anti-ácido em intervenções próximas.
- ♦ Usar aparelho autónomo de respiração em intervenções próximas ou em locais confinados.

Outras precauções

- ♦ Se possível, evacuar os recipientes expostos ao fogo, se não, arrefecê-los com abundante quantidade de água.
- ♦ Evitar o contacto directo do produto com a água.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE DERRAME ACIDENTAL

Precauções individuais e colectivas

- ♦ Se possível, sem expôr o pessoal, tentar parar a fuga.
- ♦ Respeitar as medidas de protecção mencionadas na secção 8.
- ♦ Respeitar as medidas de protecção mencionadas na secção 5.

Métodos de limpeza

- ♦ Recolher o produto com a ajuda de meios mecânicos, evitando a formação de poeiras.
- ♦ Meter tudo num recipiente fechado, rotulado e compatível com o produto.
- ♦ Guardar o produto recolhido num local seguro e isolado.
- ♦ Para a eliminação, consultar a secção 13.
- ♦ Lavar abundantemente o local com água.

Precauções para a protecção do ambiente

- ♦ Evitar que esorra para o meio ambiente (esgotos, ribeiros, solos,...).
- ♦ Prevenir imediatamente as autoridades competentes no caso de derrame importante.

7. MANIPULAÇÃO E ARMAZENAGEM

Manipulação

- ♦ Diluição: adicionar o produto sobre a água, mas nunca o inverso.
- ♦ Manipular o produto afastado de produtos reactivos (ver secção 10).
- ♦ Utilizar aparelhagem em materiais compatíveis com o produto.
- ♦ Evitar qualquer contacto com a água e a humidade.

Armazenagem

- ♦ Num local seco.
- ♦ Conservar em recipientes de origem, fechados.
- ♦ Afastado de produtos reactivos (ver secção 10).

Outras precauções

- ♦ Advertir o pessoal dos perigos do produto.
- ♦ Prever instalações eléctricas estanques e anti-corrosão.
- ♦ Respeitar as medidas de protecção mencionadas na secção 8.

Materiais de embalagem/transporte

- ♦ Tecido de matéria plástica+PE.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS. S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telof. 507 99 80 — PORTO





- ◆ PE.
- ◆ Papel+PE
- ◆ Aço.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Medidas de ordem técnica

- ◆ Instalar dispositivos que permitam respeitar os valores limite de exposição.
- ◆ Respeitar as medidas de protecção mencionadas na secção 7.

Valores limite de exposição

- ◆ **Hidróxido de sódio**
TLV (ACGIH - USA) 2001
TLVC = 2 mg/m³

Protecção respiratória

- ◆ No caso de ambiente poirento/de neblina/de fumos, máscara anti-poeiras tipo P2.
- ◆ Em todos os casos em que as máscaras de cartucho são insuficientes/ aparelho respiratório a ar ou autónomo em meio confinado/se oxgéio insuficiente/em caso de emanações importantes ou não controladas.
- ◆ Utilizar somente um aparelho respiratório conforme com as normas internacionais/nacionais.

Protecção das mãos

- ◆ Luvas de protecção com resistência química estanques.
- ◆ Matérias aconselhadas: PVC, Neopreno, Borracha.
- ◆ Matérias inapropriadas: Couro.

Protecção dos olhos

- ◆ Se risco de projecções, óculos químicos estanques ou viseira.
- ◆ Óculos de protecção utilizados em todos os casos de operações industriais.

Protecção da pele

- ◆ Vestuário protector estanque.
- ◆ Vestuário de protecção/botes em PVC ou Neopreno, no caso de ambiente poirento.

Medidas de higiene específicas

- ◆ Chuveiros e fontes oculares.
- ◆ Lavar o equipamento contaminado.
- ◆ Consultar o higienista industrial ou o engenheiro de segurança para uma selecção do equipamento de protecção individual adaptada às condições de trabalho.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto: Sólido cristalino translúcido, muito higroscópico. Formas diversas: blocos, palhetas, perlas.
Cor: Branco.
Odor: Inodoro.

Mudança de estado

- ◆ Ponto/intervalo de fusão:
318,4 Cel
- ◆ Ponto/intervalo de ebulição (1013 mbar):
1.390 Cel

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Maria Guimarães, 345
Telex: 50739 80 — PORTO





- ♦ **Ponto de inflamação**
 - ♦ Não aplicável.
- ♦ **Pressão de vapor**
 - ♦ 1 mbar
à temperatura de 739 Cel
 - ♦ 80 mbar
à temperatura de 1.057 Cel
 - ♦ 1.013 mbar
à temperatura de 1.390 Cel
- ♦ **Densidade**
 - ♦ Densidade relativa
= 2,13
 - ♦ Densidade aparente
0,5 - 0,75 kg/dm³
(Soda cáustica de alto grau de pureza)
 - ♦ 0,9 - 1,2 kg/dm³
(Soda cáustica, granulados 250/1000)
- ♦ **Solubilidade**
 - ♦ Água.
420 g/l
à temperatura de 0 Cel
 - ♦ Água.
3.470 g/l
à temperatura de 100 Cel
 - ♦ Solúvel em:
 - ♦ Álcool.
 - ♦ Glicerol.
- ♦ **pH**
 - ♦ > 13
 - ♦ Concentração 0,5 %
- ♦ **Coefficiente de repartição (n-octanol/água)**
 - ♦ Não aplicável
- ♦ **Perigo de explosão**
 - ♦ Inexplosível
 - ♦ Observações: Ver também secção 10.

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

- ♦ **Estabilidade**
 - ♦ Estável sob condições (ver abaixo).
- ♦ **Condições a evitar**
 - ♦ Humidade.
- ♦ **Matérias a evitar**
 - ♦ O alumínio.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 -- 4001-613 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telef. 50739 00 -- PORTO





- ♦ O cobre e suas ligas.
- ♦ O zinco.
- ♦ O chumbo
- ♦ Qualquer metal susceptível de reagir com libertação de hidrogénio.
- ♦ Os ácidos.
- ♦ A água.

Produtos de decomposição perigosos

- ♦ Hidrogénio.

Outras informações

- ♦ Reacção violenta com a água e os ácidos, com libertação de calor.
- ♦ Numerosas reacções exotérmicas.
- ♦ Acção corrosiva sobre muitos metais.

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS**Toxicidade aguda**

- ♦ Via oral, LD 50, não há dados
- ♦ Via dérmica, LD 50, não há dados
- ♦ Inalação, LC 50, não há dados

Irritação

- ♦ Homem, corrosivo (pele)
- ♦ Coelho, lesões graves (olhos)

Sensibilização

- ♦ Não há dados

Toxicidade crónica

- ♦ Inalação, exposição aguda e repetida, ratazana, Orgão atingido sistema respiratório, efeito corrosivo
- ♦ Via oral, depois de exposição repetida, ratazana, Orgão atingido sistema gastro-intestinal, efeito corrosivo
- ♦ In vitro, não tem efeito mutagénico

Apreciação

- ♦ Efeito tóxico ligado principalmente às propriedades corrosivas do produto.

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS**Ecotoxicidade aguda**

- ♦ Peixes, *Gambusia affinis*, LC 50, 96 h, 72 mg/l
Condições: pH > 10
- ♦ Crustáceos, espécies diversas, EC 80, 48 h, de 33 - 100 mg/l
Condições: pH > 10

Ecotoxicidade crónica

- ♦ Resultado: não há dados

Mobilidade

- ♦ Ar
Resultado: degradação instantânea

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 40/2 — 4001-813 Porto
R. Faria Guimarães, 345
Telel. 50739 80 — PORTO





- ◆ Água
Resultado: solubilidade e mobilidade importantes
- ◆ Solo/sedimentos
Resultado: solubilidade e mobilidade importantes
- ◆ Solo/sedimentos
Resultado: contaminação da toalha freática em caso de chuva

- Degradabilidade abiótica
- ◆ Ar, neutralização (CO₂ atmosférico), t 1/2 = 13 segundo(s)
Produtos de degradação: carbonato de sódio (aerossol)
- ◆ Água
Resultado: ionização instantânea com elevação de pH
- ◆ Água, neutralização
Produtos de degradação: sais
- ◆ Solo, ionização/neutralização

- Degradabilidade biótica
- ◆ Aeróbia
Resultado: não aplicável
- ◆ Anaeróbia
Resultado: não aplicável

- Potencial de bioacumulação
- ◆ Resultado: não bioacumulável

- Apreciação
- ◆ Nocivo para os organismos aquáticos em virtude do pH alcalino.
- ◆ O produto é rapidamente neutralizado ao pH ambiental.

13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Tratamento dos resíduos

- ◆ Tratar em conformidade com os regulamentos locais e nacionais.
- ◆ Consultar as bolsas de resíduos ou os centros de recolha para a reciclagem.
- ◆ Ou
- ◆ Dissolver com precaução em água.
- ◆ Neutralizar o produto com um ácido.

Tratamento das embalagens

- ◆ Lavar abundantemente a embalagem com água e tratar o efluente como um resíduo.
- ◆ As embalagens esvaziadas e limpas podem ser reutilizadas em conformidade com as regulamentações.

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

Nº ONU	1823
Classe IATA:	8
Grupo de embalagem:	II
Etiqueta:	CORROSIVE

PSN:
SODIUM HYDROXIDE, SOLID

Classe IMDG: 8

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Maria Guimaraes, 345
Telef. 50739 80 — PORTO





Grupo de embalagem:	II
Etiqueta:	CORROSIVO
Numeração painéis cisternas:	1823
MFAG:	705
EmS:	8-06
Denominação IMDG: SODA CAÚSTICA SOLIDA	
Classe ADR/ADNR:	8, 41° b
Grupo de embalagem:	II
Etiqueta:	8
Numeração painéis cisternas:	80/1823
Denominação ADR/RID: SODA CAUSTICA SOLIDA	
Classe RID:	8, 41° b
Grupo de embalagem:	II
Etiqueta:	8
Numeração painéis cisternas:	80/1823
Denominação ADR/RID: SODA CAUSTICA SOLIDA	

15. INFORMAÇÕES REGULAMENTARES

Rotulagem CE

- Nome do(s) produto(s) perigoso(s)-A figurar no rótulo:
Hidróxido de sódio
 - Segundo Anexo I da Dir. 67/548/CEE (19 a APT: Dir. 93/72/CEE).

Símbolos	C	Corrosivo
Frases R	35	Provoca queimaduras graves. (Guardar fechado à chave e fora do alcance das crianças.)
Frases S	(1/2)	Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
	26	Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
	37/39	Usar luvas e equipamento protector para a vista/face adequados.
	45	Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).
 - Rotulagem "Perigoso para o ambiente": a encerrar numa próxima revisão do Anexo I (ver secção 12).
- Regulamentações particulares
- Especificar no rótulo: ROTULAGEM CE

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Razão de actualização

- Revisão geral.
- Nova edição a distribuir aos clientes.

SAMECA
PRODUTOS QUÍMICOS, S.A.
Apartado 4072 — 4001-813 Porto
R. Feitor Guimarães, 345
Tel. 5073980 — PORTO




➤ P3 – Oxonia Activo S

DADOS DE SEGURANÇA

Nome do Produto: P3 – Oxonia Activo S

<p>Identificação de perigos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Provoca queimaduras graves • Inflamável • Nocivo por inalação, contacto com a pele e ingestão 	
	<p>Protecção geral e medidas de higiene</p> <ul style="list-style-type: none"> • Manter afastado de alimentos e bebidas • Proteger das impurezas, luz e calor. • Evitar o contacto com a pele e os olhos • Usar em locais ventilados • <u>Protecção das mãos:</u> Luvas de protecção • <u>Protecção respiratória:</u> em caso de pulverização • <u>Protecção dos olhos:</u> Óculos de protecção
<p>Medidas a tomar em caso de fugas acidentais</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Protecção do pessoal:</u> Afastar as pessoas sem protecção adequada. • <u>Precauções ambientais:</u> Não permitir que grandes quantidades sejam vertidas nos esgotos. • <u>Método de limpeza de derrames:</u> Diluir o produto com água em abundância.
<p>Medidas de combate a incêndios</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Medidas de extinção adequadas:</u> Água • <u>Equipamento e protecção:</u> Usar equipamento de protecção
<p>Primeiros socorros</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Inalação:</u> Apanhar ar fresco, administrar oxigénio, procurar assistência médica se os sintomas persistirem. • <u>Contacto com a pele:</u> Lavar imediatamente com água corrente em abundância (durante 10 minutos). Separar as roupas contaminadas. Colocar uma ligadura de gaze esterilizada e consultar um médico. • <u>Contacto com os olhos:</u> Lavar imediata e abundantemente com água corrente (10 minutos). Aplicar uma compressa esterilizada, consultar um oftalmologista. • <u>Ingestão:</u> Beber muita água, consultar imediatamente o médico.

➤ P3 – VINO Maxx

 Proenol <small>INDÚSTRIA BIOTECNOLÓGICA, LDA</small>	FICHA DE SEGURANÇA P3 - VINO MAXX	Pág. 1 de 5 Data: 2005-05-11
---	--	-------------------------------------

1. IDENTIFICAÇÃO

Designação comercial: P3 – VINO MAXX

Designação do fornecedor: PROENOL - INDÚSTRIA BIOTECNOLÓGICA, LDA
Travessa das Lages, 267 – Apartado 547
4405-194 CANELAS VNG
PORTUGAL

Telefone de urgência: 112

2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Descrição ≥5 - <15% EDTA, sabão
<5% tensoactivos aniónicos, tensoactivos não iónicos, tensoactivos anfotéricos, fosfonatos

Substância/Preparação Preparação

	EINECS	CAS	%	Classificação
Hidróxido de Sódio	15-185-5	1310-73-2	5-10	C; R35
Etilenodiaminatetra Acetato de sódio	00-573-9	64-02-8	5-10	Xn; R22 Xi; R36
2-(2-Butoxietóxi) etanol	03-961-6	112-34-5	2-5	Xi; R36
Tensoactivos anfotéricos	270-156-4	68411-97-2	1-2	C; R34
Tensoactivos não iónicos Álcoois gordos etilados >5EO			0.5-1.0	Xn; R22 Xi; R41
Solventes/aditivos	203-982-0	112-53-8	0.25-0.5	N; R50

Consulte a Secção 16 para obter o texto completo

* O(s) limite(s) de exposição ocupacional, se disponíveis, encontram-se indicados na secção 8


3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

A preparação é classificada como perigosa de acordo com a Directiva 1999/45/EC e seus aditamentos aditamentos.

Classificação C; R35
Perigos para a saúde humana Provoca queimaduras graves.

Consulte a Secção 11 para obter informações pormenorizadas sobre sintomas e efeitos na saúde.



	FICHA DE SEGURANÇA P3 - VINO MAXX	Pág. 2 de 5 Data: 2005-05-11
---	--	---------------------------------

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação	Se inalado, retire-se para o ar fresco. Em caso de dúvida ou persistência dos sintomas, consulte um médico.
Ingestão	Não provocar o vômito exceptuando o caso de haver directrizes do pessoal médico. Em caso de ingestão, lavar repetidamente a boca com água (apenas se a vítima estiver consciente).
Contacto com a pele	Em caso de contacto, lave imediatamente a pele com bastante água durante pelo menos 15 minutos enquanto remove as roupas e os sapatos contaminados. Procure imediatamente um médico.
Contacto com os olhos	No caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente com muita água. Procure imediatamente um médico.
Tratamentos específicos	Não disponível.

Consulte a Secção 11 para obter informações pormenorizadas sobre sintomas e efeitos na saúde

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS


Meios de extinção	Em caso de fogo, use pulverizador de água (névoa), espuma, pó químico seco ou CO2.
Equipamento especial de protecção para o pessoal destacado para o combate a incêndios	O pessoal de combate a incêndios deve usar equipamentos de protecção adequados.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais	Grande derramamento e lixiviação Contactar imediatamente o pessoal da segurança.
Métodos de limpeza e precauções ambientais:	Evite a dispersão do produto derramado e do escoamento em contacto com o solo, água, cursos de fossas e esgoto. DERRAMAMENTO DE PEQUENAS PROPORÇÕES. Enxagúe com muita água corrente. No caso de grandes derrames, represar o produto derramado ou conter o produto de forma este não escoe para um curso de água. Colocar o produto derramado num recipiente adequado para eliminação.

Observação: consulte a secção 8 para obter informações sobre equipamento de protecção individual e a secção 13 sobre eliminação de resíduos.



 PROFOL PROFOL S.A. - PORTUGAL	FICHA DE SEGURANÇA P3 - VINO MAXX	Pág. 3 de 5 Data: 2005-05-11
---	--	-------------------------------------

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAMENTO

Manipulação: Evitar contacto com os olhos, pele ou roupas. Não respirar vapor ou névoa. Após o manuseio, lavar sempre cuidadosamente as mãos com água e sabão. Manipular e abrir o recipiente com prudência.

Armazenamento: Manter o recipiente bem fechado. Manter afastado de alimentos e bebidas, incluindo os dos animais. Conservar unicamente no recipiente de origem. Armazene entre 0 e 40°C.

Materiais de embalagem

Recomendado: Use o recipiente original.

Uso específico: Não disponível.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Controlo da exposição

Protecção respiratória (EN 143, 141) Um aparelho de respiração não é necessário nas condições normais e pretendidas de uso do produto

Protecção das mãos (EN 374) 1 - 4 horas: borracha de butilo, borracha nitrilica

Protecção dos olhos (EN 166) Óculos de protecção. Óculos, máscara, ou outras protecções total da face

Protecção da pele (EN 467) Avental de segurança Calçado de protecção adequado

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Informações gerais

Aparência

Estado físico Líquido
Cor Amarelo (Claro)
Odor Sem cheiro

Dados importantes sobre a saúde, a segurança e o ambiente


pH 14 (100%).
Ponto de ebulição Não disponível.
Ponto de fusão Não disponível.
Ponto de inflamação > 100°C. Os produtos não suportam a combustão.
Inflamabilidade (Sólido, Gás) Não é aplicável.
Propriedades de explosão Não é aplicável.

Limites de explosão Não é aplicável.
Propriedades Oxidantes Não disponível.
Pressão do vapor Não é aplicável.
Densidade relativa 1.15 g/cm³ (20°C).
Solubilidade Facilmente dissolvido em água fria, água quente.
Coefficiente de partição octanol/água Não é aplicável.
Viscosidade Não disponível.
Densidade do vapor Não disponível.
Taxa de evaporação (acetato de butilo = 1) Não é aplicável.

TTC263-01

HEN20050421



 P3 - VINO MAXX	FICHA DE SEGURANÇA P3 - VINO MAXX	Pág. 4 de 5 Data: 2005-05-11
--	--	---------------------------------

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade:	Estável em condições normais
Substâncias a evitar:	Altamente reactivo a ácidos. Reage com materiais orgânicos. Ligeiramente reactivo e reactivo com metais, Alcalino. Não misturar com outros produtos.

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA**Efeitos Potenciais Agudos na Saúde**

Inalação	Gravemente corrosivo para o aparelho respiratório.
Ingestão	Provoca queimaduras graves.
Contacto com a pele	Gravemente corrosivo para a pele.
Contacto com os olhos	Gravemente corrosivo para os olhos.
Toxicidade reprodutiva	Não apresentou efeitos significativos ou riscos críticos.


12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Ecotoxicidade	O produto não está sujeito à classificação ecológica de acordo com a directiva 1999/45/EC.
Persistência e degradabilidade	A avaliação ecológica do produto baseia-se em dados da matéria-prima e/ou de materiais comparáveis. Na descarga de produtos ácidos ou alcalinos nas estações de tratamento de esgotos deve-se observar que os referidos produtos não tenham um pH superior nem inferior na escala de 6-10, pois alterações no valor pH podem causar interferências nas canalizações e nas estações de tratamento biológico de esgotos. Além disso, devem ser observadas ainda as directivas vigentes locais relativas à descarga de esgotos.

13. INFORMAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Métodos de eliminação	Detritos devem ser removidos de acordo com regulamentos aplicáveis. Utilize o mais possível os restos de produtos de acordo com as instruções. A embalagem só pode ser recolhida e armazenada caso se encontre totalmente vazia. Utilize as embalagens para reciclagem quando totalmente vazias.
Classificação de resíduos	Não é aplicável.
Catálogo de Resíduos Europeu (EWC)	200115*



	FICHA DE SEGURANÇA P3 - VINO MAXX	Pág. 5 de 5 Data: 2005-05-11
---	--	---------------------------------

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

Informação sobre Regulamentação	Número UN	Nome do expedição adequado	Classe	Grupo de embalagem	Etiqueta
Classe ADR/RID	UN1824	HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO		8	II
Classe ADN	UN1824	SODIUM HYDROXIDE SOLUTION		8	II 8
IMDG Classe	UN1824	SODIUM HYDROXIDE SOLUTION		8	II 8

Não expedir por avião.

15. INFORMAÇÕES SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Regulamentos da UE.

Símbolo(s) de perigo Corrosivo.
Contém Hidróxido sódio.
Frases de risco R35- Provoca queimaduras graves.

Frases de segurança

S2- Manter fora do alcance das crianças.
S26- Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
S36/37/39- Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados.
S45- Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

O texto completo das expressões R que são referidas nas Secções 2 e 3.

R22- Nocivo por ingestão.
R34- Provoca queimaduras.
R35- Provoca queimaduras graves.
R36- Irritante para os olhos.
R50- Altamente tóxico para os organismos aquáticos

Este documento completa as informações técnicas de utilização mas não as substitui. Os aconselhamentos que contém são baseados nos conhecimentos actuais relativamente ao produto em questão até à data indicada e, cedidos de boa fé. É chamada a atenção do utilizador para os riscos que poderá eventualmente correr caso decida proceder à utilização indevida do produto, estes serão de sua total responsabilidade.

A ficha de segurança, não dispensa em caso algum o conhecimento do utilizador do regulamento existente referente à aplicação do produto na sua actividade.

➤ Quattro Plus VC74**Ficha de Dados de Segurança**
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 30.09.2005

Revisto em 12.09.2005

1 Identificação da preparação e da empresa

- **Nome do produto:** QUATTRO PLUS VC74
- **Área de aplicação do produto:**
Produto de limpeza/manutenção profissional para as indústrias alimentar e de bebidas.
- **Fabricante/Fornecedor:** JohnsonDiversey
- **Departamento de Informações:** JohnsonDiversey - Z.I.Abrunheira - 2714-505 Sintra - Portugal - Tel. 21 9157000
- **Informações de Emergência:** JohnsonDiversey - Z.I.Abrunheira - 2714-505 Sintra - Portugal - Tel. 21 9157000
- **Códigos do produto:** 7509166/7509167/7509169/7509802
- **CIAV - Centro de Informação Antivenenos - Tel.808250143**

2 Composição/informação sobre os componentes

- **Características químicas**
- **Descrição:**
Mistura em água de constituintes não perigosos e substâncias abaixo indicadas.
Constituintes perigosos:
 - 1310-73-2 hidróxido de sódio >= 30 ‡
C; R 35
EINECS: 215-185-5
 - 146340-16-1 alquil álcool etoxilado, modificado < 5 ‡
Xi, N; R 38-50
EINECS: Polímero
- **Constituintes de acordo com o Regulamento de Detergentes n°648/2004 CE**
policarboxilatos, tensoactivos não-iónicos < 5 ‡
- **Outras informações:**
O texto completo das frases de risco é indicado na secção 16.

3 Identificação de perigos

- **Classificação:** C Corrosivo
- **Perigos para o homem e para o meio ambiente:** R 35 Provoca queimaduras graves.
- **Sistema de classificação**
A classificação está conforme os regulamentos actuais da CE sobre substâncias e preparações perigosas.

4 Primeiros socorros

- **Informações gerais** Retirar imediatamente toda a roupa contaminada.
- **Inalação**
Em caso de perda de consciência, colocar a vítima em posição lateral estável e transportá-la ao hospital.
- **Contacto com a pele**
Lavar imediata e abundantemente com água. Retirar toda a roupa contaminada. Obter cuidados médicos se houver desenvolvimento dos sintomas.
- **Contacto com os olhos**
Lavar imediata e abundantemente com água e obter urgentemente cuidados médicos.

(Continua na página 2)



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 30.09.2005

Revisto em 12.09.2005

Nome do produto: QUATTRO PLUS VC74

(Continuação a partir da página 1)

Ingestão

Remover o produto da boca. Beber um ou dois copos de água ou leite e obter urgentemente cuidados médicos.

5 Medidas de combate a incêndios**Medidas de extinção adequadas**

CO2, pó químico ou jacto de água. Combater os fogos maiores com jacto de água ou espuma resistente ao álcool.

Equipamento de protecção: Não são necessárias medidas especiais.

6 Medidas a tomar em caso de fugas acidentais**Protecção do pessoal:**

Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados.

Precauções ambientais: Diluir com grandes quantidades de água.

Método de limpeza de derrames:

Utilizar agentes neutralizantes.

Absorver com areia ou material inerte semelhante.

Eliminar o material recolhido de acordo com as regulamentações.

7 Manuseamento e armazenagem

Manuseamento (ver também secções 8 e 15)

Informação para manuseamento seguro:

Utilizar as regras comuns para trabalhar com químicos.

Informação sobre protecção contra explosões e incêndios:

Não são necessárias medidas especiais.

Armazenagem**Requisitos para armazéns e embalagens:**

De acordo com a legislação local.

Armazenagem em armazém comum: De acordo com a legislação local.

Outras informações sobre condições de armazenagem: Nenhunas.

8 Controlo da exposição/protecção individual**Outras informações quanto à concepção do sistema:**

Não existem outros dados; ver secção 7.

Constituintes com valores limite que necessitam de monitorização no local de operação: 1310-73-2 hidróxido de sódio ($\geq 30\%$)

OES (Grã Bretanha): Valor a curto prazo: 2 mg/m³

Outras informações:

Usaram-se como base as listas mencionadas na Directiva 98/24/CE.

Equipamento de protecção pessoal**Protecção geral e medidas de higiene**

Manter afastado de alimentos e bebidas.

Retirar imediatamente toda a roupa contaminada.

Lavar as mãos durante as pausas e no final da operação.

Evitar o contacto com a pele e os olhos.

(Continua na página 3)





Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 30.09.2005

Revisto em 12.09.2005

Nome do produto: QUATTRO PLUS VC74

(Continuação a partir da página 2)

- **Equipamento respiratório:** Normalmente não é necessária protecção pessoal.
- **Protecção das mãos:**
Usar luvas de protecção, resistentes aos químicos, feitas de borracha butilo ou nitrilo (EN 374, categoria III). Por indicação do fornecedor das luvas de protecção pode ser escolhido um tipo diferente de qualidade semelhante.
- **Protecção dos olhos:** Óculos de segurança bem ajustados.

9 Propriedades físicas e químicas· **Informação geral**

- **Forma:** Líquida
- **Cor:**
Castanho pálido
Turvo
- **Odor:** Característico

	Valor/Limite	Unidade	Método
--	--------------	---------	--------

· **Alteração de condições**

- **Ponto de fusão/Limite de fusão:** Não determinado
- **Ponto de ebulição/Limite de ebulição:** Não determinado
- **Ponto de inflamação:** Não aplicável
- **Combustão espontânea:** O produto não é auto-inflamável.
- **Perigo de explosão:** O produto não é explosivo.
- **Densidade** a 20 ° C 1.48 g/cm³
- **Solubilidade em / Miscibilidade com**
- **Água:** Totalmente miscível
- **Valor do pH:** pH > 12.5

10 Estabilidade e reactividade

- **Decomposição térmica / condições a evitar:**
Nenhuma decomposição se for utilizado de acordo com as especificações.
- **Reacções perigosas Reage com ácidos.**
- **Produtos de decomposição perigosos:**
Não são conhecidos.

11 Informação toxicológica

- **Toxicidade aguda:**
 - **LD50 (oral):**
Com base na classificação toxicológica o LD50 (oral) é estimado ser 200-2000 mg/kg.
Este valor não tem significado prático devido à natureza corrosiva do produto.
 - **Efeitos irritantes primários:**
 - **na pele:** Provoca queimaduras graves.
 - **nos olhos:** Provoca danos graves ou permanentes.
 - **inalação:** Fortemente irritante, podendo causar edema pulmonar.
 - **Ingestão:**
Provoca queimaduras graves.
A ingestão causará queimaduras na boca e garganta, havendo o perigo de
- (Continua na página 4)



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 30.09.2005

Revisto em 12.09.2005

Nome do produto: QUATTRO PLUS VC74

(Continuação a partir da página 3)

perfuração do esófago e estômago.
· **Outras informações toxicológicas:**
Classificação CE:
Corrosivo

12 Informação ecológica

· **Notas gerais:**
Não permitir que o produto seja enviado para a rede de esgotos sem diluição ou neutralização prévias.
Quando utilizado para os fins pretendidos, este produto não provoca efeitos adversos para o meio ambiente.

13 Considerações relativas à eliminação

· **Produto**
· **Recomendações:** Observar os regulamentos oficiais.
· **Lista Europeia de resíduos 20 01 15*:** resíduos alcalinos
· **Embalagens com resíduos**
· **Recomendações:** Observar os regulamentos oficiais.
· **Agentes de limpeza recomendados:** Água, se necessário, com agentes de limpeza.

14 Informações relativas ao transporte

· **Transporte rodoviário ADR/RID (transporte internacional)**
· **ADR/RID Classe:** 8 Matérias corrosivas.
· **Número de perigo:** 80
· **UN-Número:** 1824
· **Grupo de embalagem:** II
· **Etiqueta** 8
· **Designação:** 1824 HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO
· **Transporte marítimo IMDG:**
· **IMDG Classe:** 8
· **UN Número:** 1824
· **Etiqueta** 8
· **Grupo de embalagem:** II
· **Folha número:** F-A, S-B
· **Poluente marítimo:** Não
· **Designação:** HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO
· **Transporte aéreo ICAO-TI e IATA-DGR:**
· **ICAO/IATA Classe:** 8
· **UN/ID Número:** 1824
· **Etiqueta** 8
· **Grupo de embalagem:** 11
· **Designação:** HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO
· **Transporte/Outras informações:**
Os regulamentos de transporte incluem prescrições especiais para determinadas classes de mercadorias perigosas em embalagens de pequenas

(Continua na página 5)



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 30.09.2005

Revisto em 12.09.2005

Nome do produto: QUATTRO PLUS VC74

(Continuação a partir da página 4)

quantidades.

15 Informação sobre regulamentação

- **Classificação de acordo com as normas da CE:**
O produto foi classificado e rotulado de acordo com as Directivas actuais da CE.
- **Símbolo e indicação de perigo do produto:** C Corrosivo
- **Constituintes responsáveis pela classificação:** hidróxido de sódio
- **Frases de risco:** 35 Provoca queimaduras graves.
- **Frases de segurança:**
 - 2 Manter fora do alcance das crianças.
 - 26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
 - 28 Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água.
 - 36/37/39 Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados.
 - 45 Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

16 Outras informações

- A informação constante neste documento corresponde ao estado actual dos nossos conhecimentos e da nossa experiência com o produto. No entanto, não constitui uma garantia para quaisquer características específicas do produto, e não estabelece um contrato legalmente vinculativo.
- **Texto das frases de risco associadas com os constituintes indicados na secção 2**
 - 35 Provoca queimaduras graves.
 - 38 Irritante para a pele.
 - 50 Muito tóxico para os organismos aquáticos.
 - **Departamento de emissão da Ficha de dados de segurança:**
JohnsonDiversey Europe BV, Professional & Regulatory Affairs, Research & Development - EMA region, Utrecht, Holanda.
 - **Contacto:**
Para informação das companhias operativas da JohnsonDiversey:
JohnsonDiversey Europe BV, Professional & Regulatory Affairs, Research & Development - EMA region, Utrecht, Holanda.
 - **Referências internacionais:**
 - **Código da Ficha de dados de segurança:** MSDS1902
 - **Versão:** 5
 - **Revisão da Ficha de dados de segurança:** 12.09.2005
 - **Código da fórmula:** VC74-02
 - **Código internacional:** R58856

➤ Deosan Deogen AG301

Página 1/6

Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

1 Identificação da preparação e da empresa

- **Nome do produto:** DEOSAN DEOGEN AG301
- **Área de aplicação do produto:** Produto de limpeza/manutenção profissional para o sector agrícola.
- **Fabricante/Fornecedor:** JohnsonDiversey
- **Departamento de Informações:** JohnsonDiversey - Z.I.Abrunheira - 2714-505 - Sintra - Portugal - Tel. 21 9157000.
- **Informações de Emergência:** JohnsonDiversey - Z.I.Abrunheira - 2714-505 - Sintra - Portugal - Tel. 21 9157000.
- **Código do produto:** 7515443
- **CIAV - Centro de informação Antivenenos - Tel. 808250143**

2 Composição/informação sobre os componentes

- **Características químicas**
- **Descrição:**
Mistura em água de constituintes não-perigosos e substâncias abaixo indicadas.
Constituintes perigosos:
7681-52-9 hipoclorito de sódio 5 - 15%
C, N; R 31-34-50
EINECS: 231-668-3
1310-73-2 hidróxido de sódio 5 - 15%
C; R 35
EINECS: 215 185-5
- **Constituintes de acordo com o Regulamento de Detergentes nº648/2004 CE**
agentes de branqueamento à base de cloro 5 - 15%
policarboxilatos < 5%
- **Outras informações:**
O texto completo das frases de risco é indicado na secção 16.

3 Identificação dos perigos

- **Classificação:** C Corrosivo
- **Perigos para o homem e para o meio ambiente:**
R 31 Em contacto com ácidos liberta gases tóxicos.
R 35 Provoca queimaduras graves.
- **Sistema de classificação:**
A classificação está conforme os regulamentos actuais da CE sobre substâncias e preparações perigosas.

4 Primeiros socorros

- **Informações gerais** Retirar imediatamente toda a roupa contaminada.
- **Inalação:**
Em caso de perda de consciência, colocar a vítima em posição lateral estável e transportá-la ao hospital.

(Continua na página 2)



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

Nome do produto: DEOSAN DEOGEN AG301

(continuação a partir da página 1)

- **Contacto com a pele:**
Lavar imediata e abundantemente com água. Remover toda a roupa contaminada. Obter cuidados médicos se houver desenvolvimento dos sintomas.
- **Contacto com os olhos:**
Lavar imediata e abundantemente com água e obter cuidados médicos.
- **Ingestão:**
Remover o produto da boca. Beber um ou dois copos de água ou leite e obter urgentemente cuidados médicos.

5 Medidas de combate a incêndios

- **Medidas de extinção adequadas:**
CO2, pó químico ou jacto de água. Combater os fogos maiores com jacto de água ou espuma resistente ao álcool.
- **Equipamento de protecção:** Usar máscara.

6 Medidas a tomar em caso de fugas accidentais

- **Protecção do pessoal:**
Usar máscara.
Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados.
- **Precauções ambientais:** Diluir com grandes quantidades de água.
- **Método de limpeza de derrames:**
Absorver com areia seca ou com material inerte semelhante.
Eliminar o material recolhido de acordo com as regulamentações.

7 Manuseamento e armazenagem

- **Manuseamento (ver também secções 8 e 15)**
- **Informação para manuseamento seguro:**
Utilizar as regras comuns para trabalhar com químicos.
- **Informação sobre protecção contra explosões e incêndios:**
Não são necessárias medidas especiais.
- **Armazenagem**
- **Requisitos para armazéns e embalagens:** De acordo com a legislação local.
- **Armazenagem em armazém comum:**
Não armazenar juntamente com ácidos.
De acordo com a legislação local.
- **Outras informações sobre condições de armazenagem:** Nenhumas.

(Continua na página 3)



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

Nome do produto: DEOSAN DEOGEN AG301

(continuação a partir da página 2)

8 Controlo da exposição/protecção individual

- **Outras informações quanto a concepção do sistema:**
Não existem outros dados; ver secção 7.
Constituintes com valores limite que necessitam de monitorização no local de operação: 1310-73-2 hidróxido de sódio (5-15%)
WEL (Grã Bretanha): Valor a curto prazo: 2 mg/m³
- **Outras informações:**
Usaram-se como base as listas mencionadas na Directiva 98/24/CE.
- **Equipamento de protecção pessoal**
- **Protecção geral e medidas de higiene:**
Manter afastado de alimentos e bebidas.
Retirar imediatamente toda a roupa contaminada.
Lavar as mãos durante as pausas e no final da operação.
Evitar o contacto com a pele e os olhos.
- **Equipamento respiratório:** Normalmente não é necessária protecção pessoal.
- **Protecção das mãos:**
Usar luvas de protecção, resistentes aos químicos, feitas de borracha butilo ou nitrilo (EN 374, categoria III). Por indicação do fornecedor das luvas de protecção pode ser escolhido um tipo diferente de qualidade semelhante.
- **Protecção dos olhos:** Óculos de segurança bem ajustados.

9 Propriedades físicas e químicas

- **Informação geral**
- **Forma:** Líquida
- **Cor:**
Transparente
Amarelo pálido
- **Odor:** Cloro
-
- **Alteração de condições**
- **Ponto de fusão/Limite de fusão:** Não determinado
- **Ponto de ebulição/Limite de ebulição:** Não determinado
- **Ponto de inflamação:** Não aplicável
- **Combustão espontânea:** O produto não é auto-inflamável
- **Perigo de explosão:** O produto não é explosivo
- **Densidade** a 20°C 1,19 g/cm³
- **Solubilidade em/Miscibilidade com**
- **Água:** Totalmente miscível
- **Valor do pH :** pH > 12,5

(Continua na página 4)

**Ficha de Dados de Segurança****Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE**

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

Nome do produto: DEOSAN DEOGEN AG301

(continuação a partir da página 3)

10 Estabilidade e reactividade

- **Decomposição térmica / condições a evitar:**
Nenhuma decomposição se for utilizado de acordo com as especificações.
- **Reacções perigosas:** Reage com ácidos libertando cloro.
- **Produtos de decomposição perigosos:** Cloro

11 Informação toxicológica

- **Toxicidade aguda:**
- **LD50 (oral):**
Com base na classificação toxicológica o LD50 (oral) é estimado ser 200-2000 mg/kg. Este valor não tem significado prático devido à natureza corrosiva do produto.
- **Efeitos irritantes primários:**
- **na pele:** Provoca queimaduras graves.
- **nos olhos:** Provoca danos graves ou permanentes.
- **Inalação:**
Fortemente irritante, podendo causar edema pulmonar e espasmos brônquicos em indivíduos sensíveis ao cloro.
- **ingestão:**
Provoca queimaduras graves.
A ingestão causará queimaduras na boca e garganta, havendo o perigo de perfuração do esófago e estômago.
- **Outras informações toxicológicas:**
Classificação CE:
Corrosivo

12 Informação ecológica

- **Notas gerais:**
Não permitir que o produto seja enviado para a rede de esgotos sem diluição ou neutralização prévias.
Quando utilizado para os fins pretendidos, este produto não causa efeitos adversos para o meio ambiente.

13 Considerações relativas à eliminação

- **Produto**
- **Recomendações:** Observar os regulamentos oficiais.
- **Lista Europeia de resíduos 20 01 15*:** resíduos alcalinos
- **Embalagens com resíduos**
- **Recomendações:** Observar os regulamentos oficiais.
- **Agentes de limpeza recomendados:** Água, se necessário, com agentes de limpeza.

(continua na página 5)

**Ficha de Dados de Segurança**

Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

Nome do produto: DEOSAN DEOGEN AG301

(continuação a partir da página 4)

14 Informações relativas ao transporte

- **Transporte rodoviário ADR/RID (transporte internacional)**
- **ADR/RID Classe:** 8 Matérias corrosivas.
- **Número de perigo:** 80
- **UN-Número:** 1719
- **Grupo de embalagem:** II
- **Etiqueta** 8
- **Designação:** 1719 LÍQUIDO ALCALINO CÁUSTICO, N.S.A.
(HIDRÓXIDO DE SÓDIO, HIPOCLORITO)
- **Transporte marítimo IMDG:**
- **IMDG Classe:** 8
- **UN Número:** 1719
- **Etiqueta** 8
- **Grupo de embalagem:** II
- **Folha número:** F-A,S-B
- **Poluente marítimo:** Não
- **Designação:** LÍQUIDO ALCALINO CÁUSTICO, N.S.A.
(HIDRÓXIDO DE SÓDIO, HIPOCLORITO)
- **Transporte aéreo ICAO-TI e IATA-DGR:**
- **ICAO/IATA Classe:** 8
- **UN/ID Número:** 1719
- **Etiqueta** 8
- **Grupo de embalagem:** II
- **Designação:** LÍQUIDO ALCALINO CÁUSTICO, N.S.A.
(HIDRÓXIDO DE SÓDIO, HIPOCLORITO)
- **Transporte/Outras informações:**
Os regulamentos de transporte incluem prescrições específicas para determinadas classes de mercadorias perigosas embaladas em pequenas quantidades.

15 Informação sobre regulamentação

- **Classificação de acordo com as normas da CE:**
O produto foi classificado e rotulado de acordo com as Directivas actuais da CE.
- **Símbolo e indicação de perigo do produto:** C Corrosivo
- **Constituintes responsáveis pela classificação:**
hipoclorito de sódio
hidróxido de sódio
- **Frases de risco:**
31 Em contacto com ácidos liberta gases tóxicos.
35 Provoca queimaduras graves.
- **Frases de segurança:**
2 Manter fora do alcance das crianças.



Ficha de Dados de Segurança
Segundo Directiva 91/155 CE, 93/112 CE, 2001/58 CE

Data de Impressão 17.10.2007

Revisto em 25.05.2007

Nome do produto: DEOSAN DEOGEN AG301

(continuação a partir da página 5)

- 26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
- 28 Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água.
- 36/37/39 Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados.
- 45 Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

16. Outras informações

A informação constante neste documento corresponde ao estado actual dos nossos conhecimentos e da nossa experiência com o produto. No entanto, não constitui uma garantia para quaisquer características específicas do produto, e não estabelece um contrato legalmente vinculativo.

- **Texto das frases de risco associadas com os constituintes indicados na secção 2:**
 - 31 Em contacto com ácidos liberta gases tóxicos.
 - 34 Provoca queimaduras.
 - 35 Provoca queimaduras graves.
 - 50 Muito tóxico para os organismos aquáticos.
- **Departamento de emissão da Ficha de dados de Segurança:**
JohnsonDiversey Europe BV, Professional & Regulatory Affairs, Research & Development - EMA region, Utrecht, Holanda.
- **Contacto:**
Para informação das companhias operativas da JohnsonDiversey:
JohnsonDiversey Europe BV, Professional & Regulatory Affairs, Research & Development - EMA region, Utrecht, Holanda.
- **Referências Internacionais:**
 - **Código da Ficha de dados de segurança:** MSDS6273
 - **Versão:** 1
 - **Revisão da Ficha de dados de segurança:** 25.05.2007
 - **Código da fórmula:** FAGJQ06W32
 - **Código internacional:** DL10436





Anexo C – Análises ao afluyente



31. Mar. 2008 8:46

AQUATESTE, Lda.

N.º 8223 P. 1

**Expedição de Doc. n.º 147 - Data: 17/03/2008**

Para: _____/ COOPERATIVA AGRÍCOLA DE REGUENGOS DE MONSARAZ, C.R.L.
 AAC: _____/ Ex.mo Senhor Director Técnico

ASSUNTO: Envio de boletins de análise e factura, resultados das análises.

Ex.mos Senhores,
 Junto enviamos os seguintes documentos:
Boletins de análise n.ºs): 509, 510, 511, 512/08

Resultados de análises:

Análises bacteriológicas e físico-químicas sumárias de avaliação de potabilidade à água da Rede Pública (junto à loja) e à água das Adegas de Reguengos, em 29 de Fevereiro de 2008:

Rede:	Análises de Controlo de Rotina Decreto-Lei n.º 306/2007	Cloro livre mg/l Cl ₂	Dureza Graus f.	Nitatos mg/l NO ₃
Rede Pública	Em conformidade com o estipulado.	0,1	15,0	1,2
Adega Velha - Junto ao filtro 7	Em conformidade com o estipulado.	0,0	15,0	1,1
Adega - Junto à enxaguadora	Em conformidade com o estipulado.	0,0	3,0	1,2
Adega Velha - Saída Tratamento	Em conformidade com o estipulado.	0,0	16,0	2,9

Observações:

Todos os valores das análises, bacteriológicas e físico-químicas, efectuadas estão em conformidade com o estabelecido no Decreto-Lei n.º 306/2007.

Com os melhores cumprimentos,
 A. Aquateste



11. Mar. 2008 8:47

AQUATESTE, Lda.

N.º 0223 r. 2



Boletim n.º 509 / 08

Requerente: CARMIM, CRL
 Endereço: Rua Conde de Monsariz, 5
 CP/Localidade: 7200-909 REGUENGOS DE MONSARAZ
 Data da colheita: 29-02-08
 Data de entrada: 29-02-08
 Proveniência da amostra: REDE PÚBLICA / JUNTO À LOJA
 Condições de colheita: Aquateste, Lda.

ANÁLISES DE CONTROLO DE ROTINA - D. L. N.º 306/2007

Parâmetros:	Técnica/Norma:	Resultados:	Expressão:	Valor Paramétrico
✓ Germes totais 22 °C:	INC-PNT 13	0	/1m	/
Germes totais 37 °C:	INC-PNT 13	0	/1m	/
Coliformes totais:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Escherichia coli:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Cheiro, a 25 °C (°):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Sabor, a 25 °C (°):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Cor:	Espectrometria	≤5	mg/l PtCo	20
pH:	Potenciometria	7.82	Esc. Sorensen	>4,5 <9,0
Turbidez:	Nefelometria	0.0	URT	4
Condutividade:	Condutimetria	497	µs/cm	2500
Oxidabilidade:	Titimetria	1.0	mg/l O2	5
Dureza total:	Titimetria	160	mg/l CaCO3	/
Manganês (°):	Espectrometria	≤20	µg/l Mn	50
Nitratos:	Espectrometria	1.2	mg/l NO3	50
Nitritos:	Espectrometria	≤0.05	mg/l NO2	0,1
Azoto Amoniacal:	Espectrometria	0.20	mg/l NH4	0,5
Cloro Residual (°):	Colorimetria - DPD	0.1	mg/l Cl	/

Nota: (°) Ensaio não acreditado efectuado no Laboratório anexo do LACOM, S.L.

APRECIACÃO DE RESULTADOS

Todos os parâmetros analisados estão em conformidade com o estipulado no Decreto-Lei n.º 306/2007.

Tavira, 14-Mar-2008

Página 1 de 1

contribuinte n.º 992 790 300 - capital social 5.000,00 euros - C. R. C. de Alentejo reg. matrícula n.º 00198720000

Av. Zeca Afonso, 25-A - 8800-741 Tavira - Telef.: 281 301 564 - Fax: 281 301 555 - Email: aquateste@clv.pt



1 Mar. 2008 18:53

AQUATESTE, Lda.

N.º 0222 1. 1/1



Boletim nº 510 / 08

Requilitante: CARNIM, CRL
 Endereço: Rua Conde de Monsaráz, 5
 CP/Localidade: 7200-900 REGUENGOS DE MONSARÁZ
 Data da colheita: 29-02-08
 Data de entrada: 29-02-08

Proveniência da amostra: ADEGA NOVA / CUBA 19
 Condições de colheita: Aquateste, Lda.

ANÁLISES DE CONTROLO DE ROTINA - D. L. Nº 306/2007

Parâmetros:	Técnica/Norma:	Resultado:	Expressão:	Valor Paramétrico
Germes totais 22 °C:	INC-PNT 13	0	/1m	/
Germes totais 37 °C:	INC-PNT 13	0	/1ml	/
Coliformes totais:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Escherichia coli:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Chloro, a 25 °C (°):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Sabor, a 25 °C (°):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Cor:	Espectrometria	<0	mg/l PCo	20
pH:	Potenciometria	7,3	Esc. Sorensen	>4,5 <9,0
Turvação:	Nefelometria	<0,5	UNT	4
Condutividade:	Conductimetria	497	µscm	2500
Oxidabilidade:	Titimetria	2	mg/l O2	5
Dureza total:	Titimetria	190	mg/l CaCO3	/
Manganês (°):	Espectrometria	<20	µg/l Mn	50
Nitratos:	Espectrometria	1,1	mg/l NO3	50
Nitritos:	Espectrometria	<0,05	mg/l NO2	0,1
Azoto Amomiacal:	Espectrometria	0,23	mg/l NH4	0,5
Cloro Residual (°):	Colorimetria - DPD	0	mg/l Cl	/

Nota: (°) Ensaios não acreditados efectuados no Laboratório associado Lacoel, S.L.

APRECIACÃO DE RESULTADOS

Todos os parâmetros analisados estão em conformidade com o estipulado no Decreto-Lei n.º 306/2007.

Tavira, 14-Mar-2008

Página 1 de 1

contribuinte nº 502 790 300 - capital social 5.000,00 euros - C. R. C. de Moura sub matrícula nº 00186/520608

Av. Zeca Afonso, 23-A - 8800-741 Tavira - Telef.: 281 381 554 - Fax: 281 381 556 - Email: aquateste@clb.pt



31. Mar. 2008 8:47

AQUATESTE, Lda.

N.º 8223 P. 4

Boletim nº 511 / 08

Requilitante:	CARMM, CRL	Data da colheita:	29-02-08
Endereço:	Rua Conde de Monsaráz, 5	Data de entrada:	29-02-08
CPLocalidade:	7200-000 REGUENGOS DE MONSARÁZ		
Proveniência da amostra:	ADEGA / JUNTO À ENLAGUADORA		
Condições de colheita:	Aquateste, Lda.		

ANÁLISES DE CONTROLO DE ROTINA - D. L. N.º 306/2007

Parâmetros:	Técnica/Norma:	Resultados:	Expressão:	Valor Paramétrico
Germeo totais 22 °C:	INC-PNT 13	110	/m	/
Germeo totais 37 °C:	INC-PNT 13	150	/ml	/
Coliformes totais:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Escherichia coli:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Cloro, a 25 °C (*):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Sabor, a 25 °C (*):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Cor:	Espectrometria	≤	mg/l PCo	20
PH:	Potenciometria	7,73	Esc. Sorensen	>6,5 <8,0
Turvação:	Nelometria	≤0,6	UNT	4
Condutividade:	Condulimetria	528	µs/cm	2500
Oxidabilidade:	Titimetria	1,9	mg/l O2	5
Dureza total :	Titimetria	30	mg/l CaCO3	/
Manganês (*):	Espectrometria	≤20	µg/l Mn	50
Nitatos:	Espectrometria	1,2	mg/l NO3	50
Nitros:	Espectrometria	≤0,05	mg/l NO2	0,1
Azoto Amoniacal:	Espectrometria	≤0,2	mg/l NH4	0,5
Cloro Residual (*):	Colorimetria - DPD	0	mg/l Cl	/

Nota: (*) Ensaio não acreditado efectuado no Laboratório associado Lactal, S.L.

APRECIACÃO DE RESULTADOSTodos os parâmetros analisados estão em conformidade com o estipulado no Decreto-Lei n.º 206/2007.

Tavira, 14-Mar-2008

Página 1 de 1



31. Mar. 2008 8:47

AQUATESTE, Lda.

N.º 8223 P. 5



Boletim n.º 512 / 08

Requiritante: **CARRIM, CRL**
 Endereço: **Rua Conde de Monsaráz, 5**
 CP/Localidade: **7200-999 REGUENGOS DE MONSARÁZ**

Data de colheita: **29-02-08**
 Data de entrada: **29-02-08**

Proveniência da amostra: **ADEGA VELHA / SAÍDA TRATAMENTO**
 Condições de colheita: **Aquateste, Lda.**

ANÁLISES DE CONTROLO DE ROTINA - D. L. N.º 306/2007

Parâmetros:	Técnica/Norma:	Resultados:	Expressão:	Valor Paramétrico
Germes totais 22 °C:	INC-PNT 13	>300	/ml	/
Germes totais 37 °C:	INC-PNT 13	>300	/ml	/
Coliformes totais:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Escherichia coli:	ISO 9308-1	0	UFC/100 ml	0
Chalro, a 25 °C (*):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Sabor, a 25 °C (*):	Diluição a 25° C	0	Factor Diluição	3 a 25 °C
Cor:	Espectrometria	≤8	mg/l PtCo	20
pH:	Potenciometria	7,04	Esc. Sorensen	>6,5 <8,5
Turvação:	Nefelometria	≤0,5	UNT	4
Condutividade:	Condutimetria	411	µs/cm	2300
Oxalabilidade:	Titimetria	1,9	mg/l O2	5
Dureza total:	Titimetria	160	mg/l CaCO3	/
Manganês (*):	Espectrometria	≤29	µg/l Mn	50
Nitrato:	Espectrometria	2,8	mg/l NO3	50
Nitrito:	Espectrometria	≤0,05	mg/l NO2	0,1
Azoto Amóniaal:	Espectrometria	≤0,2	mg/l NH4	0,5
Cloro Residual (*):	Colorimetria - DPD	0	mg/l Cl	/

Nota: (*) Ensaies não acreditados efectuados no Laboratório associado Local, S.L.

APRECIACÃO DE RESULTADOS

Todos os parâmetros analisados estão em conformidade com o estipulado no Decreto-Lei n.º 306/2007.

Tavira, 14-Mar-2008

A Aquateste

Página 1 de 1

contribuinte n.º 502 780 300 • capital social 5.000,00 euros • C. R. C. de inscrição sob matrícula n.º 00798922008

Av. Zeca Afonso, 25-A • 8800-741 Tavira • Telef.: 281 381 554 • Fax: 281 381 535 • Email: aquateste@clix.pt



Anexo D – Métodos analíticos

Tabela 32: Métodos analíticos utilizados na determinação química dos diversos parâmetros

Análise	Método analítico
pH	Electrometria
Temperatura	Termometria
CBO₅	Método do respirómetro: determinação do O ₂ dissolvido antes e após 5 dias de incubação a 20°C±1°C ao abrigo da luz, com adição de um inibidor de nitrificação.
CQO	Método do dicromato de potássio
SST	Filtração através de membrana filtrante, secagem a 105°C e pesagem.
Ferro total	Fotometria de absorção atómica
Manganês total	Fotometria de absorção atómica
Cheiro	Diluição 1:20
Cor	Diluição 1:20
Fósforo total	Espectrometria de absorção molecular
Azoto total	Mineralização, destilação segundo o método Kjeldhal e determinação do amónio por volumetria.
Nitratos	Potenciometria
Cobre total	Fotometria de absorção atómica





Anexo E – Tratamento de Resultados

➤ CQO

A tabela seguinte representa os valores experimentais da carência química em oxigénio resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 33: Valores de CQO (mg/L O₂) – Época Baixa

Identificação das amostras	Diluição	Volume de titulante (mL)	CQO (mg/L O ₂)	CQO médio (mg/LO ₂)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	1:5	0,3	1523,2	1523
	1:5	0,3	1523,2	
	1:5	1,1	985,6 ¹	
	1:20	0,9	870,4 ¹	
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	1:2	0,7	261,1	305
	1:2	0,6	348,2	
	1:2	1,7	56,3 ¹	
Filtração tangencial	0	0,9	43,5	36
	0	1,0	---	
	0	1,7	28,2	
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica	1:150	0,4	39168,0	42432
	1:150	0,3	45696,0	
Caixa colectora 8/5	1:10	0,3	3046,4	3264
	1:10	0,2	3481,6	
Caixa colectora 9/5	1:50	0,6	8704,0	8704
	1:50	1,6	2816,0 ¹	
	1:100	0,8	8704,0	
Caixa colectora 10/5	1:20	0,8	1740,8	1978
	1:20	0,8	1740,8	
	1:20	1,4	2252,8	
	1:50	0,9	2176,0	
Caixa colectora 11/5	1:50	0,5	10880,0	9459
	1:75	0,7	9792,0	
	1:75	1,4	8448,0	
	1:100	0,8	8704,0	
Caixa colectora 14/5	1:25	0,7	4000,0	4000
	1:25	1,4	2816,0 ¹	
	1:50	0,9	4000,0	



Caixa colectora 18/5	1:25	0,7	4000,0	4000
	1:25	1,4	2816,0 ¹	
	1:50	0,9	4000,0	
Caixa colectora 21/5	1:25	0,7	4000,0	4000
	1:25	1,6	1408,0 ¹	
	1:50	0,9	4000,0	
Caixa colectora 4/6	1:25	0,8	3000,0	2136
	1:25	1,6	1408,0	
	1:50	1,0	2000,0	
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	1:10	0,6	2000,0	2000
	1:10	0,6	2000,0	
	1:10	0,6	2000,0	
Caixa colectora da adega velha 8/6	1:25	0,4	10976,0	11624
	1:50	0,5	12000,0	
	1:50	1,1	10976,0	
	1:50	1,0	12544,0	

¹Desprezam-se estes valores porque o estado de conservação das amostras foi diferente

A tabela seguinte representa os valores experimentais da carência química em oxigénio

resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 34: Valores de CQO (mg/L O₂) – Época de Campanha

Identificação das amostras	Diluição	Volume de titulante (mL)	CQO (mg/L O ₂)	CQO médio (mg/L O ₂)
Caixa colectora 25/9	1:25	1,2	4704	4704
	1:50	1,5	4704	
	1:100	1,7	3136 ¹	
Caixa colectora 26/9	1:25	0,6	9408	9408
	1:50	1,2	9408	
	1:100	1,5	9408	
Caixa colectora 27/9	1:25	1,0	6272 ¹	3136
	1:50	1,6	3136	
	1:100	1,7	3136	
Caixa colectora 28/9	1:25	1,2	4704	4704
	1:50	1,5	4704	
	1:100	1,8	---	
Caixa colectora 29/9	1:25	1,1	5488 ¹	3136
	1:50	1,6	3136	
	1:100	1,7	3136	
Caixa colectora 4/10	1:25	1,6	3136	3136
	1:50	1,7	3136	
	1:100	1,8	---	
Caixa colectora 8/10	1:25	0,8	7840 ¹	3836
	1:50	1,6	3836	
	1:100	1,7	3836	
Caixa colectora 10/10	1:25	1,2	4704 ¹	3136
	1:50	1,6	3136	
	1:100	1,7	3136	
Caixa colectora da Adega Velha	1:50	0,8	15680	15680
	1:100	1,3	15680	
Lavagem das cubas de vinho tinto	1:200	1,6	12544	12544
	1:200	1,6	12544	
Lavagem dos depósitos de vinho branco	1:25	0,6	9408	9408
	1:50	1,2	9408	
	1:100	1,5	9408	

¹Desprezam-se estes valores porque as amostras não são homogéneas e têm muitos sólidos suspensos.

Determinação do CQO

$$\text{Molaridade do FAS (M)} = \left(\frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{FAS}}} \right) * 0,10$$

$$\text{CQO}(\text{mg}/\text{LO}_2) = \frac{[(B - A) * M * 8000]}{V_{\text{amostra}}}$$

Sendo:

FAS - Solução titulante de sulfato ferroso amoniacal

B – volume gasto na titulação do branco,

A – volume gasto na titulação da amostra.

M – Molaridade da solução de FAS

➤ **Azoto total**

A tabela seguinte representa os valores experimentais de azoto total (mg/L N) resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 35: Valores de Azoto total (mg/L N) – Época Baixa

Identificação das amostras	V H ₂ SO ₄ (mL)	Azoto total (mg/L N)	Azoto total médio (mg/L N)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	---	Não detectável	Não detectável
	0,4	1,43 ¹	
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	---	Não detectável	Não detectável
	0,6	8,23 ¹	
Filtração tangencial	---	Não detectável	Não detectável
	---	Não detectável	
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica		2	
Caixa colectora 8/5	1,3	18,20 ³	43,09
	1,5	43,09	
Caixa colectora 9/5	4,4	61,60	63,84
	2,6	66,07	
Caixa colectora 10/5	0,7	9,80	9,20
	0,6	8,60	
Caixa colectora 11/5	6,9	96,60	101,45
	4,0	106,30	
Caixa colectora 14/5	0,4	5,6 ³	27,29
	2,2	27,29	
Caixa colectora 18/5	2,4	32,20	34,78
	1,3	37,35	
Caixa colectora 21/5	2,1	28,00 ³	7,18
	0,8	7,18	
Caixa colectora 4/6	1,7	23,80	24,83
	0,9	25,86	
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	2,6	35,00	33,30
	2,5	31,60	
Caixa colectora da adega velha	1,7	20,11	20,11
	1,7	20,11	

¹Desprezam-se estes valores porque o estado de conservação das amostras foi diferente.



²Não foi determinado o teor de azoto total da amostra de lavagem das cubas, a digestão das amostras não é viável.

³Despreza-se este valor porque durante a digestão ocorreram contaminações da amostra devido a uma ebulição não controlada

A tabela seguinte representa os valores experimentais de azoto total (mg/L N) resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 36: Valores de Azoto total (mg/L N) – Época de Campanha

Identificação das amostras	V H₂SO₄ (mL)	Azoto total (mg/L N)	Azoto total médio (mg/L N)
Caixa colectora 25/9	0,8	16,46	16,46
	0,8	16,46	
Caixa colectora 26/9	1,6	38,42	38,42
	1,6	38,42	
Caixa colectora 27/9	1,0	21,95	23,33
	1,1	24,70	
Caixa colectora 28/9	0,9	16,46	17,84
	1,0	19,21	
Caixa colectora 29/9	0,9	19,21	20,58
	1,0	21,95	
Caixa colectora 4/10	0,6	10,98	10,98
	0,6	10,98	
Caixa colectora 8/10	2,1	49,39	49,39
	2,0	49,39	
Caixa colectora 10/10	2,0	49,39	49,39
	2,0	49,39	
Caixa colectora da adega velha	2,6	66,07	66,07
	2,6	66,07	
Lavagem das cubas de vinhos tintos	1,6	38,42	38,42
	1,6	38,42	
Lavagem dos depósitos de vinho branco	10,9	293,61	293,61
	10,9	293,61	

Determinação do azoto total

$$\text{mg Ntotal / L} = (A-B) * T * \frac{14000}{V_{amostra}}$$

Legenda:

B – volume gasto na titulação do branco,

A – volume gasto na titulação da amostra.

T- titulo do ácido sulfúrico

➤ **Nitratos**

CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Tabela 37: Curva de Calibração – Nitratos

Padrão (N/L)	ddp (mV)
1	139
5	115
10	100
15	63
20	46

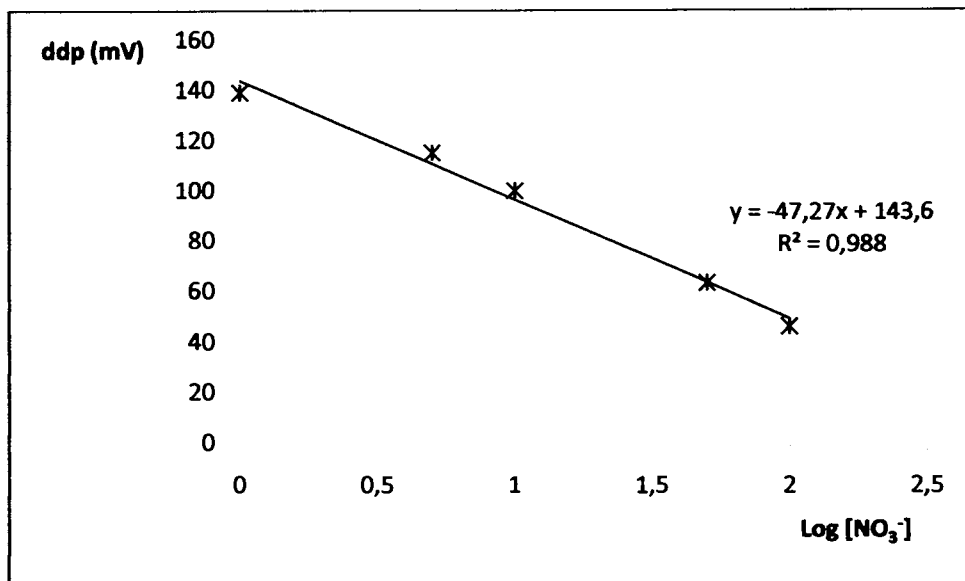


Figura 49: Curva de calibração dos nitratos, ddp vs Log [NO₃⁻]



A tabela seguinte representa os valores experimentais da ddp (mV) resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 38: Valores de ddp (mV)– Época Baixa

Identificação das amostras	ddp (mV)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	86
	90
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	74
	72
Filtração tangencial	80
	78
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica	109 ¹
Caixa colectora 8/5	62
	63
Caixa colectora 9/5	59
	53
Caixa colectora 10/5	86
	98
Caixa colectora 11/5	114
	121
Caixa colectora 14/5	28
	36
Caixa colectora 18/5	64
	62
Caixa colectora 21/5	151
	79
Caixa colectora 4/6	68
	61
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	143
	142
Caixa colectora da adega velha	156
	152

¹Só foi efectuada uma leitura devido ao elevado pH da amostra

TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Pela equação da recta: $Y = - 47,27 X + 143,6$



$$R^2 = 0,988$$

Sendo $Y = \text{ddp (mV)}$ e $X = \log [\text{NO}_3^-]$, determinam-se os valores de $\log [\text{NO}_3^-]$.

$$[\text{NO}_3^-] (\text{N/L}) * 4,43 = [\text{NO}_3^-] (\text{mg/L})$$

A tabela seguinte representa os valores experimentais de nitratos (mg/L NO_3) resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 39: Determinação da concentração de NO_3^- para a época baixa

Identificação das amostras	ddp (mV)	$\log[\text{NO}_3^-]$	$[\text{NO}_3^-]$ (N/L)	$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L NO_3)	$[\text{NO}_3^-]$ média (mg/L NO_3)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	86	1,219	16,540	73,272	66,776
	90	1,134	13,612	60,300	
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	74	1,472	29,675	131,461	138,187
	72	1,515	32,712	144,913	
Filtração tangencial	80	1,345	22,155	98,144	103,166
	78	1,388	24,422	108,187	
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica	109	0,732	5,395	23,898	23,898
Caixa colectora 8/5	62	1,726	53,242	235,862	230,255
	63	1,705	50,711	224,648	
Caixa colectora 9/5	59	1,790	61,620	272,975	319,307
	53	1,917	82,537	365,639	
Caixa colectora 10/5	86	1,219	16,540	73,272	73,272
	98	0,965	9,219	40,839 ¹	
Caixa colectora 11/5	114	0,626	4,229	18,732	16,026
	121	0,478	3,007	13,320	
Caixa colectora 14/5	28	2,446	278,950	1235,747	1235,747
	36	2,276	188,923	836,930 ¹	
Caixa colectora 18/5	64	1,684	48,300	213,967	224,915
	62	1,726	53,242	235,862	
Caixa colectora 21/5	151	Não detectável			Não detectável
	79	1,367	23,260	103,044 ¹	
Caixa colectora 4/6	68	1,599	39,749	176,087	211,861
	61	1,747	55,900	247,635	
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	143	0,013	1,030	4,561	4,675
	142	0,034	1,081	4,789	
Caixa colectora da adega velha	156	Não detectável			Não detectável
	152	Não detectável			



¹As leituras foram feitas em momentos diferentes, logo aceita-se o valor da primeira leitura.

A tabela seguinte representa os valores experimentais da ddp (mV) resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 40: Valores de ddp (mV)– Época de Campanha

Identificação das amostras	ddp (mV)
Caixa colectora 25/9	103
	104
Caixa colectora 26/9	134
	134
Caixa colectora 27/9	139
	140
Caixa colectora 28/9	104
	105
Caixa colectora 29/9	125
	126
Caixa colectora 4/10	106
	109
Caixa colectora 8/10	130
	130
Caixa colectora 10/10	92
	90
Caixa colectora da Adega Velha	132
	131
Lavagem das cubas de vinho tinto	121
	121
Lavagem dos depósitos de vinho branco	117
	117

TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Pela equação da recta: $Y = - 47,27 X + 143,6$

$$R^2 = 0,988$$

Sendo $Y = \text{ddp (mV)}$ e $X = \log [\text{NO}_3^-]$, determina-se os valores de $\log [\text{NO}_3^-]$.

$$[\text{NO}_3^-] (\text{N/L}) * 4,43 = [\text{NO}_3^-] (\text{mg/L})$$



A tabela seguinte representa os valores experimentais de nitratos (mg/L NO_3) resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 41: Determinação da concentração de NO_3^- para a Época de Campanha

Identificação das amostras	ddp (mV)	$\log[\text{NO}_3^-]$	$[\text{NO}_3^-]$ (N/L)	$[\text{NO}_3^-]$ (mg/L NO_3)	$[\text{NO}_3^-]$ médio (mg/L NO_3)
Caixa colectora 25/9	103	0,859	7,226	32,011	31,250
	104	0,838	6,882	30,489	
Caixa colectora 26/9	134	0,203	1,596	7,071	7,071
	134	0,203	1,596	7,071	
Caixa colectora 27/9	139	0,097	1,251	5,543	5,411
	140	0,076	1,192	5,279	
Caixa colectora 28/9	104	0,838	6,882	30,489	29,764
	105	0,817	6,555	29,040	
Caixa colectora 29/9	125	0,393	2,474	10,962	10,701
	126	0,372	2,357	10,441	
Caixa colectora 4/10	106	0,795	6,244	27,659	25,779
	109	0,732	5,395	23,898	
Caixa colectora 8/10	130	0,288	1,940	8,592	8,592
	130	0,288	1,940	8,592	
Caixa colectora 10/10	92	1,092	12,348	54,702	57,501
	90	1,134	13,612	60,300	
Caixa colectora da Adegã Velha	132	0,245	1,760	7,795	7,989
	131	0,267	1,847	8,184	
Lavagem das cubas de vinho tinto	121	0,478	3,007	13,320	13,320
	121	0,478	3,007	13,320	
Lavagem dos depósitos de vinho branco	117	0,563	3,654	16,186	16,186
	117	0,563	3,654	16,186	

➤ **Fósforo total**

Tabela 42: Construção da curva de calibração para os fosfatos

Padrão	Absorvância	Concentração
1	0,000	0
2	0,045	0,125
3	0,096	0,250
4	0,196	0,500
5	0,395	1,000

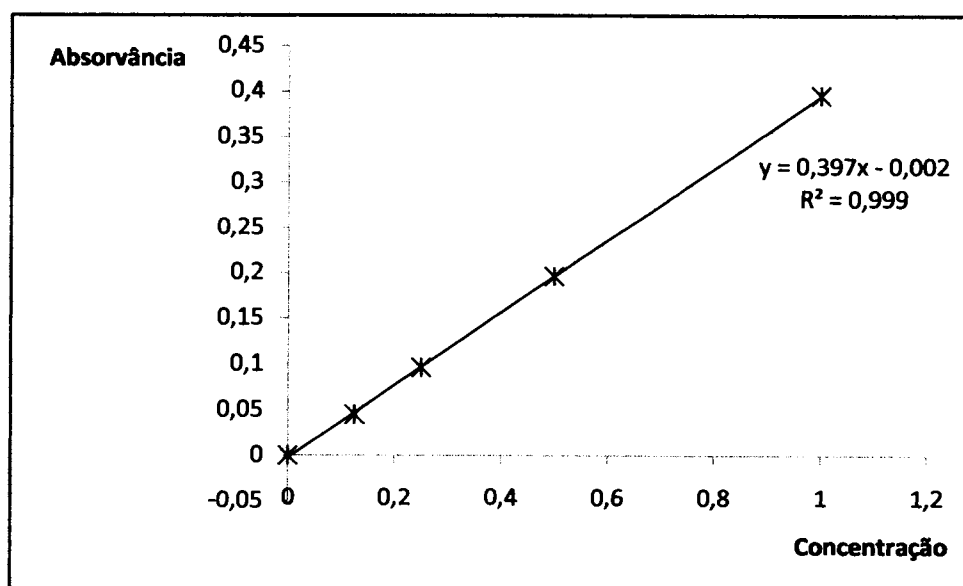


Figura 50: Curva de calibração dos fosfatos da época baixa, Absorvância vs Concentração



A tabela seguinte representa os valores experimentais de absorvância, lidos a 470nm, resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 43: Valores de absorvância para a época baixa

Identificação das amostras	Abs
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	0 0,028
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	0 0,001
Filtração tangencial	0 0,009
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica	1
Caixa colectora 8/5	0,013 0,053
Caixa colectora 9/5	0,054 0,034
Caixa colectora 10/5	0,018 0,032
Caixa colectora 11/5	0,138 0,158
Caixa colectora 14/5	0,008 0,039
Caixa colectora 18/5	0,029 0,070
Caixa colectora 21/5	0,018 0,023
Caixa colectora 4/6	0,003 0,013
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	0,020 0,028
Caixa colectora da adega velha	0,043 0,044

¹Não foi determinado o teor de fósforo total da amostra de lavagem das cubas, a digestão das amostras não é viável.

**TRATAMENTO DE RESULTADOS:**

Pela equação da recta: $Y = 0,397X - 0,002$, sendo $Y =$ Absorvância e $X =$ Concentração de P(mg), determinam-se os valores de concentração.

$$\text{mg P/L} = \frac{(\text{mgP}) * 1000}{\text{Vamostra}}$$

Sendo, o volume da amostra (Vamostra) = 40 mL, determina-se o valor de mg P/L e através das seguintes relações calcula-se a concentração de fosfatos sob a forma de PO_4 e P_2O_5 :

$$C (\text{mg P/L}) * 3.06 = C (\text{mg PO}_4/\text{L}),$$

$$C (\text{mg PO}_4/\text{L}) * 1.446 = C (\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{L})$$



A tabela seguinte representa os valores experimentais das concentrações de P, PO₄ e P₂O₅, resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 44: Valores de absorvância e concentrações de P, PO₄ e P₂O₅ da época baixa

Identificação das amostras	Abs	Concentração P (mg)	Concentração P (mg/L P)	Concentração média de P (mg/L P)	Concentração média PO ₄ (mg PO ₄ /L)	Concentração P ₂ O ₅ (mg/L P ₂ O ₅)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	0	0	0	0	0	0
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	0,028	0,076	1,889 ¹	0	0	0
Filtração tangencial	0,001	0,008	0,189 ¹	0,126	0,386	0,558
Caixa colectora 8/5	0,009	0,028	0,693 ¹	3,463	10,597	15,323
	0,013	0,038	0,945 ²			
	0,053	0,139	3,463			



Caixa colectora 9/5	0,054	0,141	3,526	2,897	8,865	12,819
	0,034	0,091	2,267			
Caixa colectora 10/5	0,018	0,050	1,259	1,259	3,853	5,571
	0,032	0,086	2,141 ¹			
Caixa colectora 11/5	0,138	0,353	8,816	9,446	28,905	41,796
	0,158	0,403	10,076			
Caixa colectora 14/5	0,008	0,025	0,630	0,630	1,928	2,788
	0,039	0,103	2,582 ¹			
Caixa colectora 18/5	0,029	0,078	1,952	1,952	5,973	8,637
	0,070	0,181	4,534 ¹			
Caixa colectora 21/5	0,018	0,050	1,259	1,417	4,336	6,270
	0,023	0,063	1,574			
Caixa colectora 4/6	0,003	0,013	0,315 ²	0,945	2,892	4,181
	0,013	0,038	0,945			
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	0,020	0,055	1,385	1,637	5,009	7,243
	0,028	0,076	1,889			
Caixa colectora da Adega Velha	0,043	0,113	2,834	2,866	8,770	12,681
	0,044	0,116	2,897			

¹ As leituras foram feitas em momentos diferentes, logo aceita-se o valor da primeira leitura.

² Despreza-se este valor porque durante a digestão ocorreram contaminações da amostra devido a uma ebulição não controlada



A tabela seguinte representa os valores experimentais de absorvância, lidos a 470nm, resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 45: Valores de absorvância para a Época de Campanha

Identificação das amostras	Abs
Caixa colectora 25/9	0,058 0,060
Caixa colectora 26/9	0,088 0,087
Caixa colectora 27/9	0,082 0,081
Caixa colectora 28/9	0,047 0,044
Caixa colectora 29/9	0,048 0,052
Caixa colectora 4/10	0,036 0,041
Caixa colectora 8/10	0,030 0,032
Caixa colectora 10/10	0,048 0,049
Caixa colectora da Adega Velha	0,032 0,036
Lavagem das cubas de vinho tinto	0,137 0,134
Lavagem dos depósitos de vinho branco	¹

¹Não foi determinado o teor de fósforo total da amostra de lavagem das cubas, a digestão das amostras não é viável.

TRATAMENTO DE RESULTADOS:

Pela equação da recta: $Y = 0,397X - 0,002$, sendo $Y =$ Absorvância e $X =$ Concentração de P(mg), determinam-se os valores de concentração.

$$\text{mg P/L} = \frac{(\text{mgP}) * 1000}{\text{Vamostra}}$$

Sendo, o volume da amostra (Vamostra) = 40 mL, determina-se o valor de mg P/L e através das seguintes relações calcula-se a concentração de fosfatos sob a forma de PO_4 e P_2O_5 através das seguintes relações: (Greenberg et al., 1992)

$$C (\text{mg P/L}) * 3.06 = C (\text{mg PO}_4/\text{L}),$$

$$C (\text{mg PO}_4/\text{L}) * 1.446 = C (\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{L})$$



A tabela seguinte representa os valores experimentais das concentrações de P, PO₄ e P₂O₅ resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 46: Valores de absorvância e concentrações de P, PO₄ e P₂O₅ da Época de Campanha

Identificação das amostras	Abs	Concentração P (mg)	Concentração P (mg/L P)	Concentração média de P (mg/L P)	Concentração PO ₄ (mg PO ₄ /L)	Concentração P ₂ O ₅ (mg P ₂ O ₅ /L)
Caixa colectora 25/9	0,058	0,151	3,778	3,841	11,753	16,996
Caixa colectora 26/9	0,088	0,227	5,668	5,636	17,246	24,938
Caixa colectora 27/9	0,082	0,212	5,290	5,258	16,089	23,265
Caixa colectora 28/9	0,047	0,123	3,086	2,991	9,152	13,234
Caixa colectora 29/9	0,048	0,126	3,149	3,275	10,022	14,491
Caixa colectora 4/10	0,036	0,096	2,393	2,550	7,803	11,283
Caixa colectora 8/10	0,032	0,086	2,141	2,078	6,359	9,195
Caixa	0,048	0,126	3,149	3,180	9,731	14,071



Anexo E

colectora10/10	0,049	0,128	3,212		
Caixa	0,032	0,086	2,141		
colectora da	0,036	0,096	2,393	2,267	6,937
Adega Velha					10,031
Lavagem das	0,137	0,350	8,753		
cubas de				8,659	26,497
vinho tinto	0,134	0,343	8,564		38,314

▼ **Metais**

A tabela seguinte representa os valores experimentais das concentrações e desvio padrão do ferro, cobre e manganês resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 47: Valores de concentração de ferro, cobre e manganês da época baixa

Identificação das amostras	Ferro		Cobre		Manganês	
	Concentração (mg/L Fe)	Desvio padrão	Concentração (mg/L Cu)	Desvio padrão	Concentração (mg/L Mn)	Desvio padrão
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	0,36	0,0190	0,20	0,0055	0,01	0,0112
Filtro de terras de diatomáceas da câmara de estabilização tartárica	0,15	0,1429	0,00	0,0086	0,00	0,0153
Filtração tangencial	0,41	0,0613	0,00	0,0047	0,13	0,0170
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica			1			
Caixa colectora 8/5	0,84	0,0835	0,10	0,0103	0,05	0,0249
Caixa colectora 9/5	1,16	0,1310	0,10	0,0027	0,03	0,0084
Caixa colectora 10/5	0,72	0,0726	0,10	0,0064	0,01	0,0086
Caixa colectora 11/5	0,59	0,2849	0,10	0,0085	0,03	0,0165
Caixa colectora 14/5	0,83	0,1727	0,10	0,0074	0,05	0,0173
Caixa colectora 18/5	0,93	0,0420	0,10	0,0070	0,07	0,0210
Caixa colectora 21/5	1,15	0,1940	0,00	0,0064	0,09	0,0154
Caixa colectora 4/6	0,45	0,1050	0,10	0,0064	0,06	0,0149



Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	0,40	0,0802	0,00	0,032	0,00	0,0054
Caixa colectora da adega velha	1,81	0,0947	0,10	0,0023	0,06	0,0071

¹Não foram efectuadas leituras devido ao elevado pH da amostra.

A concentração das amostras resulta da média de três leituras sucessivas.

A tabela seguinte representa os valores experimentais das concentrações e desvio padrão do ferro, cobre e manganês resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 48: Valores de concentração de ferro, cobre e manganês da Época de Campanha

Identificação das amostras	Ferro		Cobre		Manganês	
	Concentração (mg/L Fe)	Desvio padrão	Concentração (mg/L Cu)	Desvio padrão	Concentração (mg/L Mn)	Desvio padrão
Caixa colectora 25/9	0,95	0,0580	0,07	0,0052	0,06	0,0372
Caixa colectora 26/9	1,04	0,0296	0,02	0,0065	0,10	0,0087
Caixa colectora 27/9	1,19	0,0215	0,06	0,0233	0,08	0,0130
Caixa colectora 28/9	1,01	0,0489	0,01	0,0068	0,07	0,0114
Caixa colectora 29/9	2,17	0,0303	0,03	0,0167	0,10	0,0282
Caixa colectora 4/10	1,27	0,0537	0,06	0,0049	0,04	0,0166
Caixa colectora 8/10	1,61	0,0447	0,00	0,0052	0,09	0,0033
Caixa colectora 10/10	3,99	0,0263	0,00	0,0102	0,07	0,0039
Caixa colectora da Adega Velha	1,84	0,0381	0,00	0,0029	0,10	0,0059
Lavagem das cubas de vinho tinto	0,00	0,0118	0,02	0,0042	0,03	0,0041



Lavagem dos depósitos de vinho branco	1,43	0,0554	0,00	0,0019	0,35	0,0084
--	------	--------	------	--------	------	--------

A concentração das amostras resulta da média de três leituras sucessivas.

➤ **CBO**

A tabela seguinte representa os valores experimentais do CBO (mg/L O₂) resultantes da análise das amostras da Época Baixa.

Tabela 49: Valores de CBO (mg/L) da época baixa

Identificação das amostras	CBO (mg/L O₂)
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	50
	80
Filtro de terras de diatomáceas da estabilização tartárica	240
	70
Filtração tangencial	20
	12
Caixa colectora 8/5	975
	160
Caixa colectora 9/5	160
	520
	610
Caixa colectora 10/5	140
	400
	640
Caixa colectora 11/5	80
	240
	280
	320
Caixa colectora 14/5	0
	0
Caixa colectora 18/5	40
	300
Caixa colectora 21/5	480
	60



Caixa colectora 4/6	900
	850
Caixa colectora da adega velha	900

Os resultados da tabela anterior não são referidos em nenhuma parte do trabalho, pois o CBO_5 foi determinado pelo método do respirómetro. Segundo este método, a leitura de CBO_5 faz-se através do aumento de pressão provocado pelo consumo de oxigénio por parte da matéria orgânica. Este aumento de pressão é lido em escalas manométricas de mercúrio que por sua vez correspondem ao CBO em mg/L da amostra correspondente.

Como o equipamento é pouco funcional, o mercúrio pode estar contaminado e vai-se partindo não fornecendo uma leitura verosímil. Alguns dos resultados apresentados anteriormente foram obtidos após leitura numa escala de mercúrio em condições não aceitáveis, daí a não concordância dos resultados.

Alguns resultados são concordantes, mas após comparação com valores de CBO_5 da literatura não podem ser aceites, pois a diferença entre resultados é muito elevada.

Assim, este método não é o mais eficaz para determinação do CBO_5 .

➤ SST

A tabela seguinte representa os valores experimentais da quantidade de substâncias não filtráveis total ou sólidos suspensos total (SST) resultantes da análise das amostras da Época Baixa.



Tabela 50: Registo da quantidade de substâncias não filtráveis total para a Época Baixa

Identificação das amostras	Peso do filtro (g)	Peso de filtro + Resíduo (g)	Quantidade de substâncias não filtráveis total (mg/L)	Média
Filtro de terras de diatomáceas da adega velha	38,7831	38,8380	1,098	1,152
	38,7834	38,8438	1,206	
Filtro de terras de diatomáceas da estabilização tartárica	37,4157	37,4251	0,188	0,167
	37,6413	37,6555	0,146	
Filtração tangencial	39,5221	39,5241	0,040	0,027
	39,5232	39,5246	0,013	
Lavagem das cubas com solução de soda cáustica	38,0323	38,1757	2,868	2,986
	44,2011	44,3561	3,104	
Caixa colectora 8/5	38,6829	38,7851	2,044	2,339
	39,2875	39,4186	2,634	
Caixa colectora 9/5	37,7494	37,8378	1,768	1,847
	37,9656	38,0617	1,926	
Caixa colectora 10/5	37,8773	37,9881	2,216	2,284
	38,0411	38,1587	2,352	
Caixa colectora 11/5	37,7670	37,8831	2,322	2,461
	39,6086	39,7380	2,600	
Caixa colectora 14/5	39,5933	39,6087	0,308	0,252
	39,5907	39,6101	0,195	
Caixa colectora 18/5	37,4600	37,5403	1,606	1,716
	37,6818	37,8727	1,826	
Caixa colectora 21/5	39,6231	39,7084	1,706	1,856
	39,6206	39,7205	2,006	
Caixa colectora 4/6	39,6277	39,6481	0,408	0,443
	39,6310	39,6546	0,478	
Caixa colectora da linha de enchimento 5/6	39,4670	39,4862	0,192	0,213
	39,4725	39,4951	0,234	
Caixa colectora da adega velha	37,5072	37,8478	6,812	7,071
	37,5088	37,8745	7,330	



A tabela seguinte representa os valores experimentais da quantidade de substâncias não filtráveis total ou sólidos suspensos total (SST) resultantes da análise das amostras da Época de Campanha.

Tabela 51: Registo da quantidade de substâncias não filtráveis total para a Época de Campanha

Identificação das amostras	Peso do filtro (g)	Peso de filtro + Resíduo (g)	Quantidade de substâncias não filtráveis total (mg/L)	Média
Caixa colectora 25/9	33,5283	33,5513	0,460	0,511
	39,4209	39,4490	0,562	
Caixa colectora 26/9	44,0111	44,0394	0,566	0,586
	27,5760	27,6063	0,606	
Caixa colectora 27/9	38,6632	38,6955	0,546	0,671
	39,6255	39,6603	0,696	
Caixa colectora 28/9	25,2969	25,3181	0,424	0,429
	25,0198	25,0415	0,434	
Caixa colectora 29/9	37,4788	37,5075	0,574	0,507
	37,6671	37,6891	0,440	
Caixa colectora 4/10	25,3085	25,3221	0,272	0,299
	25,0038	25,0201	0,326	
Caixa colectora 8/10	30,1922	30,2168	0,246	0,251
	37,9354	37,9610	0,256	
Caixa colectora 10/10	37,5100	37,6450	1,350	1,356
	38,0552	38,1914	1,362	
Caixa colectora da Adega Velha	38,1421	38,9905	8,484	8,842
	44,1350	45,0550	9,200	
Lavagem das cubas de vinho tinto	41,3678	41,4389	0,711	0,702
	39,1332	39,2025	0,693	
Lavagem dos depósitos de vinho branco	28,9116	29,3327	16,844	16,922
	42,0994	42,5244	17,000	

$$\text{Quantidade de substâncias não filtráveis total (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{Vamostra (mL)}}$$

Em que A - peso do filtro + resíduo e B - peso do filtro.



Referências

Greenberg et al. (1992) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18ª edição.



Anexo F – Resultados das Operações na Caixa Colectora

**ÉPOCA BAIXA**

Tabela 52: Registo de resultados para a recolha de dia 8/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	39,130	30,0	10,07	----
9.00	Incolor	5,985	22,5	8,40	----
9.30	Incolor	0,624	19,5	7,65	----
10.00	Castanho, turvação	24,425	20,5	10,75	----
10.30	Castanho claro	8,644	20,0	12,17	----
11.00	Incolor, turvação	6,966	21,0	7,99	----
11.30	Incolor	3,386	21,0	3,10	----
12.00	Incolor, turvação	7,938	21,5	7,22	Descarga da linha de enchimento
12.30	Incolor	1,330	23,5	7,00	----
13.00	Castanho claro	2,487	22,0	9,60	----
13.30	Castanho claro	3,034	23,0	9,41	----
14.00	Cor de vinho	13,143	20,0	4,69	Descarga da adega velha
14.30	Preto	5,955	24,0	9,13	----
15.00	Incolor	2,847	24,0	9,28	----
15.30	Cor de vinho	5,290	22,0	4,67	Lavagem com água do filtro de terras de diatomáceas da adega velha
16.00	Cinzento	4,461	24,0	7,13	----
16.30	Cinzento- escuro	3,313	23,0	7,47	----
17.00	Cinzento- escuro	6,986	20,0	9,24	----
17.30	Cor de vinho	11,646	20,0	5,33	Lavagem do filtro de terras de diatomáceas da câmara frigorífica
Mistura	Cinzento- escuro	-----	-----	9,10	----

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

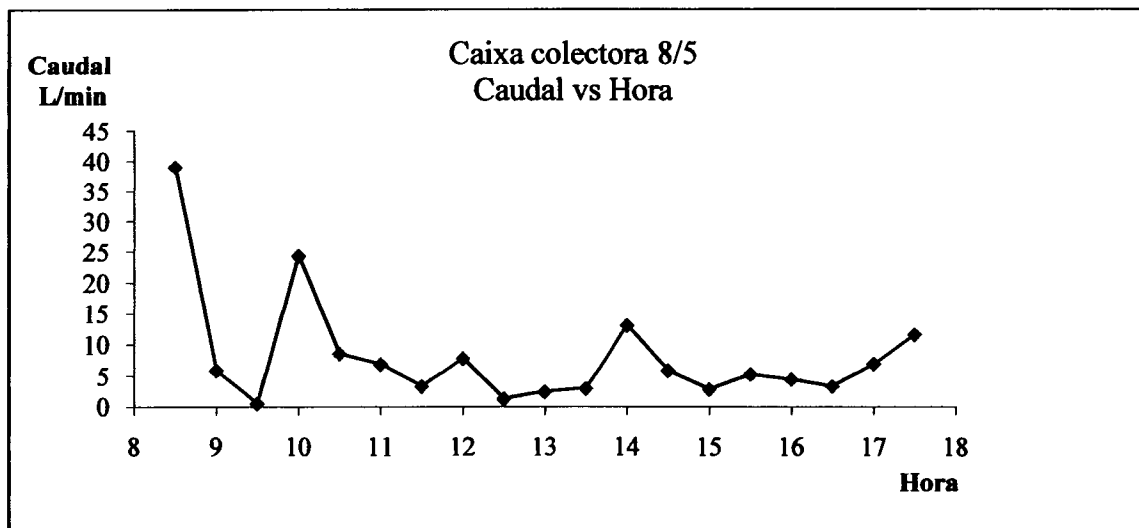


Figura 51: Evolução do Caudal ao longo dia na caixa colectora a 8/5

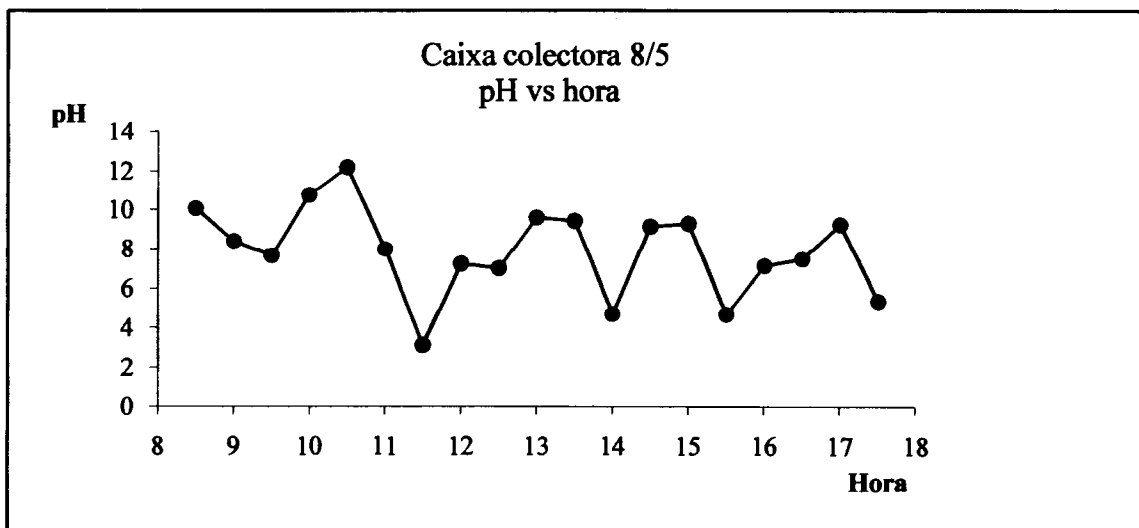


Figura 52: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 8/5

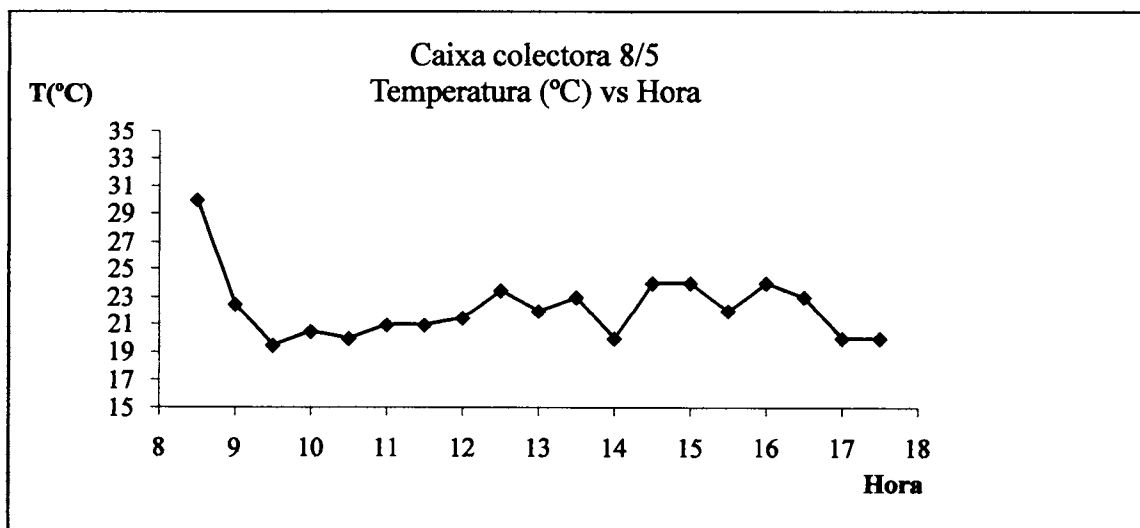


Figura 53: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 8/5



Tabela 53: Registo de resultados para a recolha de dia 9/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	8,538	25,5	9,06	----
9.00	Castanho	18,696	18,5	9,55	Descarga da linha de enchimento e lavagem do filtro de terras da câmara frigorífica da adega velha
9.30	Cor de vinho	15,357	18,5	4,36	Lavagem do filtro de terras da adega velha
10.00	Cinzento claro	4,598	19,5	7,31	----
10.30	Cor de vinho	7,000	19,0	4,68	----
11.00	Incolor	6,276	20,5	7,41	----
11.30	Incolor	2,074	21,0	9,26	----
12.00	Cinzento claro	3,162	21,5	7,84	----
12.30	Cinzento claro	9,221	21,0	9,17	----
13.00	Castanho claro	5,536	23,0	6,94	----
13.30	Castanho claro	11,934	21,5	8,15	----
14.00	Cor de vinho (vinho)	14,494	22,0	3,68	Descarga de vinho
14.30	Castanho-escuro	13,820	23,5	12,42	----
15.00	Cor de vinho	44,516	20,0	4,11	----
15.30	Incolor	16,981	21,5	7,21	Descarga da linha de enchimento
16.00	Incolor	39,130	23,0	11,49	Descarga da linha de enchimento
16.30	Incolor	9,474	22,0	8,94	----
17.00	Cinzento claro	6,119	21,0	7,78	----
17.30	Cor de vinho	21,600	19,0	4,42	Lavagem do filtro de terras da câmara de estabilização tartárica
Mistura	Preto	-----	-----	8,99	----

Nota: Lavagem do filtro de terras da câmara frigorífica. Normalmente não é lavado durante

15 dias. As lavagens acontecem durante 3 dias.

Cor: não visível na diluição 1:20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

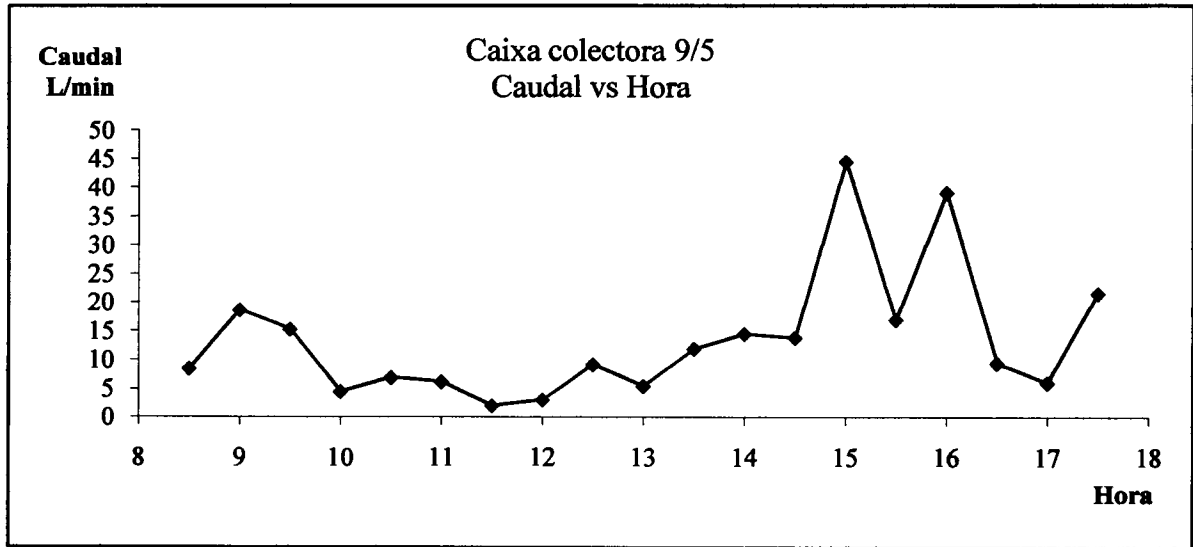


Figura 54: Evolução do Caudal ao longo dia na caixa colectora a 9/5

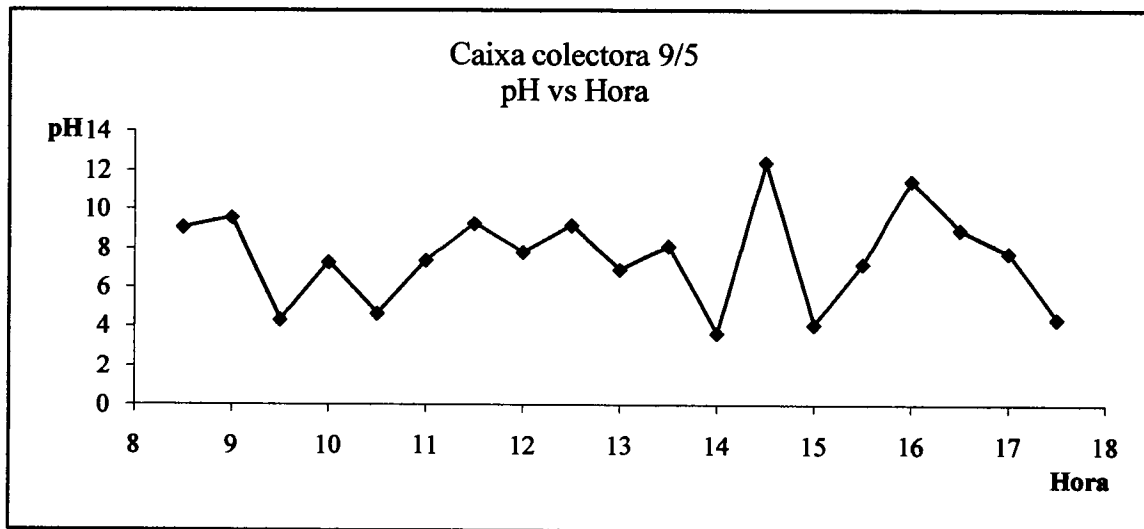


Figura 55: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 9/5

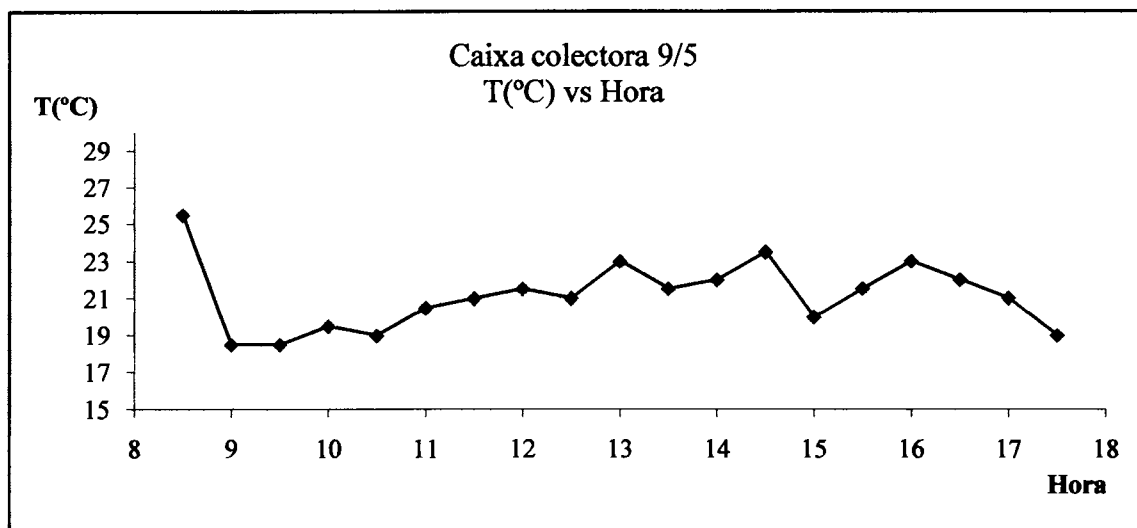


Figura 56: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 9/5



Tabela 54: Registo de resultados para a recolha de dia 10/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	3,805	21,5	8,48	----
9.00	Castanho-escuro	10,604	18,0	7,75	----
9.30	Incolor	7,370	20,5	7,83	----
10.00	Incolor	7,677	22,5	6,14	Enxaguamento dos filtros de terras de diatomáceas da adega velha
10.30	Cor de vinho	13,187	32,5	4,63	Lavagem do filtro de terras e descarga da linha de enchimento
11.00	Castanho claro, turvação	21,600	22,0	8,29	----
11.30	Castanho claro, turvação	9,609	23,0	7,41	----
12.00	Castanho claro, turvação	10,864	22,0	7,47	----
12.30	Incolor	7,006	22,0	9,95	----
13.00	Incolor	10,101	22,0	7,46	----
13.30	Incolor	11,623	22,5	7,53	----
14.00	Incolor, turvação	11,823	21,5	3,55	----
14.30	Incolor, turvação	12,414	23,0	7,14	----
15.00	Cor de vinho	32,727	22,0	4,64	Lavagem do filtro de terras da adega velha
15.30	Castanho claro	19,714	23,5	7,22	----
16.00	Incolor	23,361	22,5	7,75	----
16.30	Incolor	16,000	23,0	7,73	----
17.00	Cinzento claro	15,094	21,5	7,16	----
17.30	Cor de vinho	22,080	18,0	3,90	Lavagem do filtro de terras da câmara de estabilização tartárica
Mistura	Cor de vinho	-----	-----	6,44	----

Durante todo o dia decorreu a higienização das cubas de inox da adega velha

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

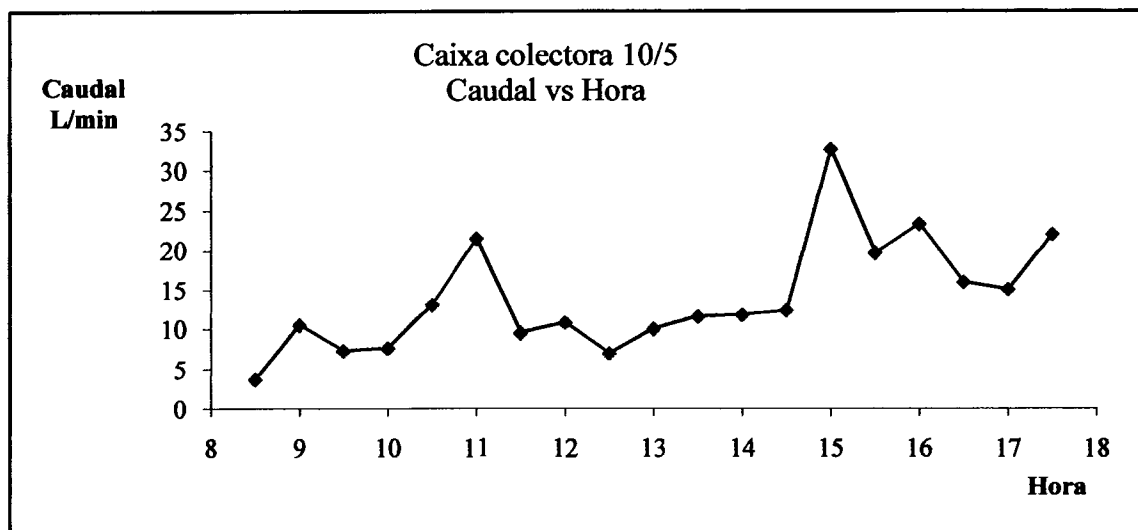


Figura 57: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 10/5

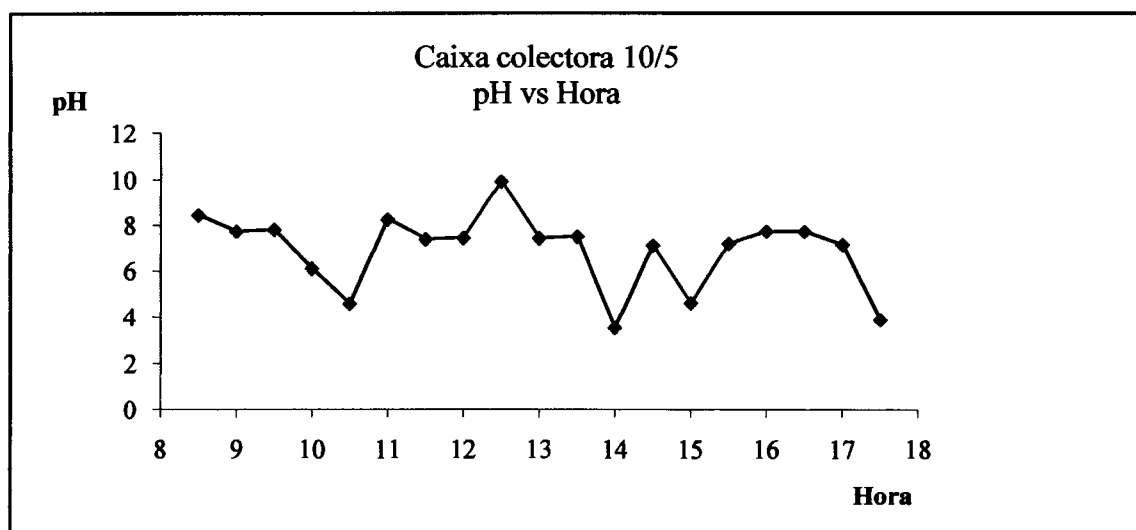


Figura 58: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 10/5

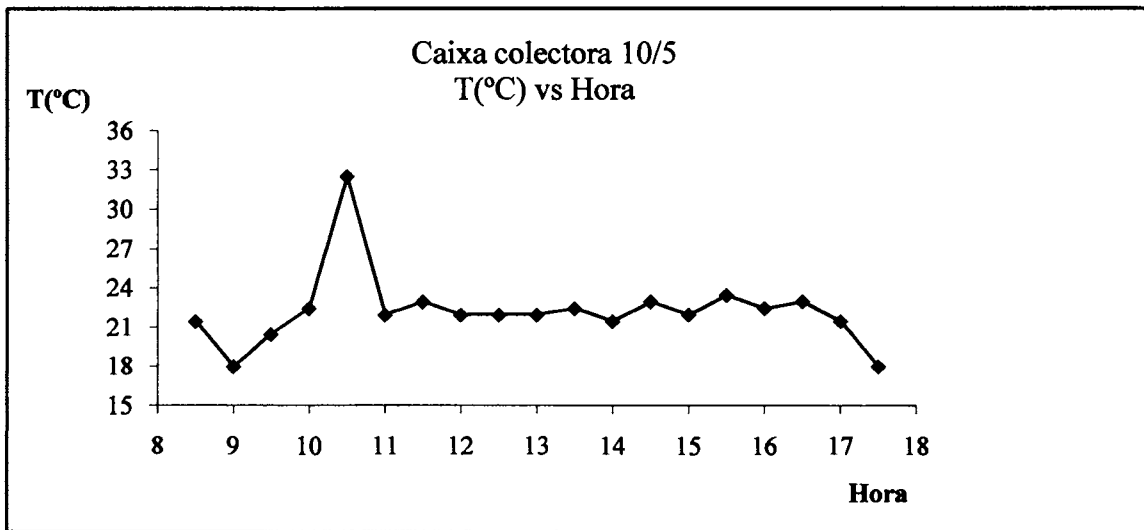


Figura 59: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 10/5



Tabela 55: Registo de resultados para a recolha de dia 11/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	20,597	27,0	8,89	----
9.00	Cor de vinho	10,144	20,5	4,33	Lavagem filtro de terras da adega velha
9.30	Incolor, turvação	16,863	19,5	6,57	Lavagem do depósito do filtro de terras
10.00	Cor-de-rosa claro	51,600	21,5	3,95	Lavagem do depósito do filtro de terras e lavagem dos pavimentos
10.30	Incolor, turvação	72,000	21,0	7,15	Lavagem do depósito do filtro de terras e lavagem dos pavimentos
11.00	Incolor, turvação	108,000	20,0	6,92	Lavagem do depósito do filtro de terras e lavagem dos pavimentos
11.30	Castanho claro, turvação	87,097	18,5	10,12	Descarga da linha de enchimento
12.00	Cor de vinho	105,000	20,0	3,78	----
12.30	Incolor, turvação	4,665	21,5	6,64	----
13.00	Incolor	4,003	20,0	7,42	----
13.30	Castanho-escuro	5,371	20,0	11,23	----
14.00	Castanho	9,459	21,5	11,50	----
14.30	Castanho	6,052	21,0	11,77	----
15.00	Castanho	54,340	20,0	12,42	Lavagem do filtro de terras da câmara frigorífica com solução de soda
15.30	Cor de vinho	12,447	21,0	4,28	----
16.00	Cor de vinho	11,551	21,0	4,08	----
16.30	Cor de vinho	23,697	24,5	3,96	----
17.00	Cor de vinho	18,904	21,5	4,31	----
17.30	Cinzento	22,832	22,0	10,04	Lavagem do filtro de terras da câmara de estabilização tartárica
Mistura	Cor de vinho	-----	-----	5,75	----

Durante todo o dia decorreu a higienização das cubas de inox da adega velha.

Cor: visível na diluição 1.20 (rosa claro)

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

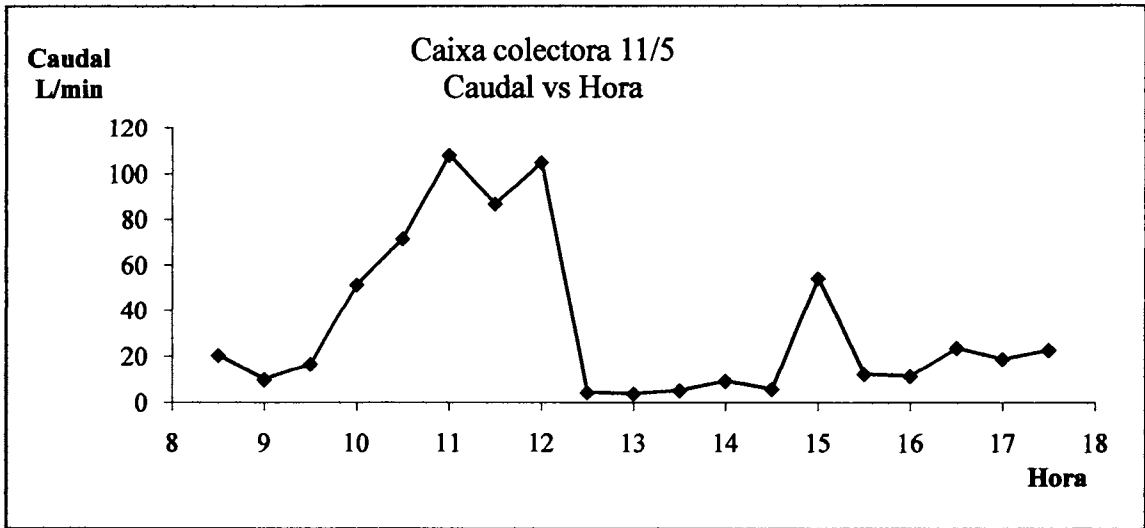


Figura 60: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 11/5

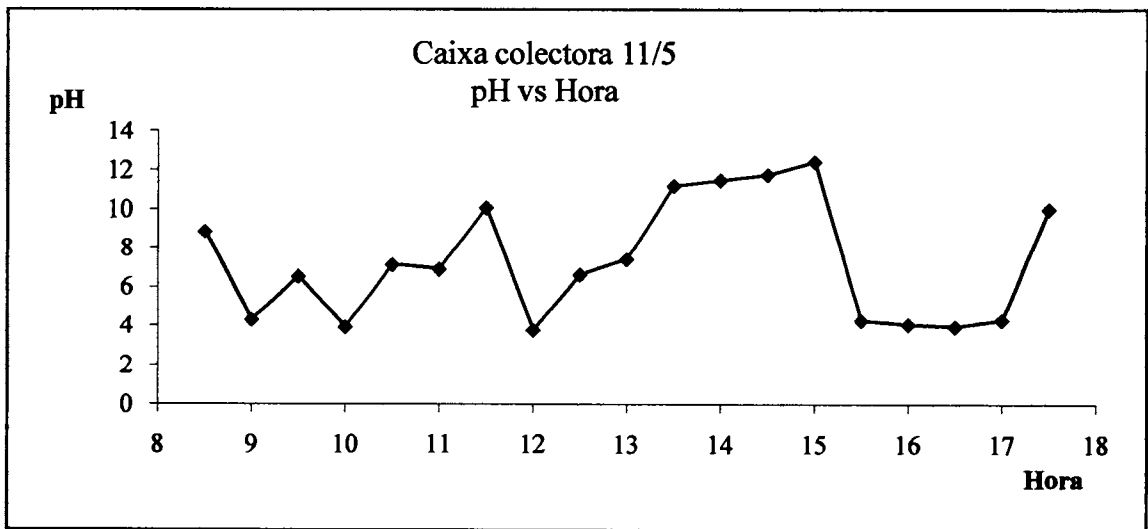


Figura 61: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 11/5

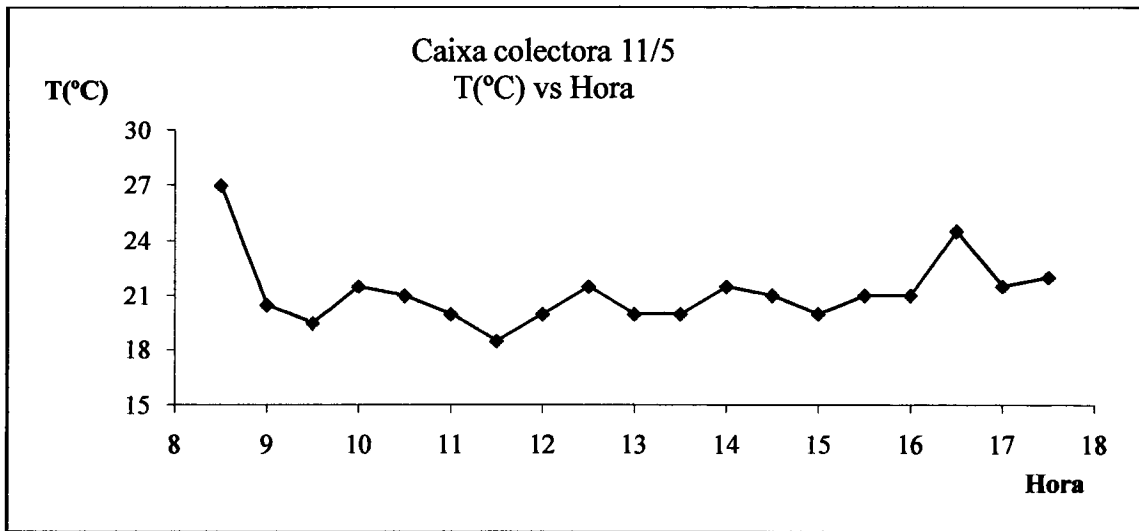


Figura 62: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 11/5



Tabela 56: Registo de resultados para a recolha de dia 14/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	7,394	20,0	7,76	----
9.00	Incolor, turvação	14,229	17,0	11,51	Lavagem dos equipamentos da adega velha antes do inicio das operações
9.30	Amarelo- torrado	7,184	17,5	11,94	----
10.00	Amarelo- torrado	15,200	20,0	10,02	----
10.30	Castanho claro	8,300	21,0	9,72	----
11.00	Castanho claro	32,800	21,5	10,68	Descarga da linha de enchimento
11.30	Castanho- escuro	8,830	27,5	12,07	Descarga da linha de enchimento
12.00	Castanho- escuro	7,895	28,0	10,95	----
12.30	Cor-de-rosa claro	68,372	25,5	5,31	----
13.00	Castanho- escuro	4,473	22,5	10,31	----
13.30	Castanho- escuro	3,959	22,0	10,34	----
14.00	Castanho- escuro	5,415	21,0	10,39	----
14.30	Castanho- escuro	7,451	23,0	12,17	----
15.00	Castanho- escuro	12,513	28,0	11,00	----
15.30	Castanho- escuro	11,068	32,0	9,94	----
16.00	Castanho claro	10,868	23,0	9,55	----
16.30	Castanho	13,514	27,0	10,13	----
17.00	Castanho	6,341	21,5	9,94	----
Mistura	Castanho- escuro	-----	-----	11,08	----

Durante todo o dia decorreu a lavagem das barricas da cave da adega velha e continuação da higienização das cubas da Adega Velha.

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

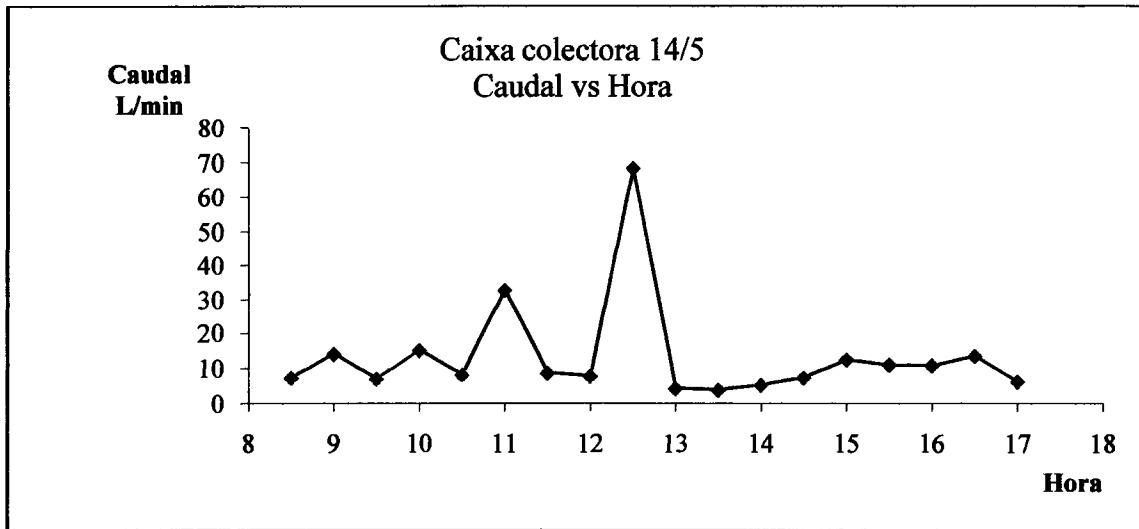


Figura 63: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 14/5

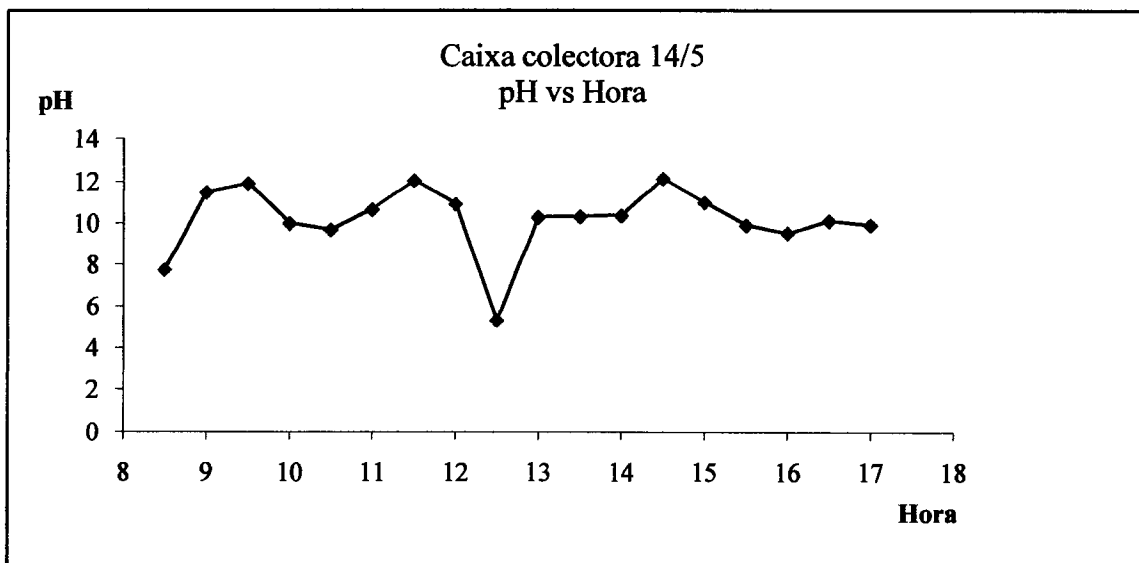


Figura 64: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 14/5

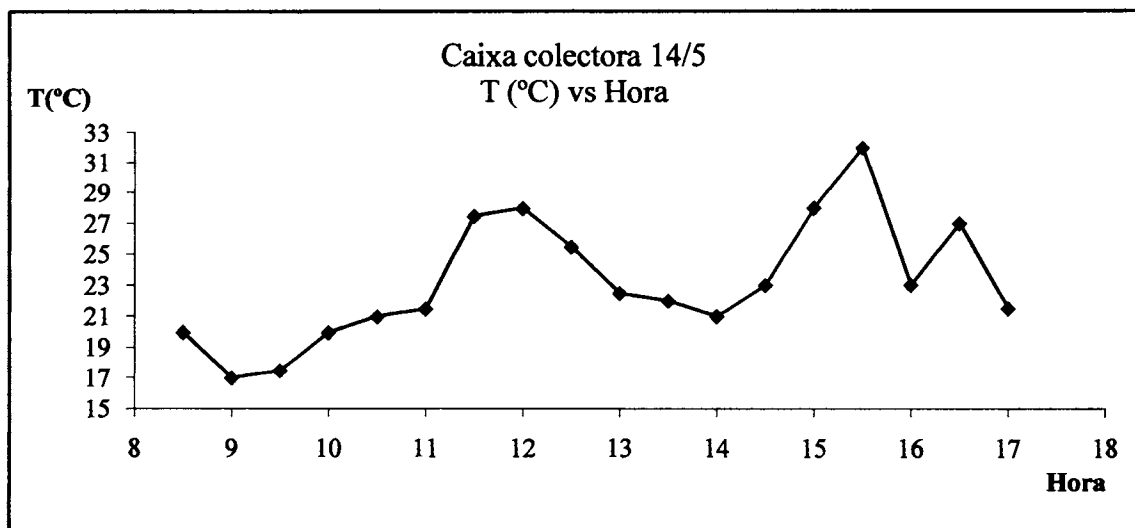


Figura 65: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 14/5



Tabela 57: Registo de resultados para a recolha de dia 18/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Cor-de-rosa claro	7,263	23,0	4,28	----
9.00	Cor-de-rosa claro	6,775	21,5	4,89	----
9.30	Incolor, turvação	8,499	22,5	7,60	----
10.00	Incolor, turvação	19,487	22,5	7,22	----
10.30	Cinzento claro	9,497	21,5	6,76	
11.00	Cor de vinho	21,180	21,0	4,22	Lavagem filtro de terras da adega velha
11.30	Incolor, turvação	25,473	22,5	6,48	----
12.00	Incolor	14,717	25,0	4,59	Descarga linha de enchimento
12.30	Amarelo claro	8,621	23,5	10,62	----
13.00	Cor de vinho	9,414	23,0	3,90	----
13.30	Cinzento	7,500	23,0	7,80	----
14.00	Castanho	11,450	25,0	11,69	----
14.30	Cor de vinho	5,526	22,5	3,86	----
15.00	Incolor	8,902	25,0	4,63	----
15.30	Cor de vinho	21,864	22,0	4,18	Lavagem filtro de terras da adega velha
16.00	Amarelo claro	11,040	24,0	12,27	Descarga da linha de enchimento
16.30	Cinzento	8,916	23,5	9,42	
17.00	Cor-de-rosa claro	18,800	23,0	6,88	Descarga da linha de enchimento
17.30	Amarelo claro	17,551	32,0	11,40	Descarga da linha de enchimento
Mistura	Castanho	-----	-----	8,96	----

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

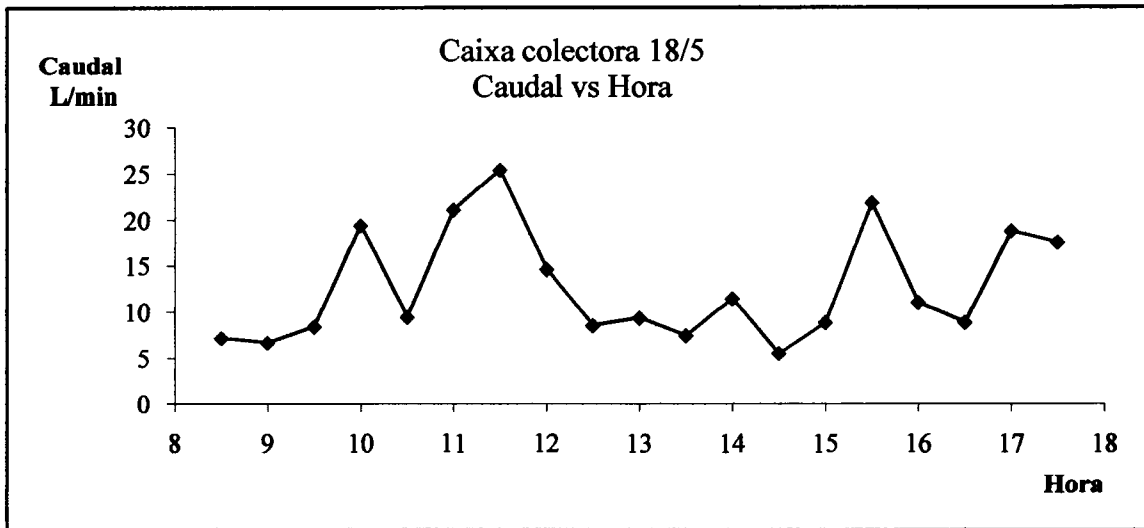


Figura 66: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 18/5

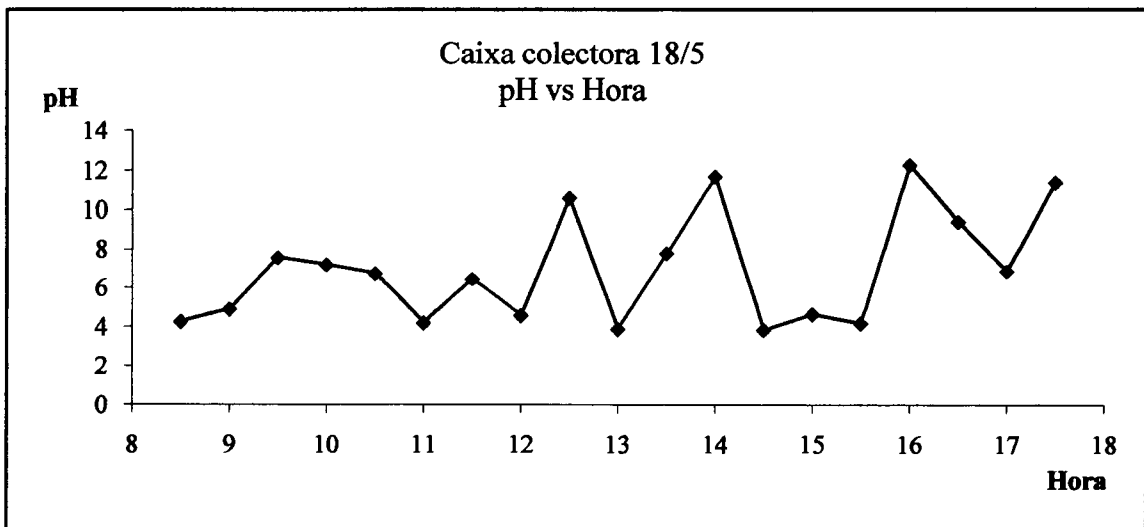


Figura 67: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 18/5

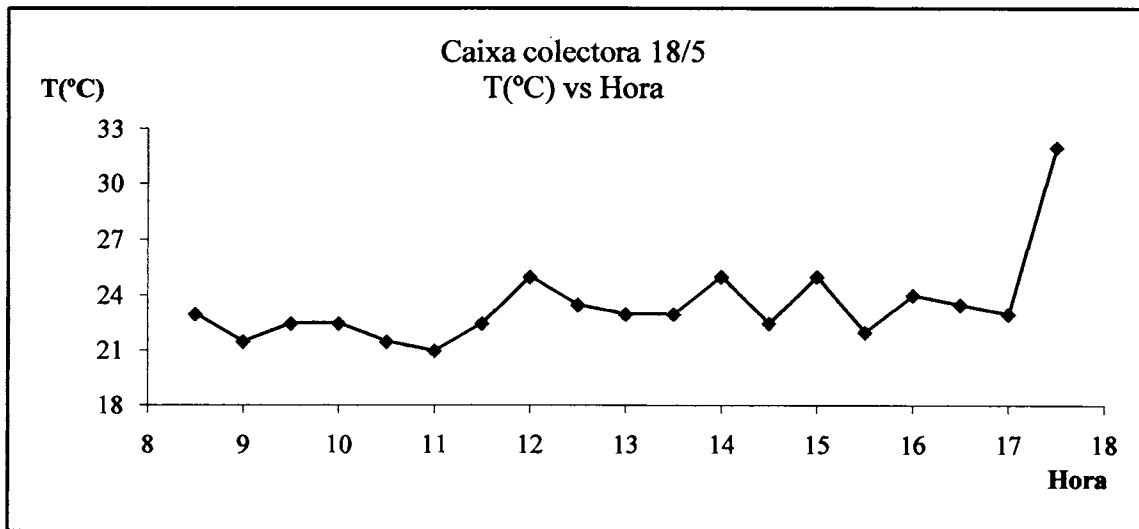


Figura 68: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 18/5



Tabela 58: Registo de resultados para a recolha de dia 21/Maio/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	5,791	24,0	8,04	----
9.00	Cor-de-rosa claro	18,243	19,0	6,60	Enxaguamento dos equipamentos antes do inicio das operações
9.30	Incolor, turvação	7,112	20,0	7,66	----
10.00	Incolor	6,560	20,5	7,75	----
10.30	Cor-de-rosa claro	5,894	29,5	3,93	----
11.00	Amarelo	12,746	25,5	3,87	Lavagem do filtro de terras da adega velha Lavagem com água de um depósito de vinho tinto
11.30	Amarelo	10,137	32,0	5,10	----
12.00	Cor-de-rosa	24,220	25,5	4,13	----
12.30	Amarelo	14,902	28,5	3,73	----
13.00	Incolor	3,685	22,5	7,17	----
13.30	Incolor	2,705	22,5	7,24	----
14.00	Cor-de-rosa claro	17,954	24,0	2,32	Lavagem dos depósitos da adega velha
14.30	Incolor, turvação	9,863	23,0	7,57	----
15.00	Incolor	14,074	22,5	6,39	----
15.30	Castanho claro	25,794	21,0	6,93	Lavagem dos equipamentos com água
16.00	Incolor	8,442	21,5	6,93	Lavagem dos equipamentos com água
16.30	Cinzento	8,300	22,0	7,20	----
17.00	Cor-de-rosa claro	15,918	22,5	4,41	Lavagem do filtro de terras da adega velha
17.30	Preto	56,606	22,0	11,92	Lavagem do filtro de terras da câmara de estabilização tartárica + descarga da linha
Mistura	Cor de vinho	-----	-----	4,05	----

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

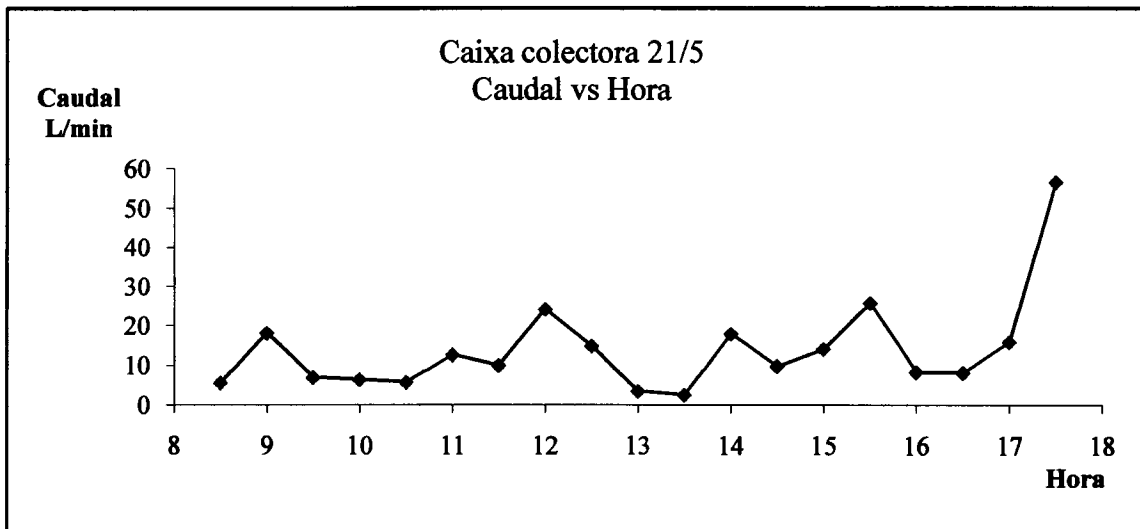


Figura 69: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 21/5

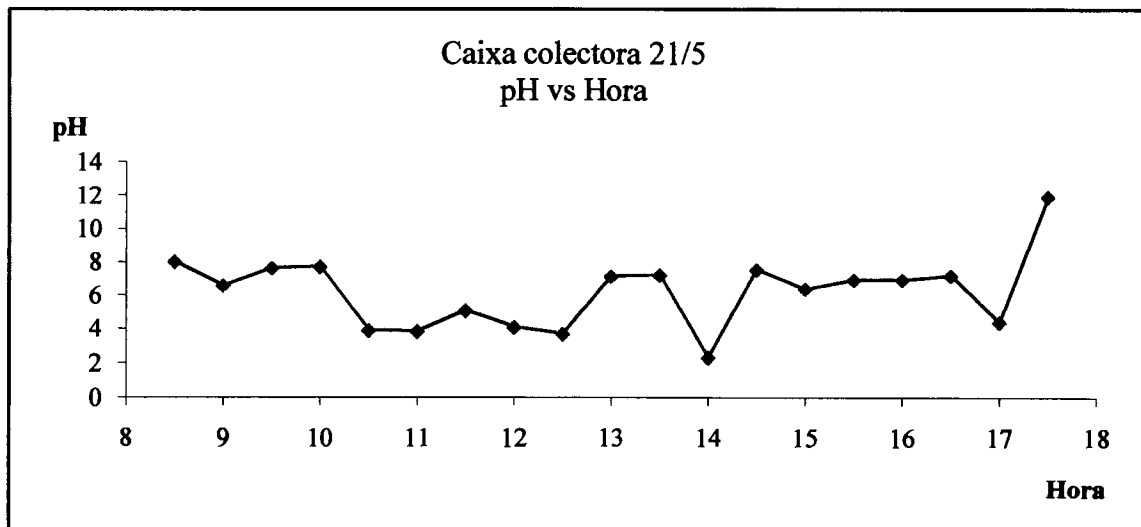


Figura 70: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 21/5

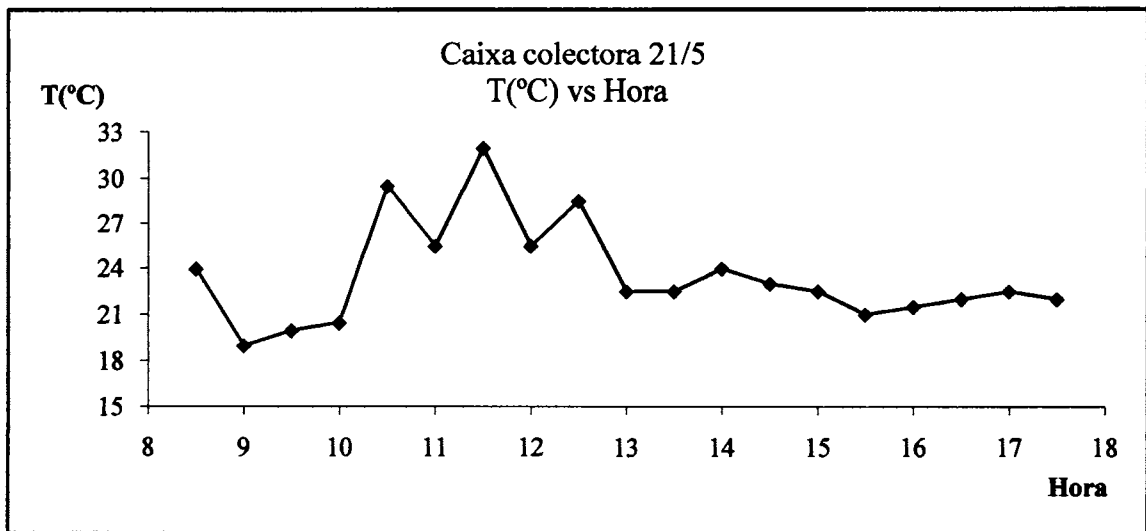


Figura 71: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 21/5



Tabela 59: Registo de resultados para a recolha de dia 4/Junho/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	5,265	23,0	7,55	Inicio das operações
9.00	Cinzento claro	60,000	20,5	7,20	Enxaguamento dos equipamentos
9.30	Incolor	44,211	24,0	7,88	Enxaguamento dos equipamentos
10.00	Incolor	8,511	23,0	7,83	
10.30	Incolor	7,015	23,0	10,90	Descarga da linha de enchimento
11.00	Incolor	8,571	22,0	8,46	-----
11.30	Cor-de-rosa claro	47,368	22,5	2,88	Descarga da adega velha
12.00	Incolor	8,077	23,0	7,00	
12.30	Cinzento claro	60,000	25,5	12,13	Descarga da linha de enchimento
13.00	Incolor	5,880	25,0	9,32	-----
13.30	Incolor	2,985	23,0	7,42	-----
14.00	Cor de vinho	14,902	21,0	3,44	-----
14.30	Cor de vinho	13,942	23,0	3,84	-----
15.00	Cinzento claro	8,548	24,0	6,88	-----
15.30	Incolor	11,351	26,5	3,48	-----
16.00	Cinzento claro	15,092	24,0	4,57	Descarga da linha de enchimento
16.30	Incolor	14,815	24,0	5,07	Descarga da linha de enchimento
17.00	Castanho claro	23,438	28,5	11,98	Descarga da linha de enchimento
17.30	Cinzento-escuro	22,059	23,0	11,44	-----
Mistura	Cinzento	-----	-----	9,70	-----

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

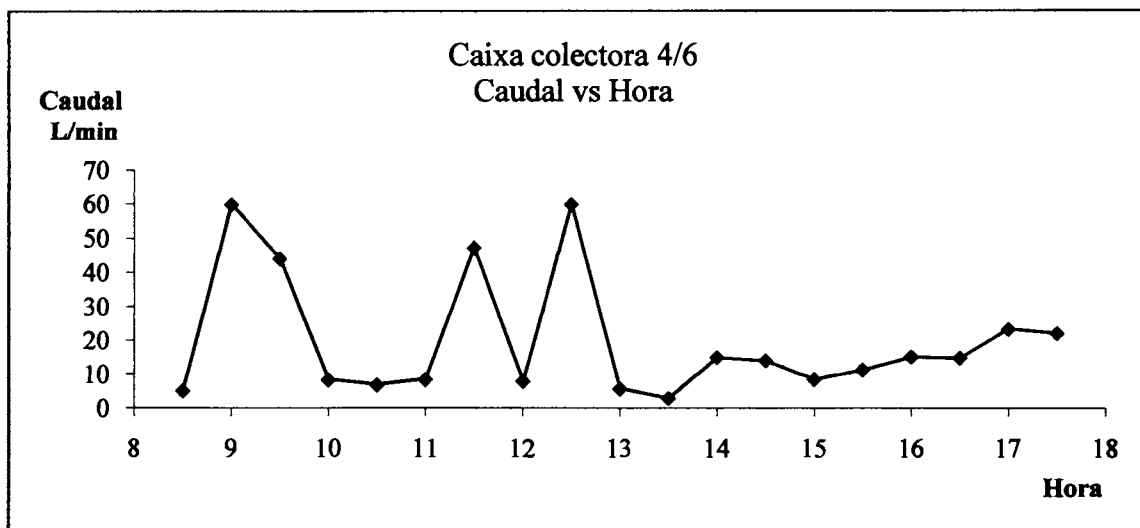


Figura 72: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 4/6

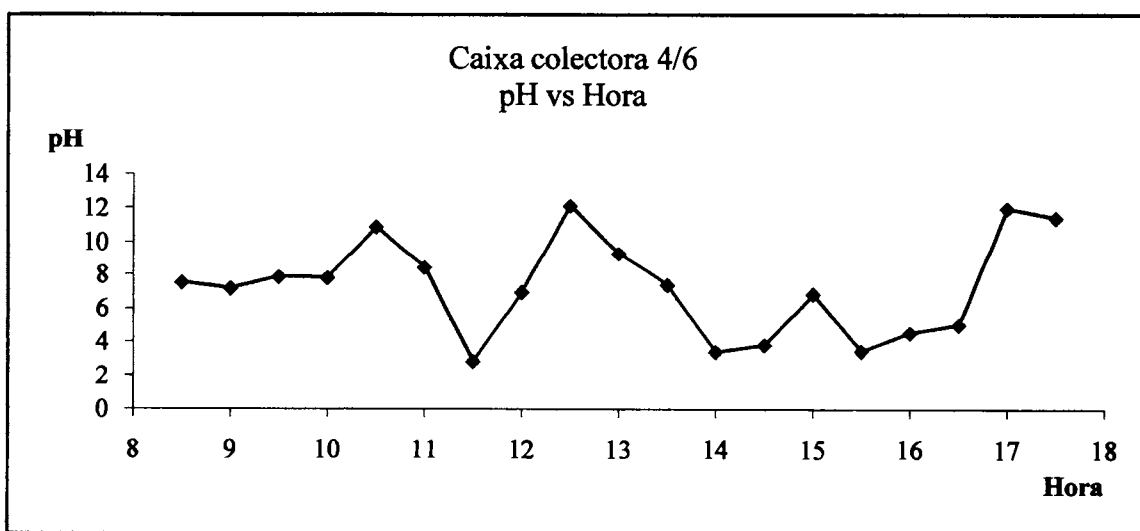


Figura 73: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 4/6

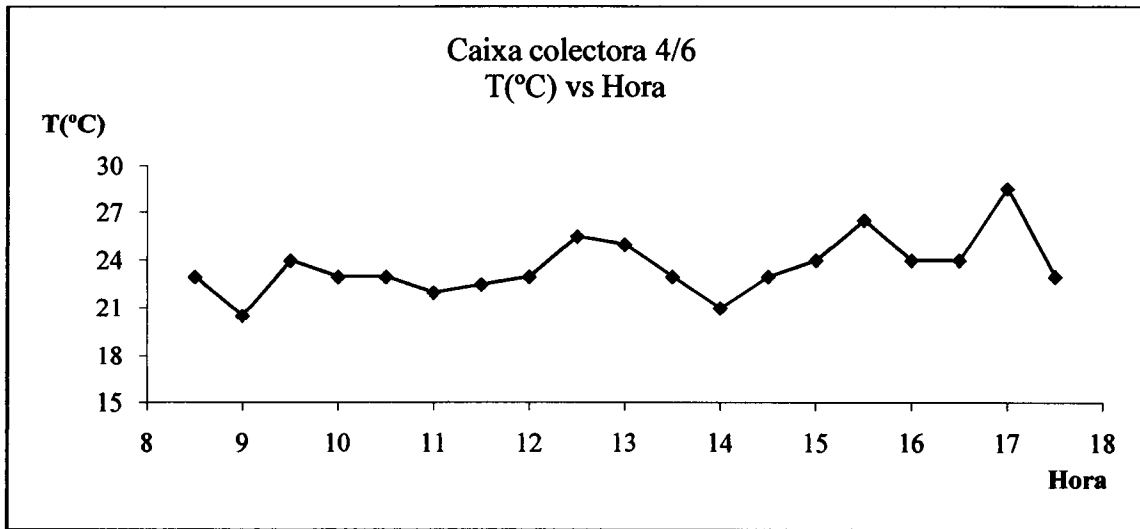


Figura 74: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 4/6



ÉPOCA DE CAMPANHA

Durante a época de campanha é impossível determinar com precisão a actividade que gera efluente. Estão a laborar as duas adegas, velha e nova. Em ambas há recepção de uva e processamento da mesma. Ao longo de todo o período de laboração há lavagem dos reboques que transportam a uva.

Os filtros de terras não estão a funcionar durante a maior parte da época de vindima.

Tabela 60: Registo de resultados para a recolha de dia 25/ Setembro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
13.30	Cor de vinho	14,27	27,5	4,72	----
14.30	Cinzento	11,81	26,5	6,31	----
15.30	Cinzento	29,62	29,0	5,98	----
16.30	Cinzento	26,45	27,5	5,61	----
17.30	Cor de vinho	36,00	26,0	4,02	----
18.30	Cor-de-rosa claro	10,54	30,0	12,00	----
19.30	Cor-de-rosa claro	51,70	25,0	5,13	Lavagem dos tegões e da balança
Mistura	Castanho	----	----	6,55	----

Observações: Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 19.00

Efluente com muitos sólidos em suspensão.

A laboração da linha de enchimento prolongou-se até as 18.30.

A destilaria está a laborar durante todo o dia

Cor: não visível na diluição 1.20 (muitos sólidos suspensos)

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

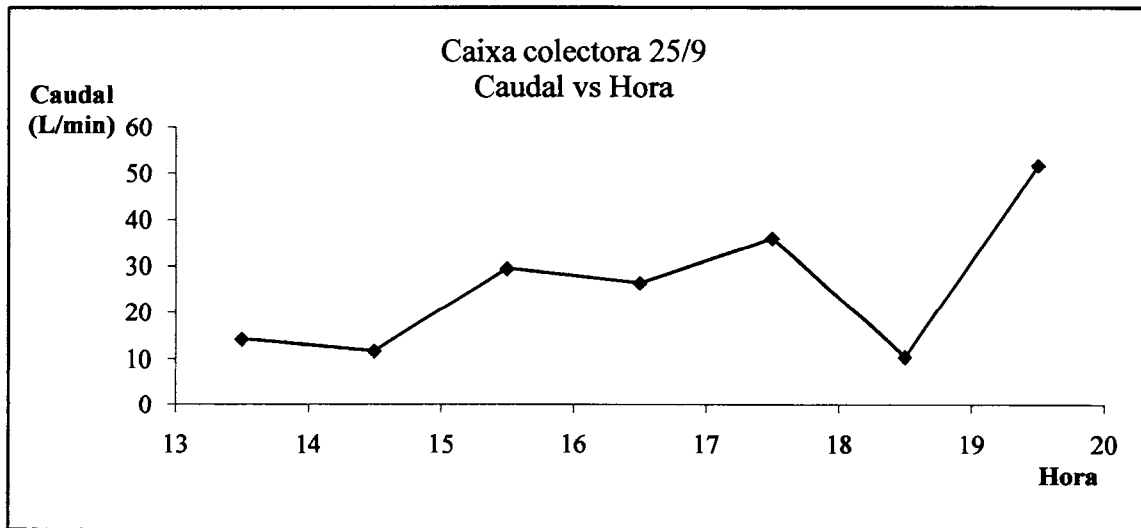


Figura 75: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 25/9

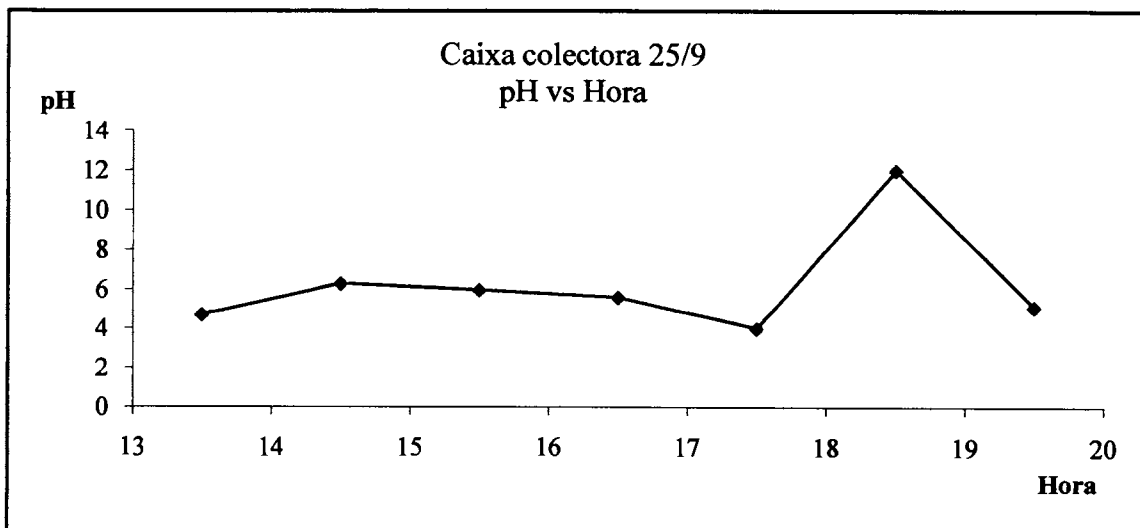


Figura 76: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 25/9

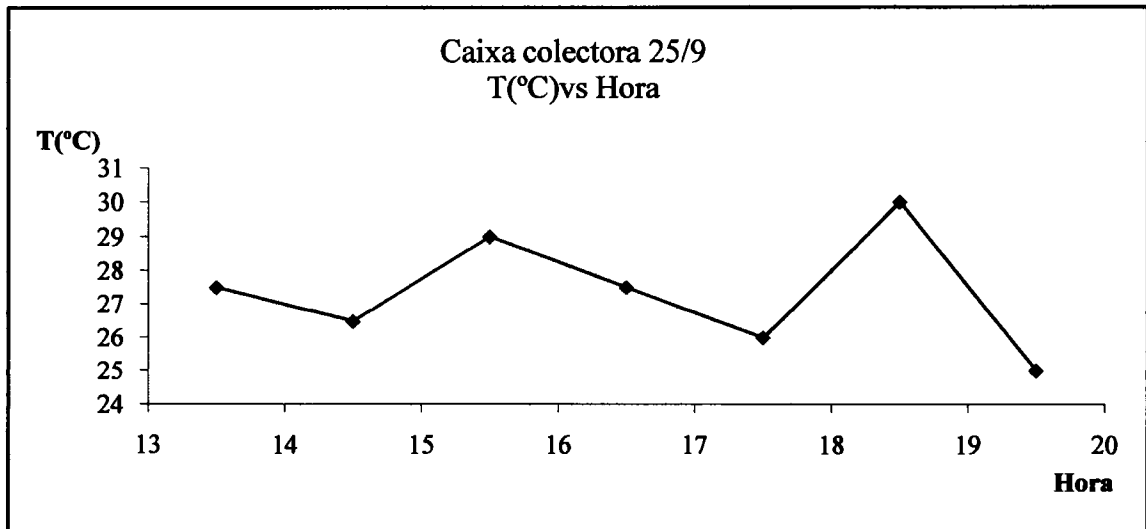


Figura 77: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 25/9



Tabela 61: Registo de resultados para a recolha de dia 26/ Setembro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Cinzento claro	93,10	24,5	6,17	-----
9.30	Cinzento claro	20,17	28,0	6,83	-----
10.30	Cor-de-rosa claro	22,08	25,0	5,25	-----
11.30	Cinzento	17,27	26,0	6,25	-----
12.30	Cor de vinho	25,80	30,0	4,25	-----
13.30	Cor de vinho	7,57	27,0	4,17	-----
14.30	Cor-de-rosa claro	25,81	25,5	5,78	-----
15.30	Cinzento	22,18	27,5	5,76	-----
16.30	Cor-de-rosa claro	32,14	27,5	5,39	-----
17.30	Cinzento claro	22,13	24,5	5,14	-----
18.30	Castanho	43,64	30,5	5,46	-----
19.30	Verde-escuro	32,80	25,5	9,80	-----
Mistura	Cor-de-rosa claro	-----	-----	4,65	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 19.00

A destilaria está a laborar durante todo o dia

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

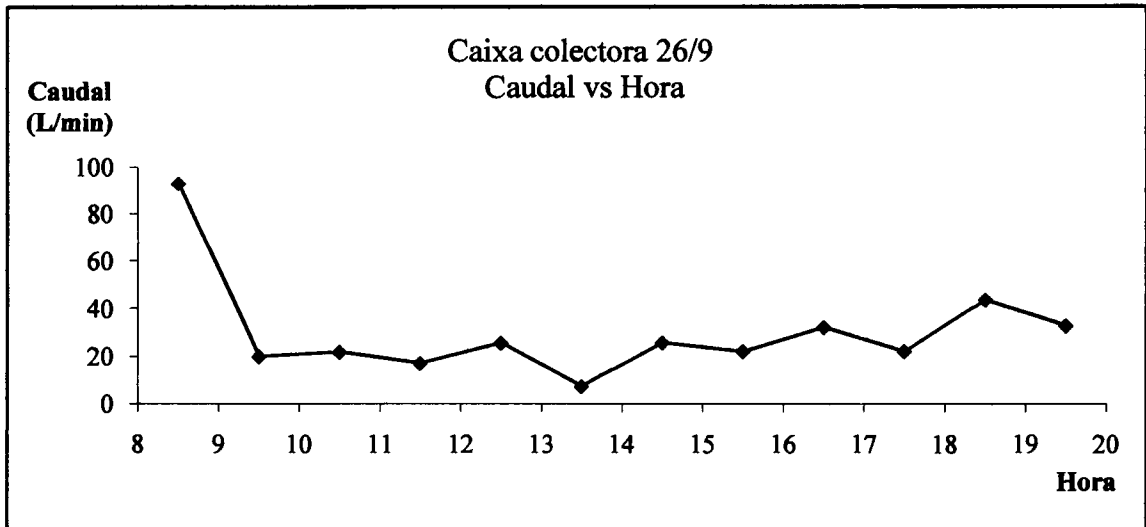


Figura 78: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 26/9

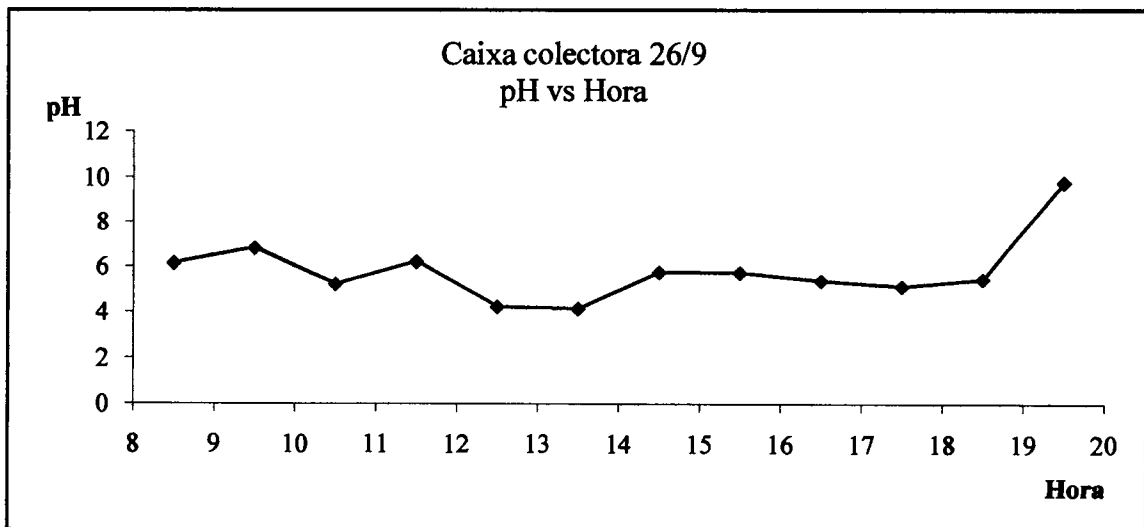


Figura 79: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 26/9

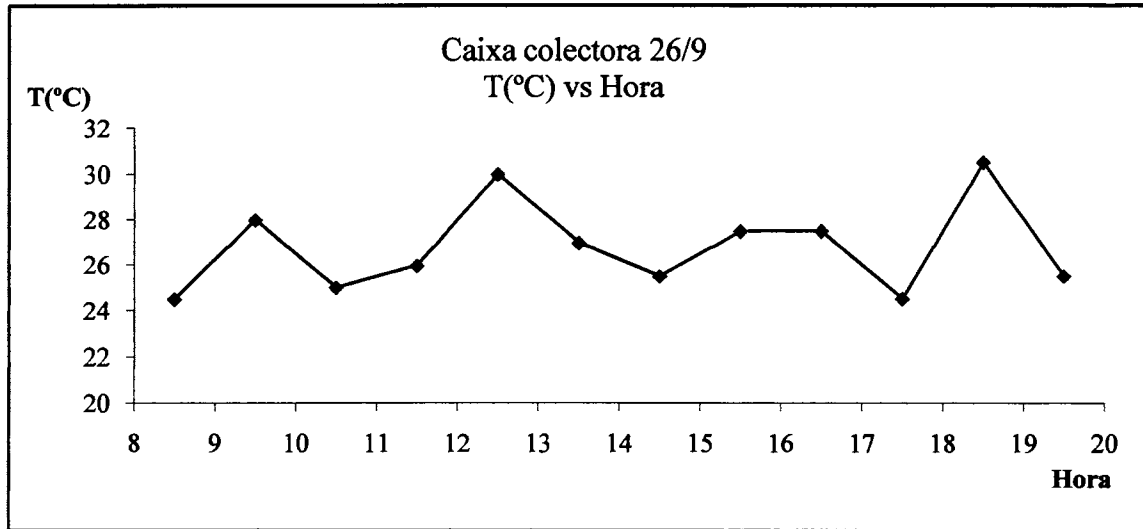


Figura 80: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 26/9



Tabela 62: Registo de resultados para a recolha de dia 27/ Setembro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Cor-de-rosa	18,60	22,5	6,17	-----
9.30	Cor-de-rosa	16,33	24,0	6,83	-----
10.30	Cor-de-rosa	20,69	28,0	5,25	-----
11.30	Cor-de-rosa	11,76	26,5	6,25	-----
12.30	Castanho	14,91	23,5	4,25	-----
13.30	Castanho	3,42	25,0	4,17	-----
14.30	Castanho	28,72	26,0	5,78	-----
15.30	Cor de vinho	27,00	28,0	5,76	-----
16.30	Cor-de-rosa	21,77	24,0	5,39	-----
17.30	Cor-de-rosa	24,22	24,0	5,14	-----
18.30	Cor-de-rosa	60,00	35,0	5,46	-----
Mistura	Cor de vinho	-----	-----	4,65	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 19.00

A destilaria está a laborar durante todo o dia

O efluente apresentou-se com muitos sólidos suspensos (grainhas e uvas)

Cor: não visível na diluição 1.20 (turvação)

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

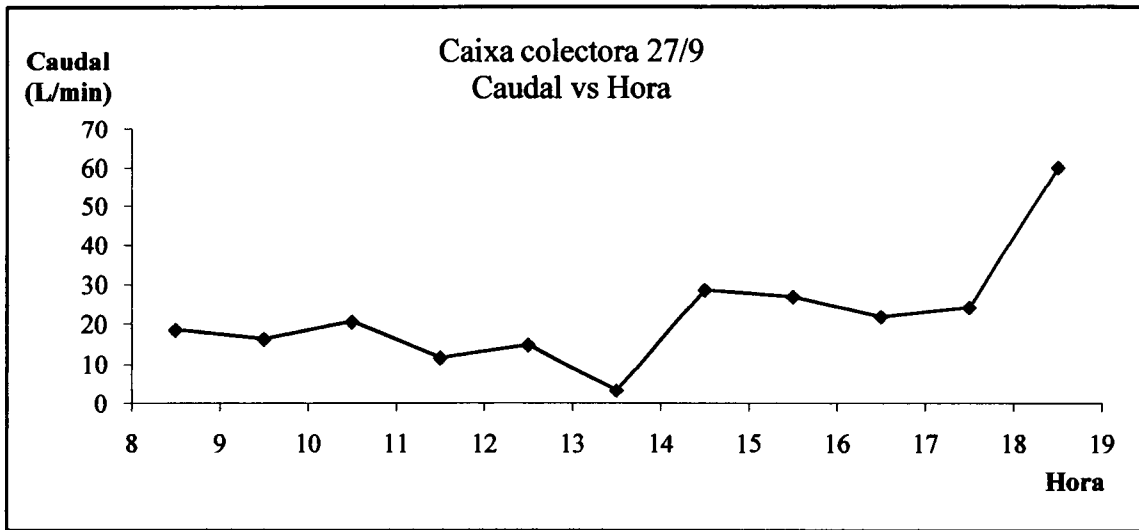


Figura 81: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 27/9

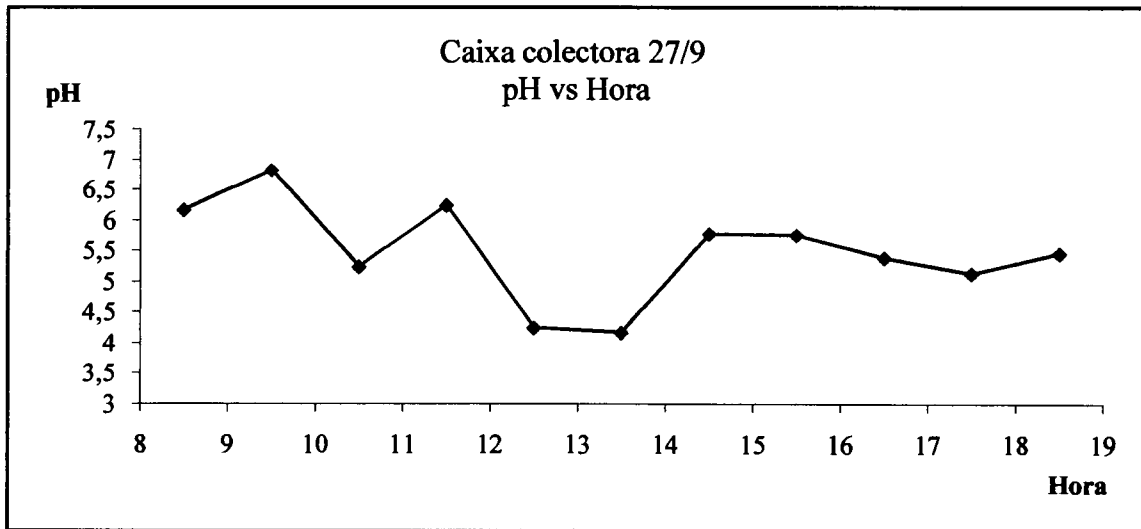


Figura 82: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 27/9

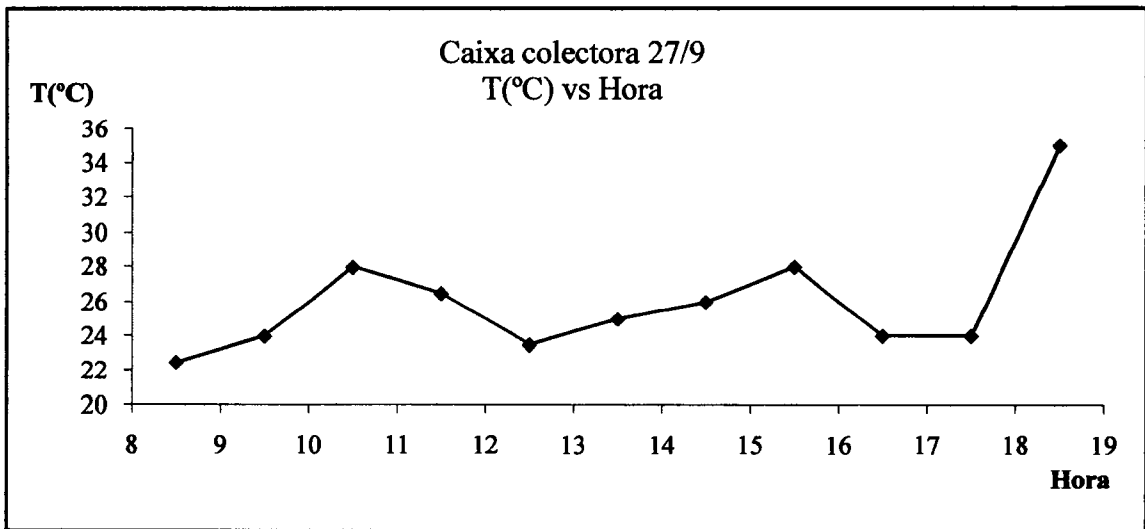


Figura 83: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 27/9



Tabela 63: Registo de resultados para a recolha de dia 28/ Setembro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	16,49	23,0	6,73	-----
9.30	Castanho	11,81	21,0	4,43	-----
10.30	Cinzento	18,14	26,0	6,06	-----
11.30	Cinzento	17,17	25,0	6,00	-----
12.30	Cor de vinho	14,91	21,0	4,23	-----
13.30	Não há formação significativa de efluente				
14.30	Cinzento	29,67	25,0	6,19	-----
15.30	Cor-de-rosa	24,81	26,0	6,13	-----
16.30	Castanho	54,34	26,5	11,25	-----
17.30	Cor-de-rosa	41,81	25,0	5,34	-----
18.30	Verde	24,55	26,0	11,90	-----
Mistura	Castanho claro	-----	-----	6,05	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 18.00

Laboraço da linha de enchimento até as 16.30.

A destilaria está a laborar durante todo o dia

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

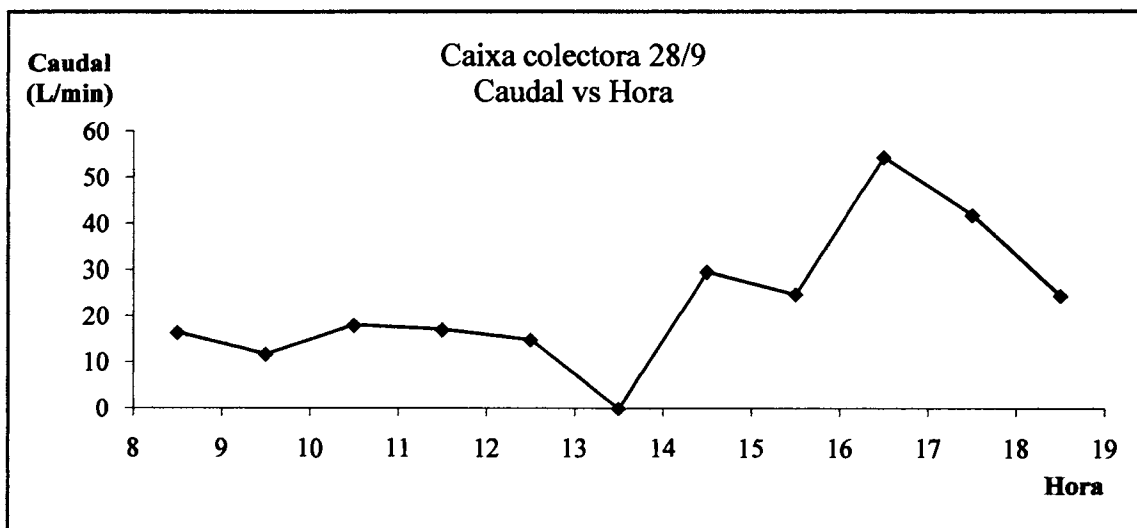


Figura 84: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 28/9

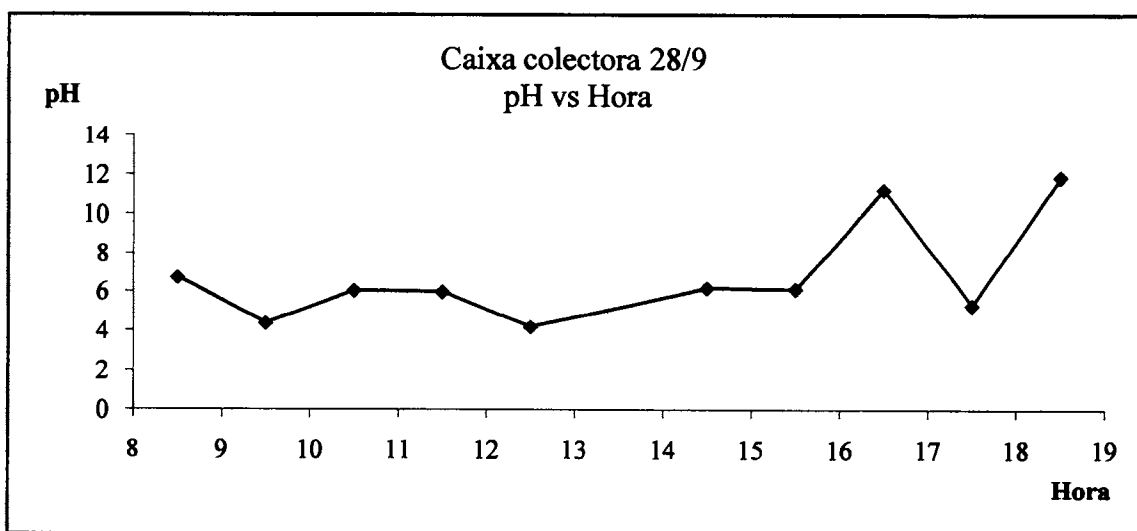


Figura 85: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 28/9

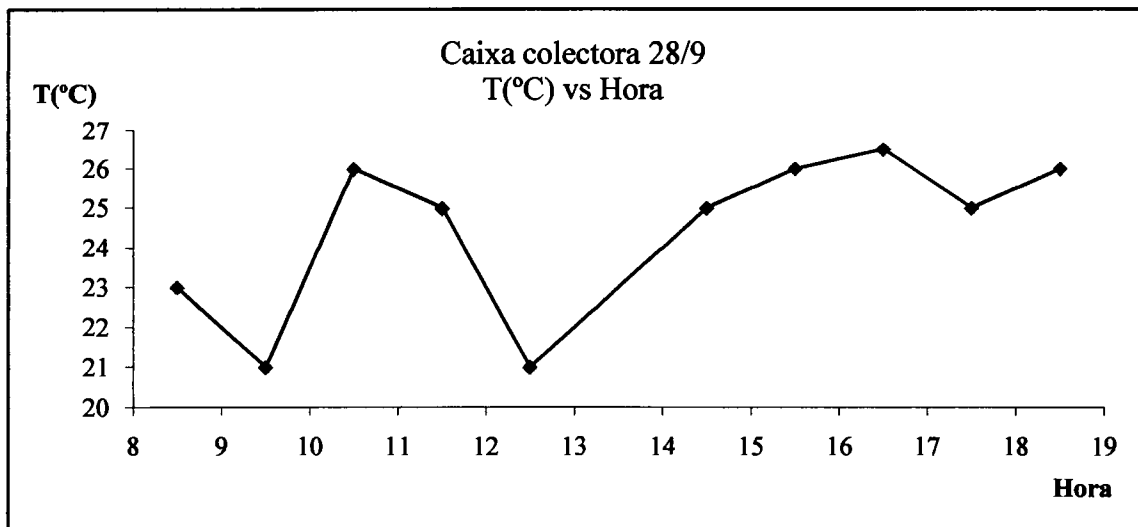


Figura 86: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 28/9



Tabela 64: Registo de resultados para a recolha de dia 29/ Setembro/2007

Dia representativo da laboração das duas adegas: nova e velha

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Cinzento	27,10	22,0	6,25	-----
9.30	Cinzento	13,06	24,0	5,18	-----
10.30	Cor-de-rosa	27,10	22,0	5,25	-----
11.30	Cinzento (com engaços e uva)	14,82	22,0	5,38	-----
12.30	Cinzento	21,72	22,0	5,97	-----
13.30	Não há formação significativa de efluente				
14.30	Cor-de-rosa (com grainhas e uva)	13,58	23,0	4,91	-----
15.30	Cor-de-rosa (com engaços e uva)	17,08	23,0	4,75	-----
16.30	Cor-de-rosa (com grainhas e uva)	64,19	22,0	4,52	-----
17.30	Cinzento	23,77	22,0	6,53	-----
Mistura	Cinzento	-----	-----	5,09	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 17.00

Não houve laboração da linha de enchimento.

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

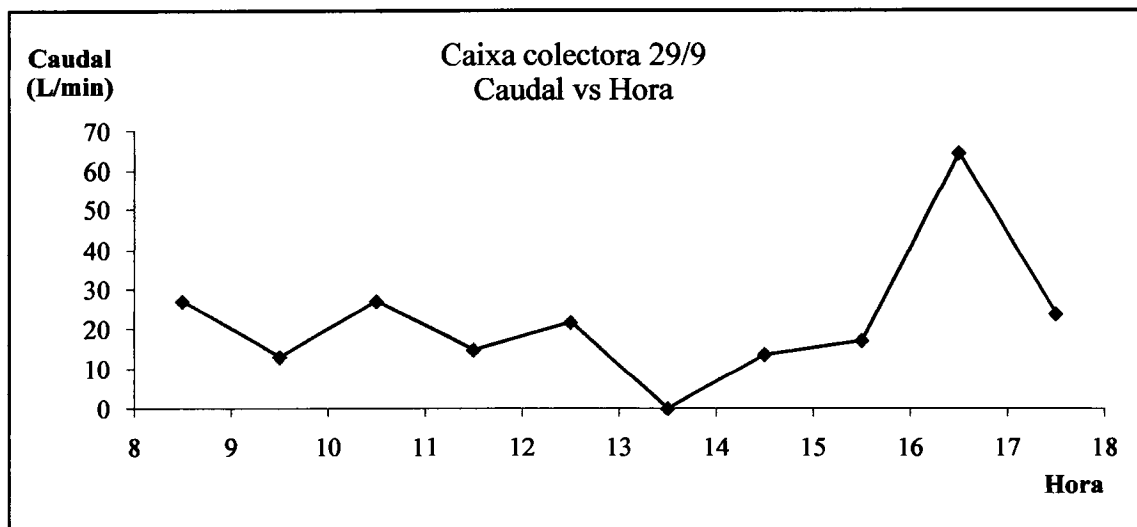


Figura 87: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 29/9

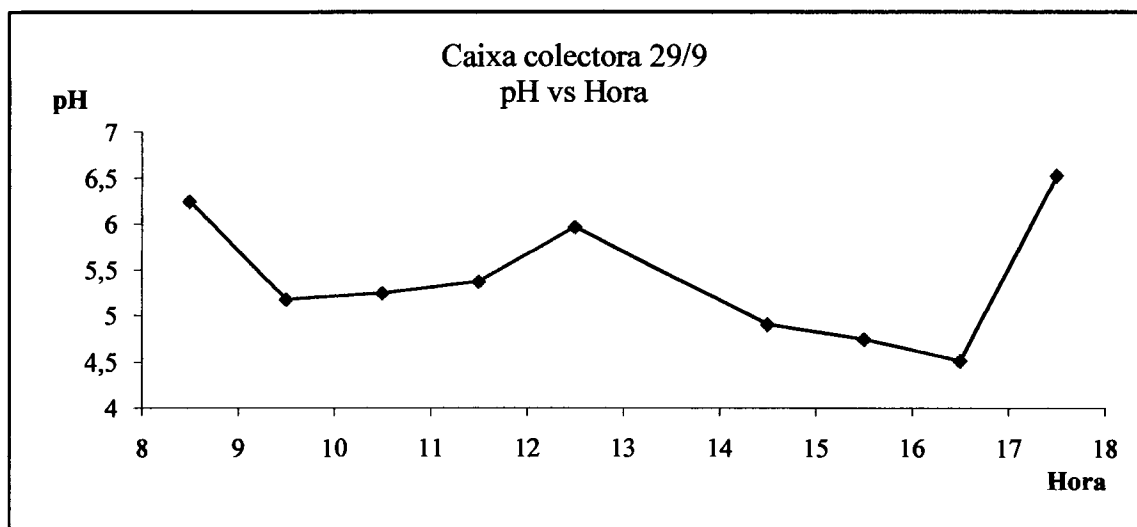


Figura 88: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 29/9

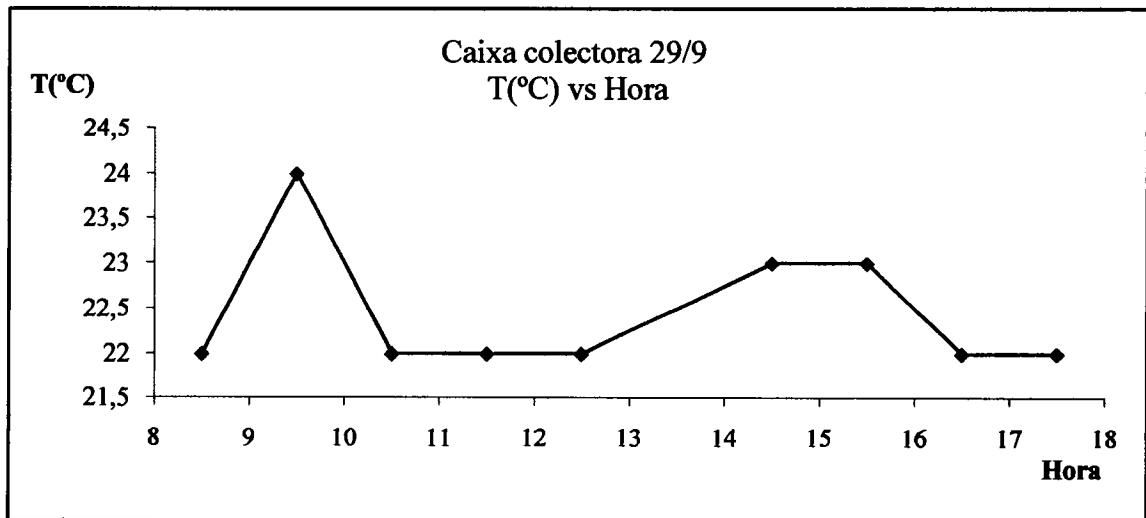


Figura 89: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 29/9



Tabela 65: Registo de resultados para a recolha de dia 4/Outubro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor (muitas grainhas)	7,42	24,5	7,50	-----
9.30	Cinzento claro	16,25	26,0	6,51	-----
10.30	Cinzento claro	25,81	21,5	6,69	-----
11.30	Cor-de-rosa claro	18,75	22,0	4,82	-----
12.30	Castanho	51,43	22,0	5,28	-----
13.30	Cinzento	10,65	23,0	6,09	-----
14.30	Castanho (sólidos suspensos)	26,00	22,5	6,85	-----
15.30	Cinzento	88,24	23,5	10,97	-----
16.30	Cinzento	16,75	24,0	6,33	-----
17.30	Castanho	29,35	23,0	7,32	-----
Mistura	Cinzento	-----	-----	6,34	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 8.30

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 18.00

Laboração da linha de enchimento até as 16.30.

A destilaria está a laborar durante todo o dia

Durante o dia decorrem as lavagens dos tegões, sem-fins e prensas da adega nova.

Na adega velha continua a operação normal de recepção de uva.

Cor: não visível na diluição 1:20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

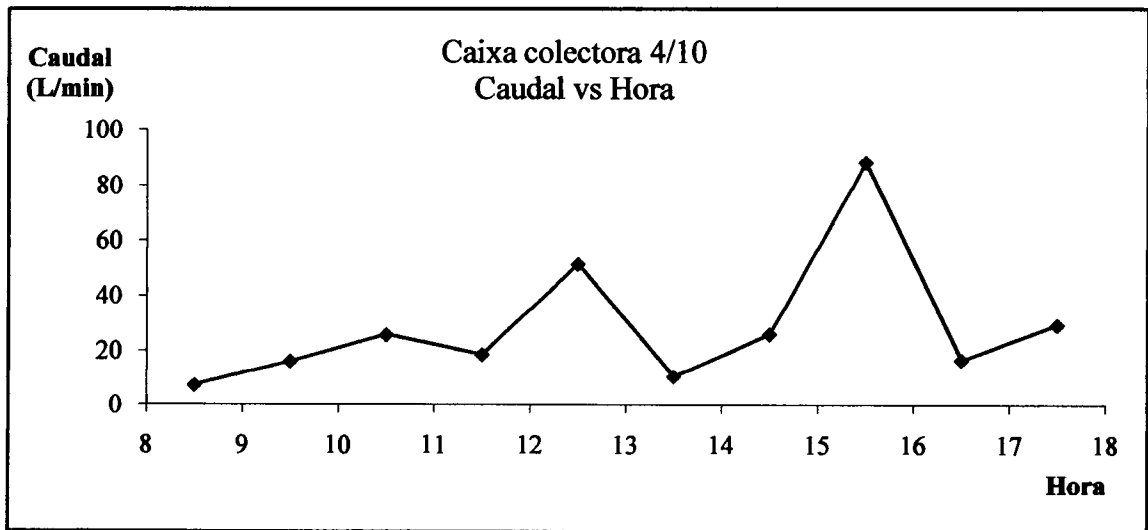


Figura 90: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 4/10

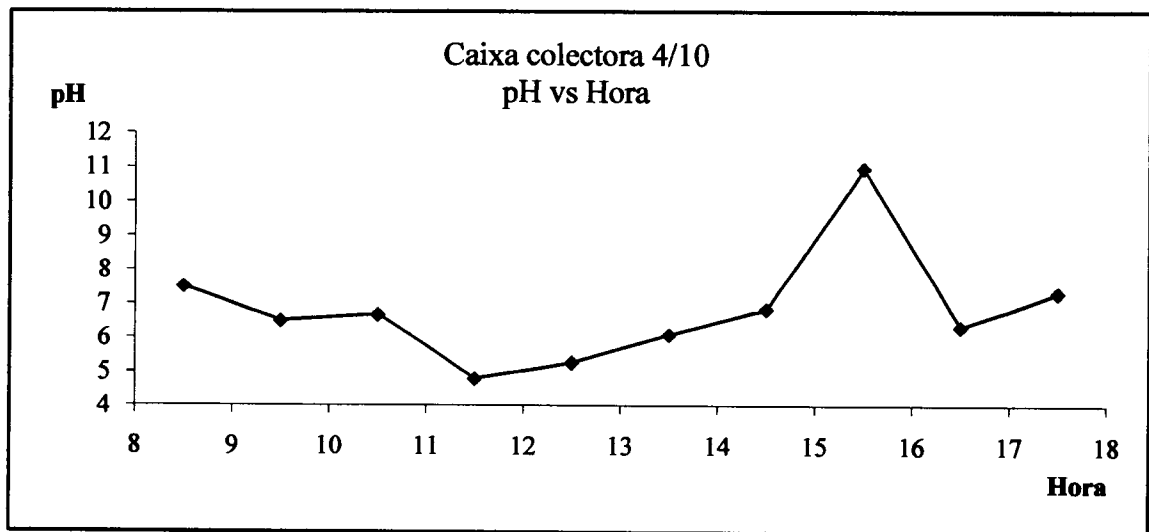


Figura 91: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 4/10

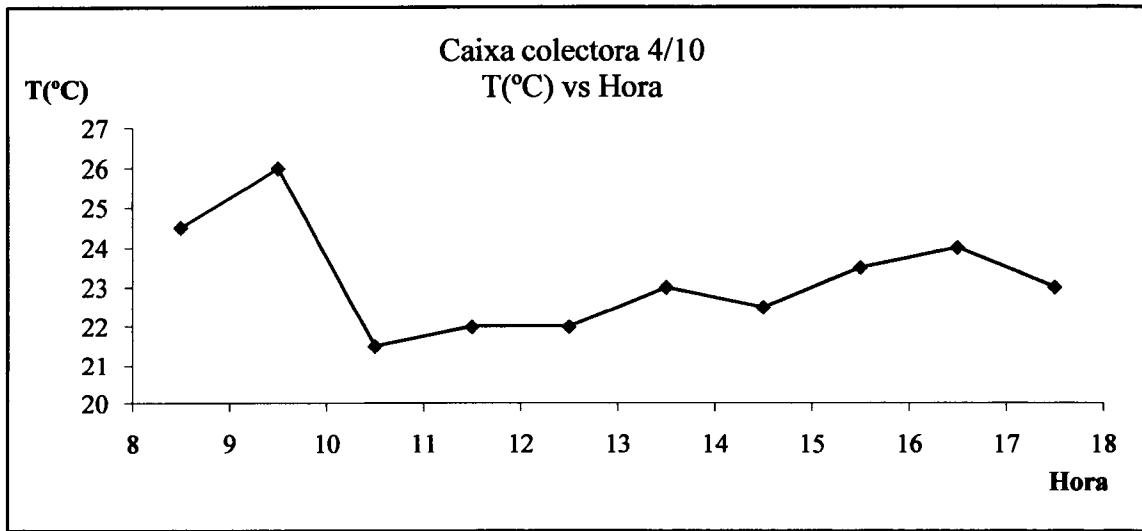


Figura 92: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 4/10



Tabela 66: Registo de resultados para a recolha de dia 8/Outubro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Cinzento	7,69	21,5	6,34	-----
9.30	Cinzento	21,47	22,0	6,82	-----
10.30	Cinzento	15,52	23,0	7,18	-----
11.30	Cinzento	14,38	23,0	6,96	-----
12.30	Incolor	35,12	25,0	10,19	-----
13.30	Cinzento	7,56	23,5	7,18	-----
14.30	Cinzento	33,85	23,0	5,99	-----
15.30	Cor-de-rosa claro	41,74	23,0	5,93	-----
16.30	Verde	28,64	27,0	12,31	-----
17.30	Cor de vinho	28,64	23,0	5,33	-----
Mistura	Verde (sólidos suspensos)	-----	-----	10,74	-----

Observações:

Início dos trabalhos de recepção de uva às 10.00h

Fim dos trabalhos de recepção de uva às 16.00h

Laboração da linha de enchimento até as 16.30h.

A destilaria está a laborar durante todo o dia.

Durante o dia decorrem as lavagens dos tegões, sem-fins e prensas da adega nova.

Na adega velha continua a operação normal de recepção de uva.

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

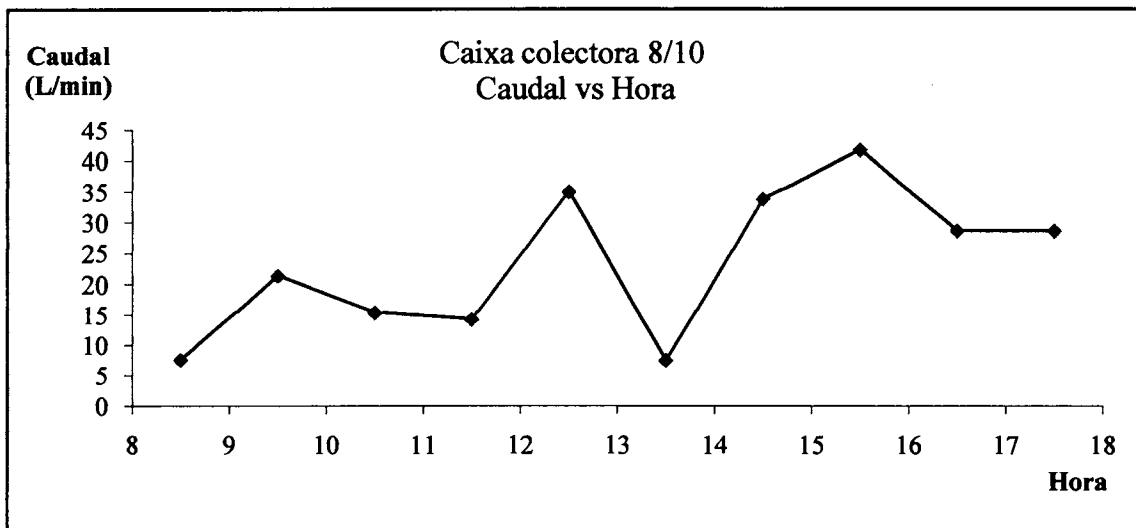


Figura 93: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 8/10

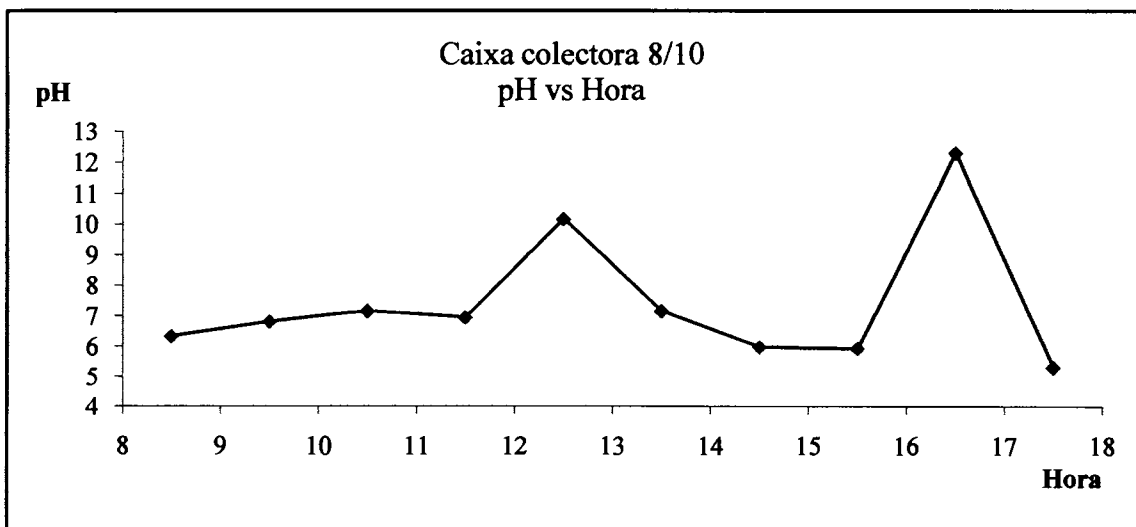


Figura 94: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 8/10

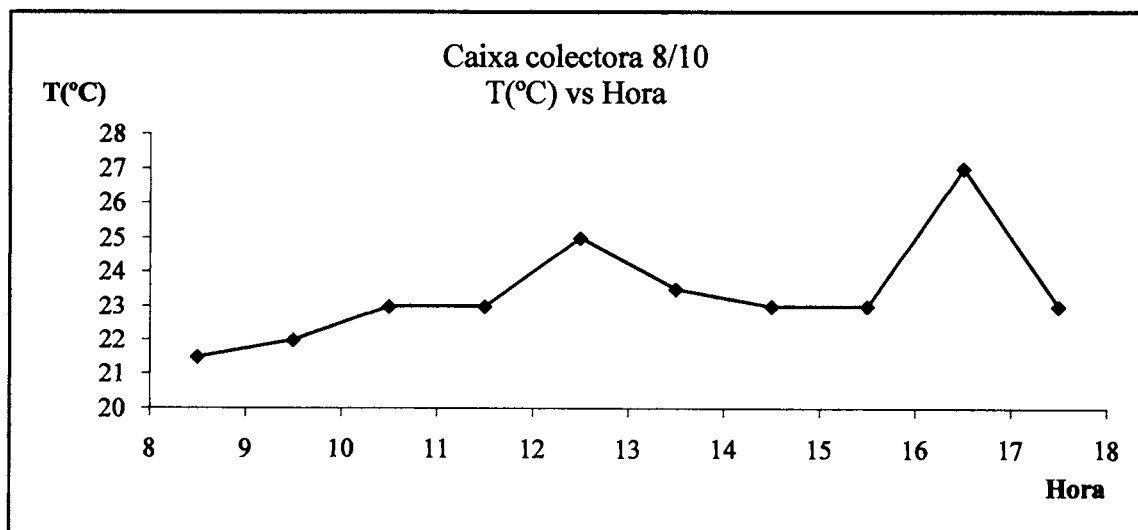


Figura 95: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 8/10



Tabela 67: Registo de resultados para a recolha de dia 10/Outubro/2007

1º dia pós-vindima

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor (muitas grainhas)	18,78	23,0	6,99	-----
9.30	Castanho	36,67	21,0	3,81	-----
10.30	Incolor	24,12	21,0	3,61	-----
11.30	Castanho claro	20,38	22,5	3,27	-----
12.30	Amarelo	23,79	22,5	3,23	-----
13.30	Castanho (muitas grainhas)	7,73	23,0	9,00	-----
14.30	Amarelo	19,66	24,5	12,38	-----
15.30	Amarelo	49,29	23,5	3,91	Descarga filtro de terras de diatomáceas com vinho branco da adega velha
16.30	Cor-de-rosa claro	37,94	29,0	6,36	-----
17.30	Cor de vinho	28,31	23,0	5,36	-----
Mistura	Castanho	-----	-----	10,63	-----

Observações:

Laboração da linha de enchimento até as 16.30h.

Fim da laboração da destilaria.

Durante o dia decorrem as lavagens dos equipamentos de recepção de uva da adega velha.

Início da filtração dos vinhos brancos.

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

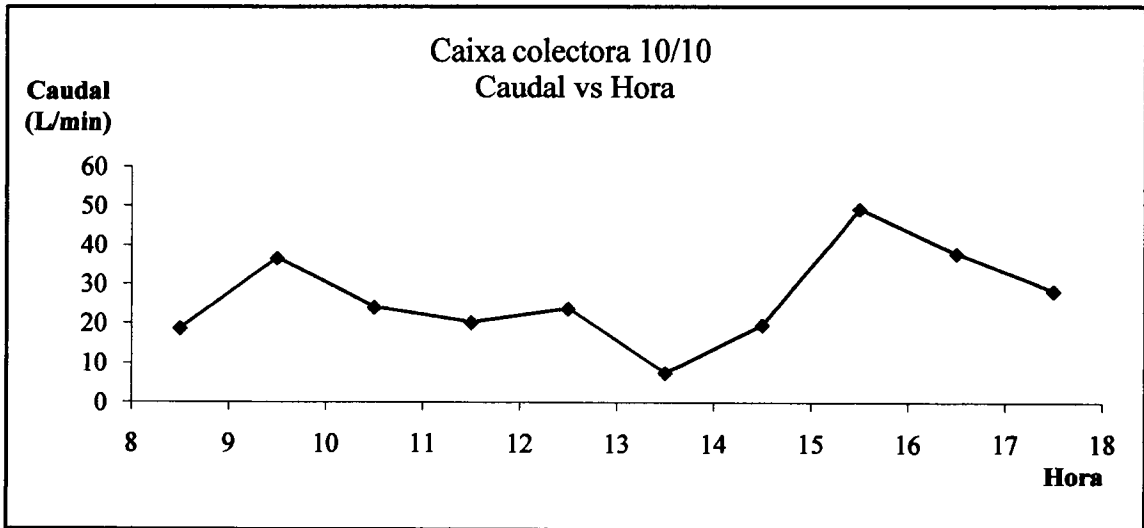


Figura 96: Evolução do caudal ao longo dia na caixa colectora a 10/10

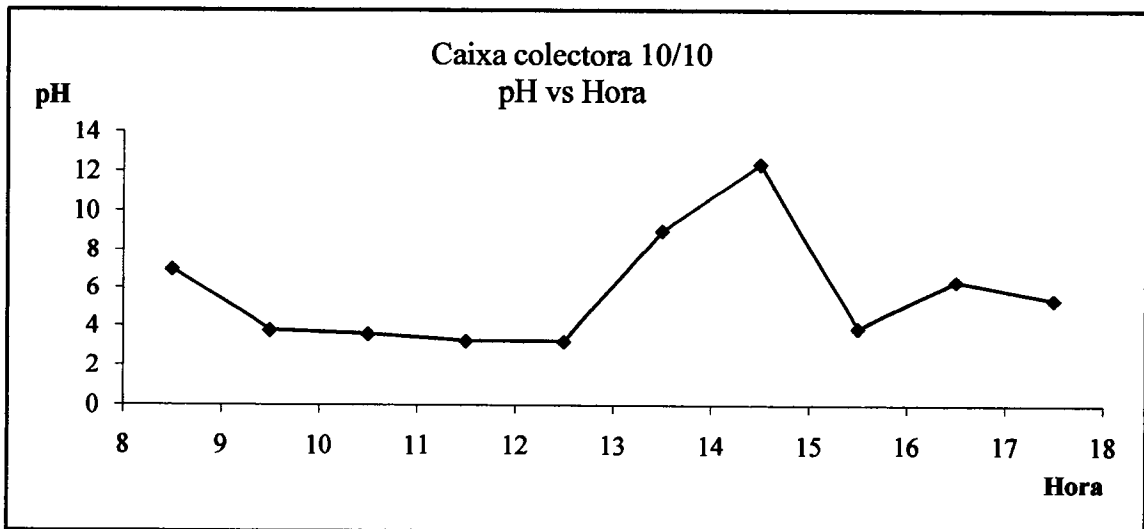


Figura 97: Evolução do pH ao longo dia na caixa colectora a 10/10

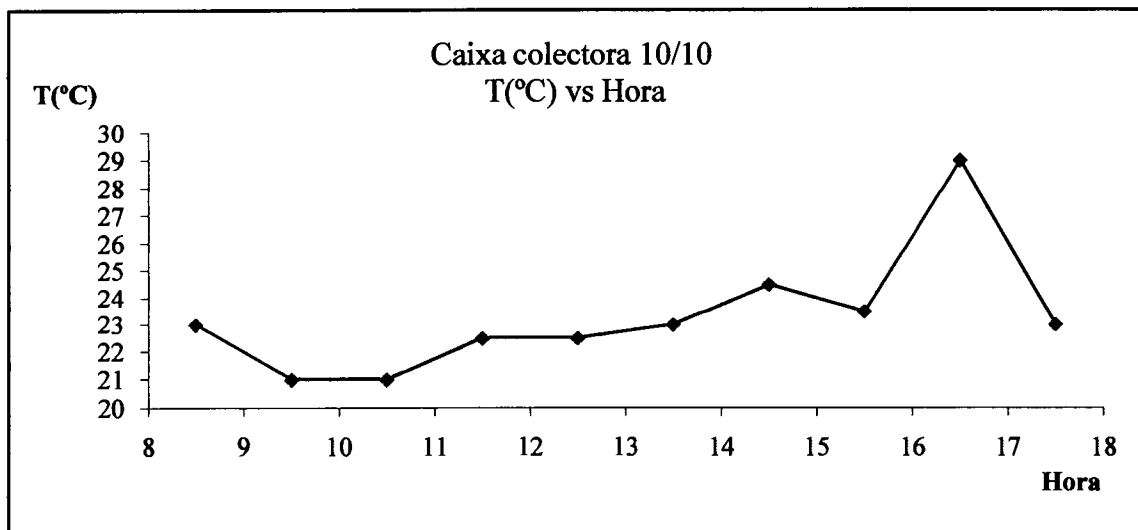


Figura 98: Evolução da Temperatura (°C) ao longo dia na caixa colectora a 10/10



CAIXA COLECTORA DO EDIFÍCIO DE ENGARRAFAMENTO

Tabela 68: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora do edifício de engarrafamento a 5/Junho/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
7.30	Incolor	13,5	26,0	4,81	Descarga do CIP
8.00	Incolor	0,861	25,5	7,63	-
8.30	Incolor	13,333	23,0	7,31	Lavagem de um depósito com água corrente
9.30	Cinzento claro	0,370	23,5	7,00	-
10.30	Incolor	0,856	24,5	7,46	-
11.30	Incolor	0,545	26,0	7,63	-
12.30	Incolor	9,600	38,5	12,06	Lavagem dos depósitos com soluções de oxónia
13.30	Branco	8,333	25,0	7,65	-
14.30	Incolor	1,004	26,5	7,52	-
15.30	Incolor, turvação	33,330	40,0	12,34	Início da lavagem dos depósitos
16.30	Amarelo claro	15,625	38,5	12,34	Lavagem da 1ª linha
17.00	Incolor	18,655	38,0	9,13	Lavagem da 2ª linha
Mistura	Amarelo claro			12,34	-

Cor: não visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

Não houve recolha da caixa colectora da linha de enchimento para a época de campanha.

Operações sempre iguais em ambas as épocas.

Nota: as águas de lavagem da linha são praticamente todas recuperadas.



Caixa colectora da Adega Velha

Época Baixa

Tabela 69: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora da adega velha a 8/Junho/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30		Não há formação significativa de efluente			
9.00	Amarelo	6,649	21,5	7,78	Lavagem do pavimento
9.30	Cor-de-vinho	2,132	19,0	4,06	Perdas na transferência de vinho tinto para a linha de enchimento
10.00		Não há formação significativa de efluente			
10.30		Não há formação significativa de efluente			
11.00		Não há formação significativa de efluente			
11.30		Não há formação significativa de efluente			
12.00	Cor-de-rosa	5,986	19,5	2,09	Lavagem de um depósito de vinho tinto
12.30		Não há formação significativa de efluente			
13.00		Não há formação significativa de efluente			
13.30		Não há formação significativa de efluente			
14.00		Não há formação significativa de efluente			
14.30		Não há formação significativa de efluente			
15.00		Não há formação significativa de efluente			
15.30		Não há formação significativa de efluente			
16.00	Amarelo	12,958	22,0	3,30	Lavagem do filtro de terras (vinho branco)
16.30	Amarelo	7,581	48,0	3,78	----
17.00	Incolor	6,187	44,0	4,42	----
17.30	Incolor com turvação	5,571	43,0	7,06	----
Mistura	Cor-de-rosa claro	-----	-----	2,65	----

Cor: visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:20

Nota: dia pouco representativo em relação à comparação com a caixa colectora. Início das férias dos trabalhadores.

Operação principal: transferência do vinho tinto para a linha de enchimento. Início da filtração do vinho branco.

**Época de campanha**

Tabela 70: Registo de resultados para a recolha da caixa colectora da adega velha a 11/Outubro/2007

Hora	Aspecto	Q(L/min)	T(°C)	pH	Actividade
8.30	Incolor	24,66	21,0	7,72	-----
9.30	Não há formação significativa de efluente				
10.30	Castanho	8,94	22,5	2,64	-----
11.30	Não há formação significativa de efluente				
12.30	Cor-de-rosa claro	9,09	24,0	3,51	-----
13.30	Cor de vinho	19,82	23,0	3,69	-----
14.30	Cor-de-rosa	20,00	41,1	6,18	-----
15.30	Castanho	12,33	21,5	5,56	-----
16.30	Cor-de-rosa	6,65	22,5	5,92	-----
17.30	Cor de vinho	9,38	21,5	4,14	Descarga do filtro de terras de diatomáceas com vinho tinto
Mistura	Cor de vinho	-----	-----	3,68	-----

Cor: visível na diluição 1.20

Cheiro: não detectável na diluição 1:2



Anexo G – Fundamentos dos Métodos



➤ Carência química em oxigénio (CQO)

O conteúdo da matéria orgânica presente em amostras de águas residuais pode ser estimado pela quantidade de oxigénio necessário para a sua degradação. Quando esta degradação ocorre quimicamente, é chamada de carência química de oxigénio (CQO) e é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com a amostra sob condições controladas. (Greenberg *et al.*, 1992)

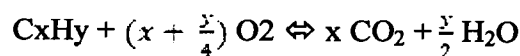
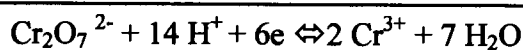
O método do refluxo com dicromato é preferível a outros que usem outros oxidantes, devido à sua maior capacidade de oxidação, aplicabilidade a uma grande variedade de amostras e facilidade de manipulação.

O dicromato de potássio em meio ácido e em excesso, por aquecimento, oxida grande parte da matéria orgânica e inorgânica existente na água, e expressa-se em termos do oxigénio do dicromato ($K_2Cr_2O_7$) ou em termos do valor de dicromato, valor de dicromato de potássio (VD).

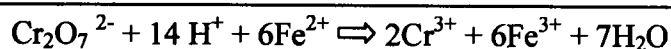
(<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/65694/1/MQAqua%20014%20a%20MQA%20028.pdf>)

f)

As reacções correspondentes são as seguintes:



Sendo a equação de titulação a seguinte:





O valor de CQO obtido é expresso em mg O₂/L, o que significa que a quantidade de Cr₂O₇ consumida é convertida na quantidade equivalente de O₂ que seria consumido se a oxidação tivesse ocorrido usando O₂.

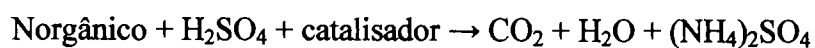
➤ Azoto total

O azoto é introduzido nos efluentes vitivinícolas através das proteínas removidas durante a estabilização do vinho e também devido ao uso de detergentes. (Chapman *et al.* 2002)

O azoto total, ou azoto Kjeldhal total (NKT) é determinado através de um método titulimétrico publicado há mais de um século. Este método é utilizado na medição do conteúdo proteico de materiais biológicos, bem como na determinação do azoto em materiais inorgânicos, sólidos ou líquidos. (Greenberg *et al.*, 1992)

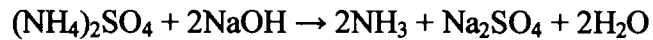
Permite detectar concentrações de azoto Kjeldhal que estejam acima de 5 mg/L.

Este método baseia-se na digestão da amostra por aquecimento com ácido sulfúrico concentrado, na presença de um catalisador (sulfato de potássio). Esta etapa, designada por digestão, é responsável pela redução do azoto orgânico a amónio, o qual fica na solução na forma de sulfato de amónio. A digestão pode ser representada pela seguinte equação química:

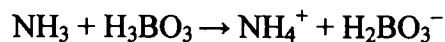




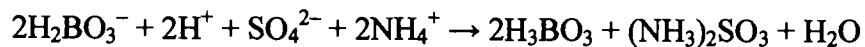
Após mineralização (digestão), o amónio é deslocado por uma base forte em excesso, NaOH, com uma concentração de 400 g/L. Este passo pode ser representado através da seguinte equação química:



A solução resultante, contendo NH_3 , é destilada com vapor sendo este recolhido numa solução de ácido bórico:



O borato presente nesta solução ácida é titulado com ácido sulfúrico de modo a quantificar a quantidade de amónio presente, segundo a seguinte reacção química:



Este método permite o doseamento do azoto trivalente negativo (denominado azoto orgânico) e do amónio. O azoto orgânico e amoniacal, contido numa amostra e passível de doseamento após mineralização, denomina-se TKN (Total Kjeldahl Nitrogen). (Chapman *et al.*, 1992)



➤ **Nitratos**

Os nitratos existem no vinho devido ao tratamento com fertilizantes realizado nas vinhas. Neste trabalho experimental foram doseados por potenciometria directa.

A determinação do ião nitrato (NO_3^-) é difícil devido aos procedimentos complexos requeridos, existe elevada probabilidade de interferências nos constituintes e aos limitados intervalos de variação das várias técnicas. (Greenberg *et al.*, 1992)

Esta técnica de determinação dos nitratos por potenciometria directa pode revelar-se falível pois é para análise de águas residuais com elevado teor de nitratos.

Como alternativa a esta técnica, os nitratos poderiam ser determinados por HPLC. (Bories *et al.*, 2005)

➤ **Fósforo total**

O fósforo é introduzido nos efluentes vitivinícolas maioritariamente devido à utilização de detergentes fosfatados, mas também resulta da remoção das proteínas durante a estabilização do vinho. (Chapman *et al.*, 2002)

O fósforo existe nas águas naturais e residuais quase somente como fosfato. Estes são classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados e fosfatos orgânicos. Ocorrem em soluções, em partículas ou detritos ou nos corpos dos organismos aquáticos. Grandes quantidades do mesmo composto podem ser adicionadas quando a água é usada para limpeza, porque este tipo de composto é um dos principais constituintes das soluções de limpeza comerciais. O fósforo é essencial ao crescimento dos organismos e pode ser um nutriente limitante da produção primária de um corpo de água. (Greenberg *et al.*, 1992)

Em solução diluída o molibdato de amónio, adicionado à amostra previamente digerida com H_2SO_4 e HNO_3 , reage com os ortofosfatos para formar ácido molibdofosfórico. Na presença



de vanádio forma-se o ácido vanadomolibdofosfórico de cor amarela, que pode ser determinado espectrofotometricamente a 470nm.

➤ **Metais**

A principal origem do ferro existente nos vinhos são as próprias uvas, que por sua vez sofrem a influência do solo, mas a sua grande maioria é originária de contaminações durante a colheita e utilização de equipamentos de vinificação que podem conter este metal na sua constituição. (Silva *et al.*, 1999)

A origem do cobre nos vinhos pode resultar do contacto da uva com os equipamentos e vasilhames empregues, tanto no campo como no estabelecimento vitivinícola, como vasilhames de recolha e transporte de uva, prensas, bombas, filtros não revestidos e que contenham esse elemento na sua constituição, bem como de tratamentos fotossanitários, como o sulfato e oxicloreto de cobre.

A origem do manganês presente nos vinhos é o solo, onde este se encontra resultante dos tratamentos fotossanitários empregues na videira e sementes, que contém elevados teores deste elemento.

Os metais presentes nos efluentes vitivinícolas também são resultantes de perdas de produtos e sub-produtos durante os processos de vinificação e transfegas dos vinhos.

Os metais foram doseados por fotometria de absorção atómica.



➤ **Carência Bioquímica em Oxigênio (CBO)**

A carência bioquímica em oxigênio (CBO) é um parâmetro analítico de qualidade das águas que mede a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação microbiológica da matéria orgânica. Este parâmetro é função das proporções relativas dos compostos orgânicos dominantes como ácidos orgânicos, açúcares e álcoois. O CBO₅ é determinado após um período de incubação de cinco dias. (Greenberg *et al.*, 1992)

➤ **Sólidos Suspensos totais**

Entende-se por sólidos a matéria suspensa ou dissolvida numa determinada amostra aquosa. O termo sólido total, ST, aplica-se ao resíduo seco obtido após secagem a 105 °C. Os sólidos suspensos totais, SST, e os sólidos suspensos voláteis, SSV, são a parte dos sólidos totais que pode ser retida por filtração. (Greenberg *et al.*, 1992)

O resíduo total não filtrável é o material retido num filtro de fibra de vidro, após filtração da amostra homogênea. O resíduo é seco de 103 a 105°C. Se o material em suspensão obstruir o filtro e prolongar o tempo de filtração, a diferença entre o resíduo total e o resíduo total filtrável proporciona uma estimativa do resíduo total não filtrável.

A maior parte da matéria suspensa consiste em películas de uvas, folhas, caules e sementes, enquanto as partículas suspensas mais pequenas são basicamente resíduos de leveduras, borras, areias, sujidade e terras de diatomáceas. (Moore, Larry; Improved wastewater treatment at hess collection winery)



Referências:

Bories *et al.* (2005). *Odourous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation ponds.*; Water Science and Technology, vol. 51, pp. 129-136.

Chapman *et al.* (2001) "Winery Wastewater Handbook: Production, Impacts and Management", Winetitles.

Greenberg *et al.* (1992) "Standard methods for the examination of water and wastewater", 18ª edição.

Sites consultados:

- <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/65694/1/MQAguia%20014%20a%20MQA%20028.pdf> – consultado em Abril de 2007



Anexo H – Procedimiento experimental



DETERMINAÇÃO DO COQ

Material e equipamento

- Tubos de digestão (16x100mm) com tampas de rosca em teflon, TFE
- Rampa de aquecimento
- Sistema de aquecimento
- Erlenmeyer
- Magnetes

Reagentes e soluções

- Solução padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), 0,016M

Juntar cerca de 500mL de água destilada, 4,913g de $K_2Cr_2O_7$, padrão primário, previamente seco a 103°C durante 2h, 167mL de H_2SO_4 concentrado, 33,3g de $HgSO_4$. Dissolver, arrefecer à temperatura ambiente e diluir até perfazer 1000mL.

- Solução reagente de H_2SO_4

Juntar Ag_2SO_4 , reagente ou comercial, em cristais ou pó, a H_2SO_4 concentrado, numa proporção de 5,5g de Ag_2SO_4 /Kg H_2SO_4 . Deixar estar 1 ou 2 dias para dissolver o sulfato de prata.



- Solução indicadora de ferroína

Dissolver 1,5485g de 1,10-fenantrolina monohidratada e 695mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e diluir em 100mL.

- Solução titulante de sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0.10M

Dissolver 39,2g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Juntar 20mL de H_2SO_4 concentrado, arrefecer, diluir a 1000mL. Padronizar a solução diariamente com o padrão de digestão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Procedimento

- I. Lavar o tubo de digestão com H_2SO_4 a 20% para prevenir a contaminação
- II. Juntar os reagentes: 2.5 mL da amostra, 1.5mL de solução de digestão, 3.5mL de solução reagente de H_2SO_4 (7.5 mL de volume final de digestão)
- III. Fechar levemente os tubos com as tampas
- IV. Inverter cada tubo de digestão varias vezes para misturar completamente, antes de os introduzir no sistema de digestão, para prevenir o aquecimento local do fundo dos tubos e uma possível reacção explosiva
- V. Colocar os tubos na rampa de aquecimento pré-aquecida a 150°C e deixar em refluxo durante 2h.
- VI. Arrefecer à temperatura ambiente e colocar o conteúdo em erlenmeyers, juntar magnetes para agitação durante a titulação.
- VII. Juntar 1-2gotas de indicador de ferroína e titular com 0.01M de FAS
- VIII. No final da titulação a solução apresenta uma cor brilhante azul-verde que passa imediatamente a castanho avermelhado. Contudo a cor azul-verde pode aparecer passados alguns minutos que não é de considerar
- IX. Titular os brancos, em que se substitui a amostra por igual volume de água destilada



Titulo

Num erlenmeyer adicionar 2,5mL de água destilada, 1,5mL de solução de digestão, 3,5 mL de ácido sulfúrico.

Deixar arrefecer. (Não de digere)

Titular e anotar o volume de titulante gasto.

$$\text{Molaridade do FAS} = \left(\frac{V_{K_2Cr_2O_7} (0,01M)}{V_{FAS}} \right) * 0,10$$

Determinação do CQO

$$CQO(mg/LO_2) = \frac{[(B - A) * M * 8000]}{V_{amostra}}$$

Em que B- volume de titulante gasto na titulação do branco e A- volume de titulante gasto na titulação da amostra



DETERMINAÇÃO DOS SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS

Material

- Proveta de 25mL
- Proveta de 100mL
- Funil de Buchner
- Kitasato
- Vidro de relógio (9cm de diâmetro)
- Cápsula de porcelana
- Filtro de fibra de vidro
- Pinça

Procedimento experimental

- I. Colocar o filtro no funil de Buchner e lavá-lo com água destilada. Por sucção remover os vestígios de água.
- II. Com o auxílio de uma pinça retirar o filtro e colocá-lo num vidro de relógio
- III. Secar durante 30min a uma temperatura entre 103 e 105°C
- IV. Arrefecer no excicador e pesar
- V. Filtrar por sucção 100mL da amostra de água
- VI. Com o auxílio de uma pinça retirar o filtro e colocá-lo no vidro de relógio
- VII. Secar durante 30min a uma temperatura entre 103 e 105°C
- VIII. Arrefecer no excicador e pesar o filtro, ate que a massa seja constante (caso a massa não seja constante repetir o ponto7)



DETERMINAÇÃO DO CBO₅

Determinação do oxigénio dissolvido antes e após 5dias de incubação a 20°C +/- 1°C ao abrigo da luz.



DOSEAMENTO DOS NITRATOS POR POTENCIOMETRIA DIRECTA

Equipamento

- eléctrodo indicador selectivo a iões nitratos
- eléctrodo de referência de calomelanos saturado
- potenciómetro
- placa de agitação

Material

- Copos de 50 mL
- Copos de 250mL
- Magnete
- Pompete
- Pipeta graduada de 1mL
- Pipeta graduada de 10mL
- Pipeta marcada de 2mL
- Pipeta marcada de 10mL
- Pipeta marcada de 20mL

Reagentes

- Solução padrão stock de ião nitrato a 100mg/L



Modo de preparação: desidratar KNO_3 a 105°C durante 3h. Pesar 0,3609 de KNO_3 e diluir para 500mL. Conservar a solução com 1mL de clorofórmio/ 500mL de solução. Duração da solução: 6meses.

-Solução ISA (solução de ajuste de força iónica) de sulfato de amónio a 0.1M – solução tampão

Pesar 1,32g de sulfato de amónio e dissolver em 100mL de solução.

Estável durante uma semana

-solução padrão

Diluir 1,5,10,15, 50, 100 mL de solução padrão stock a 100mL de água destilada, obtêm-se padrões 1,5,10,15,50,100 mg NO_3^- - N/L

Procedimento

-Preparação da curva de calibração

Transferir 20mL da solução 1mg NO_3^- - N/L para um copo de 50mL e juntar 20mL de solução tampão. Fazer o mesmo para 5,10,15,50,100 mg NO_3^- - N/L

Calibração do método

Fazer o acerto de 100mV introduzindo os eléctrodos, específico e de referência, na solução padrão de concentração 10mg NO_3^- - N/L à temperatura ambiente e com agitação constante até se obter um valor estável (~1minuto).

Fazer a leitura dos padrões nas mesmas condições.



Traçar um gráfico em papel semi-logaritmico, concentração em abcissas e potencial em ordenadas. Uma linha recta com declive de $57 \pm 3 \text{mV}$ pode acontecer a 25°C . Recalibrar os métodos lendo o padrão $10 \text{mg NO}_3^- - \text{N/L}$ e ajustar a calibração de controlo.

Medição da amostra

Transferir 20mL da amostra para um copo de 50mL, adicionar 20 mL da solução tampão e agitar. Introduzir os eléctrodos e ler o potencial. Ler os padrões e as amostras ao mesmo tempo. Ler as concentrações das amostras na curva de calibração.

DETERMINAÇÃO DO pH

Material

- Goblet de 50mL
- Goblet de 250mL
- Medidor de pH

Reagentes

-Solução tampão pH=4

-Solução tampão pH=7

-Solução tampão pH=9



Procedimento experimental

- I. Ligar o medidor de pH
- II. Calibrar o aparelho medidor de pH com as soluções tampão pH=7 e pH=4
- III. Medir o valor de pH da amostra de água a analisar à temperatura ambiente
- IV. Se o valor de pH medido na alínea anterior for superior a 7, repetir os passos 2 e 3 calibrando o aparelho com as soluções pH=7 e pH=9

CHEIRO

Diluir a amostra na proporção de 1:20

COR

Diluir a amostra na proporção de 1:20

DETERMINAÇÃO DO AZOTO TOTAL

Reagentes

-solução de hidróxido de sódio (NaOH) comercial com tiosulfato

Dissolver 500g de NaOH e 25g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Diluir a 1L.



-solução de ácido sulfúrico 0,05N

Diluir 1,4mL de H₂SO₄ concentrado (densidade 1,84) em 1000mL de água destilada.

-solução de sulfato de mercúrio

Dissolver 8g de HgO (óxido vermelho e mercúrio) em 100mL de H₂SO₄ 6N.

(diluir 17mL de ácido sulfúrico concentrado em 100mL de água destilada)

-indicador misto

Dissolver 0,04g de vermelho metileno em 20mL de álcool etílico. Dissolver 0,02g de azul-de-metileno em 10 mL de álcool etílico. Juntar as duas soluções.

Preparar mensalmente.

-solução indicadora de ácido bórico

Dissolver 40g H₃BO₃ em água fervente. Arrefecer. Juntar 10mL de indicador misto e diluir a 1000mL.

Preparar mensalmente.

Procedimento

Medir 25mL de amostra (ou 50 mL com baixo teor em matéria orgânica) para um tubo de digestão. Adicionar 10mL de ácido sulfúrico concentrado, 6,7g de K₂SO₄ e 1,25 mL de HgSO₄. Digerir a uma temperatura de 360-370°C, ate que a amostra fique com aspecto transparente ou ligeiramente cor de palha. Digerir por mais cerca de 30min depois de os fumos brancos serem absorvidos.



Deixar arrefecer. Lavar os tubos com 20mL de água destilada e solução de NaOH ate pH fortemente alcalino. Destilar recolhendo 200mL de destilado em 25mL de solução indicadora de ácido bórico. Titular com ácido sulfúrico 0,05N até viragem a alfazema claro.

Fazer um ensaio em branco nas mesmas condições da amostra.

Determinar o titulo – titular 2mL de Bórax 0,1N, com ácido sulfúrico 0,05N com o auxilio do indicador alaranjado de metilo, até viragem a cor-de-rosa ténue.

Determinação de azoto total (mg N/L)

$$\text{mg Ntotal / L} = (A-B) * T * \frac{V}{1000}$$

A= volume de H₂SO₄ gasto na titulação da amostra (mL)

B= volume de H₂SO₄ gasto na titulação do branco (mL)

T= titulo do ácido sulfúrico (N)

V= volume da amostra (mL)

A conservação das amostras é feita a pH ácido para fixar o sulfato e amónio. O ácido bórico é que vai libertar o amónio.



DETERMINAÇÃO DOS FOSFATOS

-Princípio do método

Em solução diluída o molibdato de amónio reage com os ortofosfatos para formar ácido molibdofosfórico. Na presença de vanádio forma-se o ácido vanadomolibdofosfórico de cor amarela.

-concentração mínima detectável – 0,2mg/L utilizando células de 1cm de percurso óptico

-usar material de uso corrente em laboratório, lavado sem recurso a detergentes e previamente passado por ácido clorídrico e água destilada.

Reagentes

-solução de vanadomolibdato

Solução A: dissolver 25g de molibdato de amónio $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 300mL de água destilada.

Solução B: dissolver 1,25g de metavanadato de amónio NH_4VO_3 em 300mL de água destilada, aquecendo até ebulição. Arrefecer e adicionar 300mL de ácido clorídrico concentrado.

Arrefecer até temperatura ambiente. Juntar a solução A à solução B e completar a 1000mL com água destilada num balão volumétrico.



-solução padrão: dissolver 219,5 mg de fosfato monopotássico KH_2PO_4 em água destilada e diluir a 1000mL. Em que $1\text{mL} = 50\mu\text{g P} - \text{PO}_4^{3-}$

Curva padrão:

Em balões de 50mL introduzir:

Sol. Padrão 50mg/L (mL)	0	2,5	5,0	10,0	20,0
Água destilada (mL)	40	37,5	35	30	20
Sol. Vanadomolibdato	10	10	10	10	10
Correspondência em mg P/50 mL	0	0,125	0,250	0,500	1,000

Aguardar 10 minutos pelo desenvolvimento da cor. Medir absorvâncias em Espectrofotômetro a 470nm de c.d.o.

Para a digestão: medir 100mL de amostra, adicionar 1mL de ácido sulfúrico e 5mL de ácido nítrico.

Digestão

Reduzir a maior quantidade de água a baixa temperatura, de modo a ter uma ebulição controlada. Quando o volume for reduzido, aumentar a temperatura a 300°C , digerir até volume igual a 1mL e acabarem os fumos amarelos.

Arrefecer a amostra, transferir para balão erlenmeyer de 100mL e adicionar aproximadamente 20mL de água destilada (usada para lavar os tubos). Adicionar 1 gota de fenolftaleína e solução de hidróxido de sódio 1N até que a solução fique com leve cor-de-rosa. Transferir a solução para um balão volumétrico de 100mL (filtrar se necessário). Aferir com água destilada.



Tratamento da amostra

Se a amostra apresentar pH superior a 10, adicionar uma gota de fenolftaleína a 50mL da amostra e ajustar pH com hidróxido de sódio ate coloração rosa ténue.

Desenvolvimento da cor

Pipetar 35mL de amostra para balão de 50mL, adicionar 10mL de solução de vanadomolibdato e completar o volume com água destilada. Aguardar 10 minutos pelo desenvolvimento da cor e ler absorvâncias da cor a 470nm de c.d.o.

Expressão de resultados

Determinar através de uma curva padrão a concentração do fósforo correspondente à absorvância lida no ensaio com a amostra. A concentração final do fósforo na amostra em mgP/L será dada por:



Anexo I – Características dos Aparelhos



➤ Cronómetro Digital

***Cronómetro Digital***

Marca	I S10
Modelo	2018
Bateria	Lítio
Precisão	1/100 s
Dimensão	80 (A) x 60 (L) x 20 (P) mm

➤ Potenciómetro

***Potenciómetro***

Marca	Mettler – Toledo
Modelo	EL 20
Faixa pH	0,0 a 14,0
Faixa mV	-1999 a 1999
Faixa Temperatura	0,0 a 100,0 °C

➤ Termómetro

***Termómetro***

Marca	Amarell Electronic
Modelo	L 29952
Precisão	0+50 : 0,5°C