

CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES DE DESTILARIA E ESTUDO PRÉVIO DA DESTARTARIZAÇÃO

ILDA M. J. CALDEIRA *; ELIZABETH C. N. FERNANDES **;
A. PEDRO BELCHIOR *

* Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. 2575 Runa

** Instituto Superior de Agronomia. Tapada da Ajuda. 1300 Lisboa

RESUMO

Efectuou-se uma caracterização físico-química de rescaldos da destilação de bagaços e vinhos (1988). Efectuaram-se ensaios laboratoriais de destartarização, tendo-se estudado alguns agentes precipitantes e factores condicionantes.

INTRODUÇÃO

Os rescaldos das destilarias portuguesas constituem uma fonte de poluição dos cursos de água, onde são habitualmente lançados sem qualquer tratamento prévio. O CBO₅ e o CQO destes efluentes variam respectivamente de 9000 a 25 000 e de 17 500 a 55 000 ppm (Belchior *et al.*, 1989). No entanto a CEE recomenda que estes parâmetros não ultrapassem os valores de 40 e 160 ppm, respectivamente.

A composição destes efluentes depende, como é óbvio, da composição da matéria-prima utilizada (borras, bagaços, vinhos) cuja composição está dependente também de diversos factores (desde o ano ao processo tecnológico). Flanzky (1936) ao fazer o balanço analítico dos rescaldos de vinhos franceses, constatou que aqueles não eram mais do que vinhos sem etanol.

Sendo o ácido tartárico um dos componentes dos rescaldos, a sua recuperação tem dois objectivos principais: recuperar um produto muito valorizado que poderá ser reutilizado nos processos de vinificação ou outros, e elevar o pH, condição necessária para a optimização dos tratamentos biológicos destes efluentes.

Com este trabalho pretendeu-se contribuir para a caracterização dos rescaldos de destilarias portuguesas e iniciar laboratorialmente o ensaio do processo de destartarização (agentes precipitantes, tempos de contacto e quantidade de precipitante), com vista à sua aplicação em sistema integrado de tratamento de efluentes.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Utilizaram-se, para os ensaios prévios de destartarização assim como para a caracterização da carga poluente, amostras de rescaldos de bagaços e de vinho recolhidas em 1989, na destilaria da EVN.

Métodos analíticos

Ácido tartárico — método colorimétrico de Rebelein descrito por Lipka e Tanner (1974).

pH — potenciometria (Anónimo, 1978).

Ácido láctico e ácido málico — método enzimático, por fluxo contínuo segmentado (Battle *et al.*, 1978).

Açúcares redutores — método colorimétrico por fluxo contínuo segmentado (Curvelo-Garcia e Godinho, 1988).

Antocianas totais — método de descoloração pelo bissulfito de sódio (Ribéreau-Gayon e Stonestret, 1965).

CBO₅, CQO e Sólidos Suspensos — (Anónimo, 1985).

Matéria seca — (Anónimo, 1980).

Matéria orgânica — (Anónimo, 1980).

Carbono total — (Anónimo, 1980).

Azoto total (NK) — método de Kjeldahl (Anónimo, 1980).

Azoto amoniacal (NH₄⁺) — (Anónimo, 1980).

Azoto nítrico (NO₃⁻) — (Anónimo, 1980).

Condutividade — condutivimetria.

Catiões: K, Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn — espectrofotometria de absorção atómica (Anónimo, 1980).

Fósforo — (Anónimo, 1980).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os rescaldos estudados apresentavam cargas poluentes muito elevadas (Quadro I), sendo a amostra 2 a que apresentava valores mais elevados. Assim, o tratamento mais adequado, em termos económicos, será um tratamento por via anaeróbia, para o qual foi elaborado um projecto de tratamento integrado de efluentes, prevendo a instalação de um digestor anaeróbio misto, o que tornará o processo mais rentável. Os valores de CBO_5/CQO indicam, de acordo com McKinney e Hassis (1960) (citados por Mourgues e Maugenet, 1969a), que os rescaldos são efluentes medianamente biodegradáveis. A amostra 2 era a menos biodegradável o que poderá ser devido ao maior teor em antocianas totais. De facto, todos os polifenóis constituem, nos rescaldos, os compostos menos biodegradáveis (Mourgues e Maugenet, 1969b).

Do ponto de vista nutritivo, as amostras apresentavam-se relativamente equilibradas.

A composição mineral variava um pouco com a amostra, sendo, em qualquer das amostras, o potássio o elemento presente em maior quantidade. A seguir encontravam-se o cálcio, o fósforo e o sódio.

Os valores de pH das amostras constituem uma limitação para os tratamentos biológicos, os quais são optimizados a valores de pH próximos da neutralidade. A solução deste problema passa pela adição de um agente neutralizante ou então, utilizando previamente o processo de destartarização dos efluentes.

A destartarização é feita com recuperação do ácido tartárico sob a forma de tartarato de cálcio, sal pouco solúvel em água [a 20° C a sua solubilidade é de 0,53 gdm⁻³ segundo Ventre (1931) e Marsh (1943), citados por Mourgues e Maugenet (1975)]. Para tal, adicionam-se aos rescaldos sais de cálcio (carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, leite de cal e gesso) recolhendo-se ao fim do tempo de precipitação o tartarato de cálcio formado.

No ensaio prévio de destartarização, realizado neste trabalho, ensaiaram-se em 2 amostras de rescaldos (amostra 1 e amostra 2) vários agentes precipitantes e dois tempos de precipitação para uma mesma amostra. Os resultados, relativa-

QUADRO I

Resultados das determinações físico-químicas efectuadas aos rescaldos em estudo

Resultats des determinations physico-chimiques réalisés sur les vinasses en étude

	RESCALDOS		
	Bagaço tinto (amostra 1)	Bagaço tinto + branco (amostra 2)	Vinho (amostra 3)
pH	3,99	4,19	3,39
CBO ₅ (mgdm ⁻³)	11 500	19 950	—
CQO (mgdm ⁻³)	39 686	54 590	39 599
CBO ₅ /CQO	0,29	0,37	—
Sol. susp. (gdm ⁻³)	5,45	9,25	0,44
Mat. seca (gdm ⁻³)	41,26	56,74	32,85
Mat. org. (gdm ⁻³)	31,45	39,62	28,78
Azoto total (gdm ⁻³)	0,65	1,06	0,77
Azoto amoniacal (gdm ⁻³)	0,15	0,28	0,05
Nitratos (gdm ⁻³)	0,01	0,29	0,28
Carbono (gdm ⁻³)	18,04	22,98	16,69
C/N	27,64	21,68	21,85
Açúcares (gdm ⁻³)	1,10	2,00	—
Ác. tartárico (gdm ⁻³)	6,93	6,43	—
Ác. málico (gdm ⁻³)	0,00	0,00	—
Ác. láctico (gdm ⁻³)	2,70	6,30	—
Antocianas (mgdm ⁻³)	54,00	21,30	—
Condutividade (mScm ⁻¹)	7,45	10,29	4,00
K (mgdm ⁻³)	2 570	4 250	1 750
Ca (mgdm ⁻³)	394	463	344
Mg (mgdm ⁻³)	163	231	144
Na (mgdm ⁻³)	119	150	69
Fe (mgdm ⁻³)	93	57	45
Cu (mgdm ⁻³)	38	45	37
Zn (mgdm ⁻³)	6	8	5
Mn (mgdm ⁻³)	4	6	2
P ₂ O ₅ (mgdm ⁻³)	851	901	420

mente ao pH final e aos rendimentos de destartarização, são apresentados no Quadro II.

Verificou-se que para o mesmo agente precipitante e para o mesmo tempo de precipitação, os rendimentos diferem bastante entre as duas amostras, sendo sempre mais elevados na amostra 1. Os menores rendimentos da amostra 2 serão devidos a uma maior solubilidade do tartarato de cálcio, a qual se poderá justificar, entre outras causas, pelo elevado teor em ácido láctico desta amostra. Com efeito, Postel (1983) constatou, para os vinhos, que a solubilidade do tartarato de cálcio aumentava com o aumento da temperatura, com o decréscimo do pH, com a diminuição do teor alcoólico e com o aumento do teor em aminoácidos e em ácidos orgânicos, sendo os mais importantes o ácido málico e o ácido láctico.

Por outro lado, o elevado teor em potássio da amostra 2, terá originado provavelmente uma maior quantidade de ácido tartárico precipitado sob a forma de tartarato ácido de potássio, o qual é um sal muito mais solúvel, diminuindo, portanto, o rendimento de destartarização.

A precipitação, quando efectuada na presença de dois sais de cálcio (carbonato e sulfato ou leite de cal e gesso) apresentava, como seria de esperar, melhores rendimentos mas valores de pH finais não tão elevados.

Ensaiou-se também, para a amostra 1, qual o efeito do aumento da dose de CaCO_3 no pH final e no rendimento de destartarização. Para esta amostra, atinge-se o equilíbrio, como se pode ver na Fig. 1, para teores de $4,5 \text{ gdm}^{-3}$ conseguindo-se um rendimento máximo de 70 %. Este rendimento poderia ter sido melhorado com adição conjunta de outro sal de cálcio mas isso implicaria, como anteriormente se referiu, um pH final inferior.

O cloreto de cálcio foi ensaiado, tendo em conta que os sulfatos constituem uma limitação à actividade microbiana. Obtiveram-se rendimentos de destartarização razoáveis mas a sua utilização teve como desvantagem o decréscimo do pH.

O tempo de precipitação terá que ser optimizado para cada amostra, tendo-se verificado neste ensaio que o rendimento de destartarização aumentou pouco com o acréscimo de 3 horas.

QUADRO II

Resultados dos ensaios de destartarização

Resultats des essais de récupération de l'acide tartrique

Tempo de destartarização	Amostra 1		Amostra 2	
	3 horas	3 horas	3 horas	6 horas
	Rendimento de destartarização (%)	Rendimento de destartarização (%)	Rendimento de destartarização (%)	Rendimento de destartarização (%)
	pH	pH	pH	pH
Rescaldos	—	—	—	—
adição de $3,5 \text{ gdm}^{-3}$ de CaCO_3	61,12	31,10	4,09	43,70
adição de 8 gdm^{-3} de CaCl_2	57,82	—	4,78	44,95
adição de $2,25 \text{ gdm}^{-3}$ de CaCO_3	—	—	—	—
e de $2,25 \text{ gdm}^{-3}$ de CaSO_4	64,28	34,06	4,45	15,55
adição de 4 % de leite de cal	—	—	—	—
e de $2,25 \text{ gdm}^{-3}$ de gesso	51,65	50,23	4,83	55,68
				4,91

CONCLUSÕES

Os resultados, dos ensaios prévios de destartarização, mostraram, de forma muito evidente, que as diferenças de composição química dos rescaldos podem implicar grandes oscilações nos rendimentos de destartarização.

Os maiores rendimentos de destartarização foram obtidos com o carbonato de cálcio conjuntamente com o sulfato de cálcio, embora os acréscimos de pH tenham sido mais elevados com o primeiro.

RÉSUMÉ

Characterization des effluents des distilleries et premier étude de la récupération des tartrates

On a fait la characterization physico-chimique des vinasses de la destillation de marcs et des vins (1988). On a essayé la récupération de tartrate, au laboratoire, avec quelques agents de neutralisation et facteurs influents.

SUMMARY

Distillery vinasses characterization and previous study of tartaric acid recovery

The pomace and wines vinasses was characterised. The recovery of tartaric acid was studied, namely the precipitants and the precipitation factors.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anónimo

- 1978 Recueil des Methodes Internationales d'Analyse des Vins, OIV, Paris.
 - 1980 Official methods of analysis of the Association of the Official Analytical Chemistry, A. O. A. C., Washington.
 - 1985 Standard methods for the analysis of water and waste water, APHA/AWWA/WPCF, Washington.
- Battle, J.-L.; R. Joubert; Y. Collon e C. Jouret
- 1978 Dosage enzymatique en flux continu du L(—) malate et du L(+) lactate dans les mouts de raisin et les vins. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **71** (766): 223.

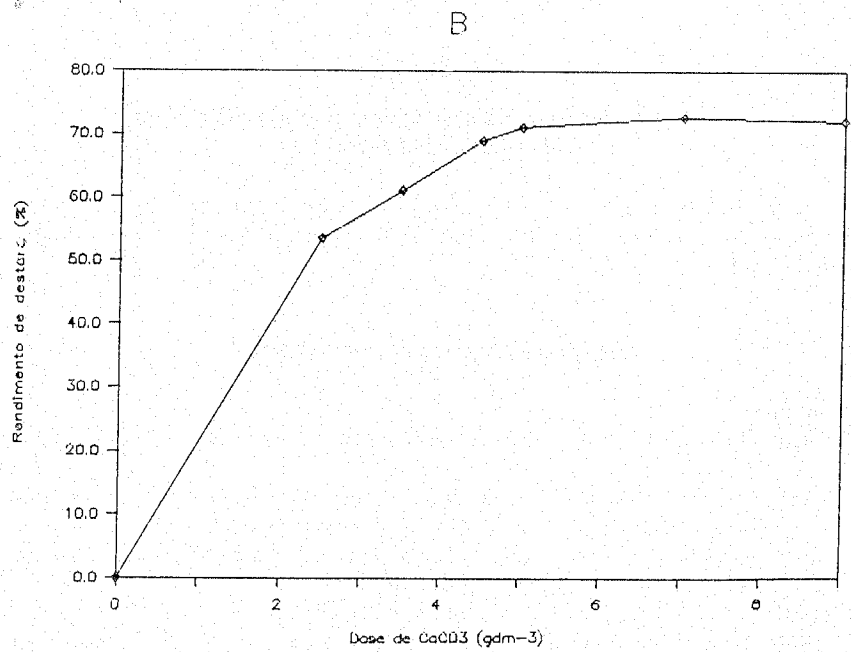
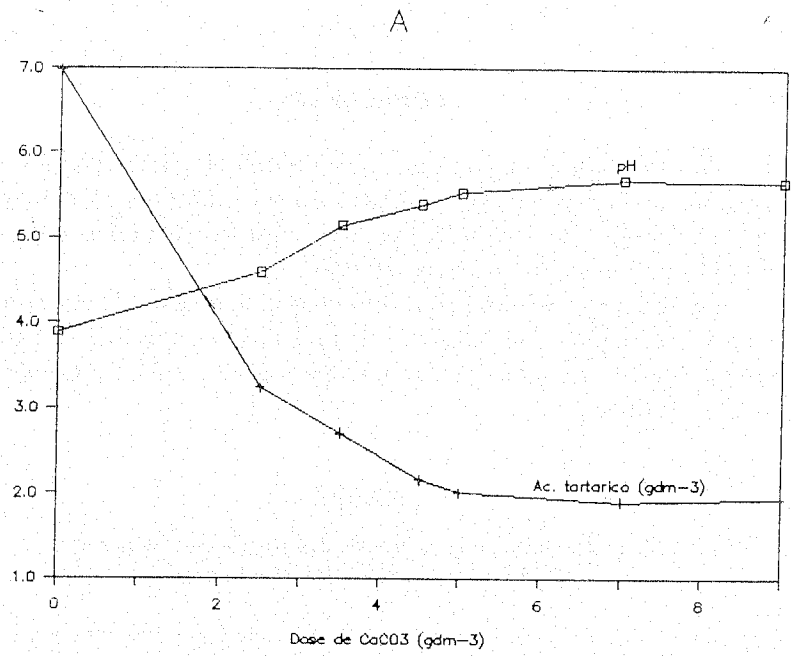


Fig. 1.

- Belchior, A. P.; E. C. N. Fernandes; I. M. J. Caldeira; E. C. P. Carvalho e L. S. Campos
1989 *Impacto ambiental da agro-indústria vinícola de destilação — uma proposta de solução a partir de piloto experimental*. 1.^{as} Jornadas sobre Indústria e Ambiente. Lneti. Lisboa.
- Curvelo-Garcia, A. S. e M. C. Godinho
1988 Le dosage colorimétrique en flux continu des sucres reducteurs dans les vins. *Feuille Verts* n.º 823.
- Flanzy, M.
1936 Les vinasses des distilleries. *Revue de Viticulture*, **85** (2192): 21-26.
- Lipka, Z. e H. Tanner
1974 Une nouvelle méthode de dosage rapide de l'acide tartrique dans les mouts, les vins et autres boissons (selon Rebelein). *Rev. Suisse Vit. Arb. Hort.*, **6** (1): 5-10.
- Mourgues, J. e J. Maugenet
1969a Méthodes d'évaluation et valeurs de la charge polluante des eaux résiduelles des industries alimentaires. *Ann. Technol. agric.*, **18** (1): 45-66.
1969b Evaluation de la charge polluante des eaux résiduelles des distilleries vinicoles. *Ann. Technol. agric.*, **18** (2): 129-137.
1975 Récupération des sels de l'acide tartrique dans les eaux résiduelles des distilleries vinicoles. *Ind. Alim. Agric.*, **1**: 11-25.
- Postel, W.
1983 La solubilité et la cinétique de cristallisation du tartrate de calcium dans le vin. *Bull. O. I. V.*, **56** (629-630): 554-568.
- Ribéreau-Gayon, P. e E. Stonestret
1965 Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.*, **9**: 2469-2652.

Legenda da Fig. 1:

Fig. 1 — Ensaio de várias doses de carbonato de cálcio na destartarização de um rescaldo de bagaço tinto.

A — Dose de CaCO_3 versus pH e concentração em ácido tartárico, após destartarização.

B — Dose de CaCO_3 versus rendimento de destartarização.

Essai de quelques doses de carbonate de calcium, dans la recuperation de l'acide tartrique sur une vinasse d'un marc rouge.

A — Teneur de CaCO_3 versus pH et concentration en acide tartrique, après récupération du tartrate.

B — Teneur de CaCO_3 versus rendement de extraction du tartrate.

offered. The D. H.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..