



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE ADEGA UTILIZANDO UM PRECIPITANTE BÁSICO

Silvana, LUZ¹; Javier, RIVAS²; Fátima, CARVALHO³; Eliana, JERÓNIMO⁴; Ana R., PRAZERES⁵

¹ Mestrado, Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Beja, Portugal; Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL)/Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Beja, Portugal e Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Av. Elvas s/n, 06071, Badajoz, Espanha, silvana.g.luz@gmail.com

² Doutoramento, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Av. Elvas s/n, 06071, Badajoz, Espanha, fjrvivas@unex.es

³ Doutoramento, Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Beja, Portugal, mfcarvalho@ipbeja.pt

⁴ Doutoramento, Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL)/Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Beja, Portugal e Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas (ICAAM), Universidade de Évora, Évora, Portugal, eliana.jeronimo@cebal.pt

⁵ Doutoramento, Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL)/Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Beja, Portugal e Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais Mediterrânicas (ICAAM), Universidade de Évora, Évora, Portugal, ana.prazeres@cebal.pt

Resumo

No mercado Português, a produção de vinho representa 88% da indústria de bebidas, e tem aumentado o volume de exportações nos últimos anos (Lourenço, 2017). O Alentejo foi a única região do país que aumentou o número de hectares de vinha plantada face ao ano de 1989 (Aguiar, 2016). Em 2013, o Alentejo detinha 22992 hectares de vinha, sendo o Alentejo Central, no ano de 2016, a terceira região com maior volume de produção de vinho do país (12,4%) (Aguiar, 2016).

A produção de água residual nas adegas é variável ao longo do ano, devido à sazonalidade dos processos inerentes à produção do vinho. Estes efluentes apresentam um pH ácido a neutro, elevado teor de matéria orgânica (Carência Química de Oxigénio (CQO) e Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)), Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Voláteis (SV). Além disso, estes efluentes apresentam na sua composição fenóis totais e nutrientes como azoto e fósforo.

Como forma de minimizar os riscos ambientais, dar um novo destino à água residual e ir ao encontro das necessidades de uma indústria cada vez mais expressiva na região do Alentejo, aplicou-se um pré-tratamento utilizando um precipitante básico, doseando o reagente de forma a ajustar a água residual a pH 8, 9, 10, 11 e 12. A eficiência de remoção da turvação aumentou ligeiramente com o aumento do pH, mas a CQO teve o comportamento oposto. As remoções gerais foram de 65 - 81% de CQO, 86 - 89% de fósforo total, 76 - 82% de fenóis totais e 83 - 87% de turvação. Além disso, o processo permitiu remoções de absorvâncias



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

características: compostos de baixo peso molecular (48 - 95%), compostos aromáticos e insaturados (60 - 69%), cor (47 - 72%) e densidade ótica celular (61 - 79%). O pH da água residual tratada variou entre 8,4 e 10,8.

Palavras-chave: Água Residual; Adega; Precipitante Básico; Matéria Orgânica; Fósforo.

Tema: Serviços de abastecimento, drenagem e tratamento de águas

1. INTRODUÇÃO

A indústria vitivinícola gera elevada quantidade de água residual, estimando-se uma produção de 1 a 3,5 litros de água residual por cada litro de vinho produzido (Montalvo et al., 2010; Domínguez et al., 2014). Esta produção deve-se principalmente às lavagens/higienizações de equipamentos e superfícies e à receção da uva, inerentes ao processo produtivo do vinho (Artiga et al., 2005; Agustina et al., 2008; Anastasiou et al., 2009; Braz et al., 2010). Na Figura 1 esquematiza-se o processo produtivo do vinho branco, onde são demonstradas algumas das etapas decorrentes do processo de vinificação, bem como o volume de efluente e a concentração de Carência Química de Oxigénio (CQO) gerados. O processo de vinificação exemplificado na Figura 1 confirma que esta é uma indústria que gera elevados volumes de efluente, podendo originar em cada fase/conjunto de fases $1,32 - 2,67 \text{ L}^{-1} \text{ água L}^{-1} \text{ vinho}$. O efluente gerado apresenta elevados valores de CQO, variando entre 2373 e $3891 \text{ mg}_{\text{CQO}} \text{ L}^{-1} \text{ vinho}$.

Os efluentes vinícolas são maioritariamente compostos por água, açúcares, ácidos orgânicos e polifenóis, e em quantidades mais reduzidas, mas ainda assim presentes estão os detergentes e desinfetantes utilizados nos processos de limpeza e higienização (Pirra, 2005; Solís et al., 2017). Apesar de na sua maioria, os constituintes deste efluente serem naturais e resultarem da uva e do vinho, os mesmos são ambientalmente problemáticos, devido à elevada presença de matéria orgânica, ácidos orgânicos (ácido tartárico, málico, cítrico e láctico), ácidos fenólicos (ácidos benzoicos e cinâmicos) e microrganismos (especialmente leveduras e bactérias) (Pirra, 2005; Lucas e Peres, 2011; Chatzilazarou et al., 2012). Se descarregadas no ambiente sem sofrer qualquer processo de tratamento, as águas residuais provenientes da produção de vinho podem causar graves problemas ambientais, ao nível dos solos e das águas subterrâneas e superficiais, uma vez que os microrganismos que o efluente contém degradam a matéria orgânica, provocando modificações no oxigénio, pH, temperatura e turvação, e adicionando ainda produtos tóxicos (Coetzee et al., 2004; Pirra, 2005).

Os efluentes vinícolas têm sido tratados por precipitação química com agentes quelantes, sedimentação com adição de floculantes, coagulação/floculação e eletrocoagulação, obtendo-se remoções de CQO, turvação e Sólidos Suspensos Totais (SST), com valores entre 9 - 73%, 44 - 92,6% e 80 - 98%, respetivamente (Ioannou et al., 2015). Assim, neste trabalho estudou-se a aplicação de processo físico-químico por precipitação química básica para o tratamento da água residual de adega.

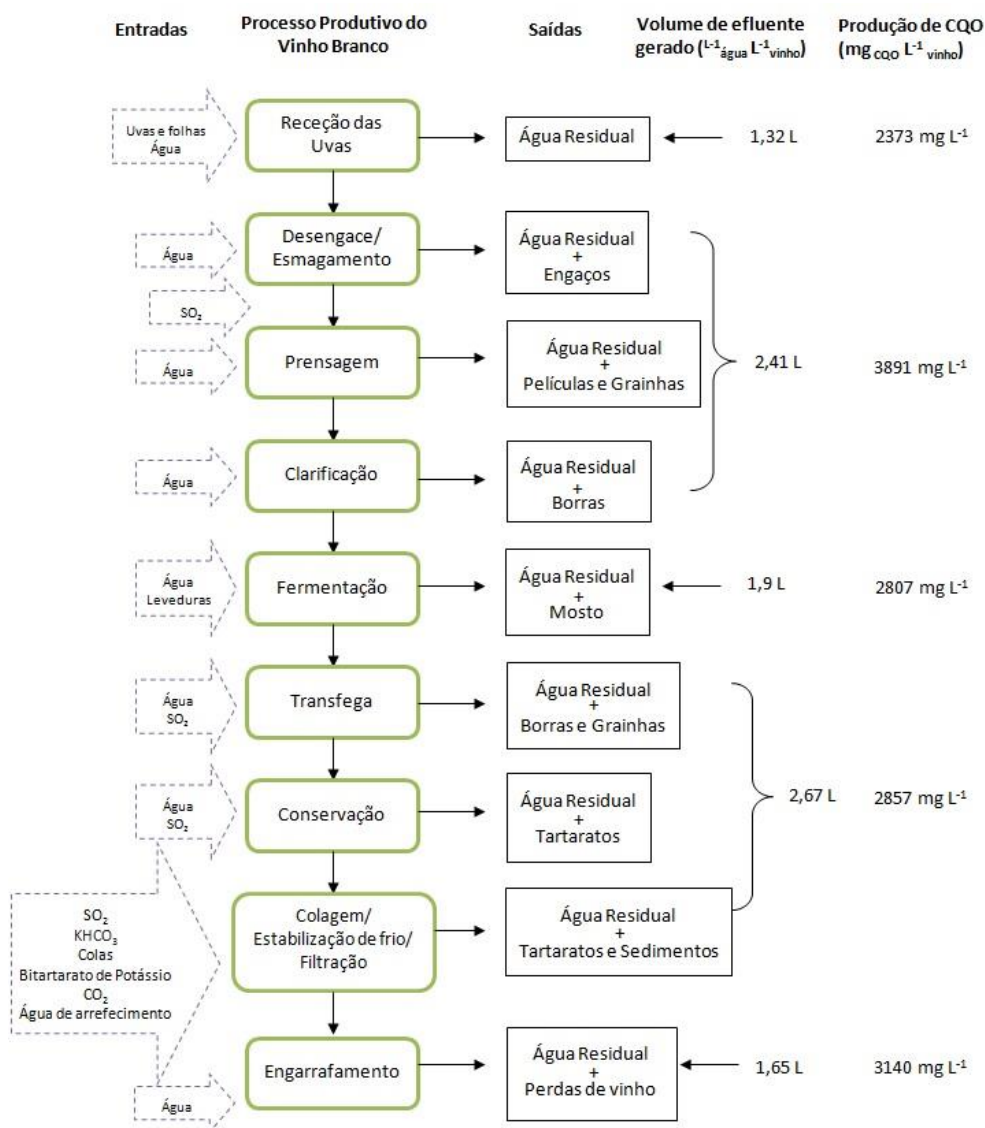


Figura 1. Descrição do processo produtivo do vinho branco

Fonte: Adaptado de Pirra, 2005; Rodrigues et al., 2006; Brito et al., 2007

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Recolha do efluente

O efluente estudado foi recolhido no mês de Outubro de 2016 na Adega Ribafreixo Sociedade Agrícola, Lda., situada na Vidigueira, Distrito de Beja.

A recolha foi efetuada no tanque de retenção (Figura 2) da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), antes de ser aplicado qualquer tipo de tratamento. As amostras foram armazenadas em recipientes de PVC com 5/6 litros de capacidade e mantidas a 4° C para a caracterização do efluente bruto que decorreu nos 2 a 4 dias seguintes à recolha, ou congeladas a -20 °C para evitar alteração das propriedades.

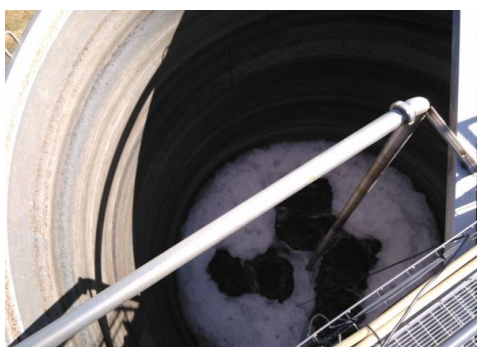


Figura 2. Tanque de retenção da ETAR

2.2. Tratamento do efluente por precipitação básica

Neste estudo foi testado um precipitante básico (cal hidratada), através da aplicação de diversas dosagens de precipitante, de forma a aumentar o pH do efluente para 8, 9, 10, 11 e 12. As várias dosagens do precipitante foram aplicadas à temperatura ambiente e com agitação.

2.3. Parâmetros analisados e métodos

No efluente recolhido e tratado foram analisados os seguintes parâmetros: pH, condutividade, turvação, CQO, fósforo total, alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína, dureza cálcica e dureza total, fenóis totais e absorvâncias características.

O pH foi medido através do método potenciométrico, utilizando um Potenciómetro Consort C 861 e um elétrodo SenTix 41. A condutividade elétrica foi medida através do método condutivimétrico num condutivímetro VWR CO 3100 H. A turvação foi analisada através do método turbidimétrico num turbidímetro WTW Turb550. O parâmetro CQO foi determinado

por digestão em meio ácido, com solução de dicromato de potássio na presença de sulfato de mercúrio e sulfato de prata em placa de digestão Techne Dri-block DB 200/3 e a sua leitura foi feita num espectrofotómetro UV-visível Thermo Scientific Helios α ao comprimento de onda de 600 nm (APHA et al., 1998). O fósforo total foi digerido em meio ácido, com desenvolvimento de cor por colorimetria através do ácido vanadomolibdofosfórico e a leitura efetuada num espectrofotómetro UV-visível ao comprimento de onda de 470 nm (APHA et al., 1998).

As alcalinidades total e à fenolftaleína foram determinadas através do método volumétrico por titulação de neutralização com ácido clorídrico (APHA et al., 1998). As durezas total e cálcica foram determinadas através do método volumétrico de complexação utilizando EDTA e indicadores Negro de Eriocromo T e Calcon, respetivamente (APHA et al., 1998).

O teor em fenóis totais foi determinado segundo o método Folin-Ciocalteu, usando o ácido gálico como padrão (Falleh et al., 2008). As absorvâncias características: 220 nm (compostos de baixo peso molecular) (Kasprzyk-Hordern et al., 2006), 254 nm (compostos aromáticos e insaturados) (APHA et al., 1998), 410 nm (cor) (Rivas et al., 2005) e 600 nm (densidade ótica celular) (Megharaj et al., 2003) foram medidas com diluição apropriada num espectrofotómetro UV-visível Thermo Scientific Helios α .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do efluente bruto

O efluente proveniente da adega apresentava uma coloração escura (vermelho escuro/castanho) com odor frutado forte. Na Tabela 1 apresentam-se as características físico-químicas do efluente bruto. O efluente bruto apresentou pH próximo da neutralidade (6,8) e baixa condutividade ($1,62 \text{ dS m}^{-1}$), estando de acordo com os valores referidos por Ioannou et al. (2013a, 2013b) (pH 6 - 8,3) e Cusick et al. (2010) e Ioannou et al. (2013a) (condutividade elétrica de $1,3 - 3,3 \text{ dS m}^{-1}$). Além disso, o efluente apresentou elevados teores de matéria orgânica ($\text{CQO} \approx 2003 \text{ mg L}^{-1}$, Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5) $\approx 1000 \text{ mg L}^{-1}$), de acordo com Lucas e Peres (2011) ($\text{CQO} = 2000 - 20000 \text{ mg L}^{-1}$) e Petruccioli et al. (2000) ($\text{CBO}_5 = 500 - 6900 \text{ mg L}^{-1}$). Também se verificou a presença de sólidos (Sólidos Totais (ST) $\approx 2041 \text{ mg L}^{-1}$, Sólidos Voláteis (SV) $\approx 1024 \text{ mg L}^{-1}$ e SST $\approx 871 \text{ mg L}^{-1}$), tal como Lucas e Peres (2011), Ioannou et al. (2013a, 2013b) e Moreira et al. (2015), com os valores de SST, ST e SV de $500 - 1500 \text{ mg L}^{-1}$, $3672 - 5040 \text{ mg L}^{-1}$ e 70 mg L^{-1} , respetivamente. A turvação foi de cerca 320 NTU, encontrando-se dentro dos valores descritos por Valderrama et al. (2012) (313 - 692 NTU) e o fósforo total foi de cerca de 210 mg L^{-1} o que está de acordo com o descrito por Montalvo et al. (2010) (250 mg L^{-1}).



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

Tabela 1. Caracterização do efluente bruto

Parâmetro	Unidade	Valor médio
pH	Escala de Sorensen	6,80 ± 0,057
Condutividade	dS m ⁻¹	1,62 ± 0,064
Turvação	NTU	320,78 ± 145,063
CQO	mg L ⁻¹	2003,3 ± 423,35
CBO ₅	mg L ⁻¹	1000,0 ± 122,47
Fósforo total	mg L ⁻¹	210,1 ± 24,35
Cálcio	mg L ⁻¹	110,8 ± 12,86
Magnésio	mg L ⁻¹	64,9 ± 21,57
Alcalinidade total/Bicarbonatos	mg L ⁻¹ CaCO ₃	815,6 ± 96,11
Dureza total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	543,5 ± 82,36
Dureza cálcica	mg L ⁻¹ CaCO ₃	276,5 ± 32,08
Dureza magnesiana	mg L ⁻¹ CaCO ₃	267,0 ± 88,74
Fenóis totais	mg L ⁻¹	25,32 ± 3,007
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	2041,2 ± 129,05
Sólidos Voláteis	mg L ⁻¹	1024,4 ± 95,64
Sólidos Suspensos Totais	mg L ⁻¹	871,1 ± 169,78
Absorvâncias características		
220 nm	cm ⁻¹	0,143 ± 0,0397 (1:50) ^a
254 nm	cm ⁻¹	0,093 ± 0,0317 (1:50) ^a
410 nm	cm ⁻¹	0,033 ± 0,0161 (1:50) ^a
600 nm	cm ⁻¹	0,067 ± 0,0050 (1:50) ^a

^a Fator de diluição utilizado para medir as absorvâncias características.

Os dados resultaram da realização de 5 réplicas de uma amostragem.

3.2. Tratamento do efluente por precipitação básica

Neste estudo, as águas residuais de adegas foram tratadas por processos de precipitação básica a diferentes condições de pH. Os efeitos visuais foram notórios, a água clareou e apresentou menos turvação, como mostra a Figura 3.

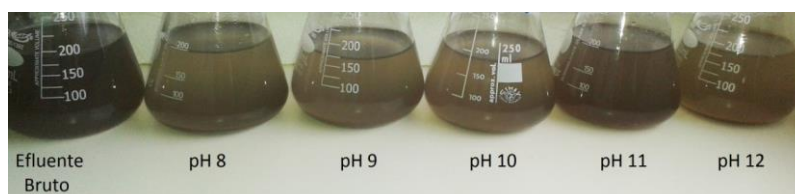


Figura 3. Efluentes Bruto e Tratados

A Figura 4 apresenta o efeito do tratamento sobre as absorvâncias características, especificamente para compostos de baixo peso molecular, compostos aromáticos e insaturados, cor e densidade ótica celular, medidas através dos comprimentos de onda 220, 254, 410 e 600 nm, respetivamente. As absorvâncias a 220, 410 e 600 nm apresentaram uma tendência de remoção semelhante. Estes parâmetros mantiveram-se constantes (com remoções superiores a 47%) entre pH 8 - 10, verificando-se aumento da eficiência de remoção para pH 11 e 12. A pH 12 foram obtidas as seguintes eficiências de remoção: 95,5% nos compostos de baixo peso molecular, 72,1% na cor e 79,2% na densidade ótica celular.

A absorvância a 254 nm referente aos compostos orgânicos de elevado peso molecular com alto grau de aromaticidade, com elevado número de duplas e triplas ligações, e grupos fenólicos não variou entre as condições operacionais estudadas (pH 8 - 12), com remoções compreendidas entre 60,1 - 69,1%. A precipitação básica tem sido geralmente utilizada para a eliminação da dureza da água, através da decarbonatação, mas também tem vindo a ser provada a sua eficiência para a remoção de moléculas orgânicas de alto peso molecular e ácidos húmicos e fúlvicos (Renou et al., 2008).

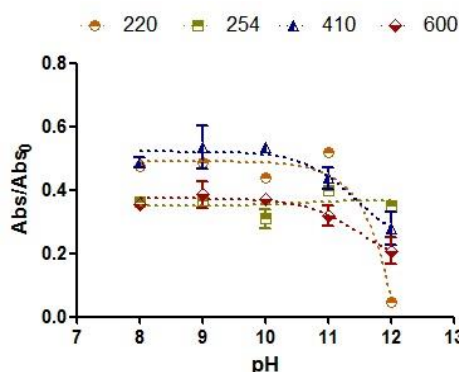


Figura 4. Efeito do tratamento nas absorvâncias características

O efeito do tratamento sobre o teor em fósforo total e fenóis totais apresenta-se na Figura 5. O fósforo total apresentou resultados semelhantes em todas as condições operacionais, com remoções entre 86,1 - 89,2%. As remoções de fenóis totais foram mais elevadas para pH 10 e 12, com valores em torno de 80%. A aplicação de processos de precipitação com cal apresenta como vantagens a não contribuição para o aumento da salinidade da água, não acarretar custos monetários muito elevados e geralmente apresenta remoções elevadas de fósforo total, SST, CQO e CBO₅ (Semerjian e Ayoub, 2003).

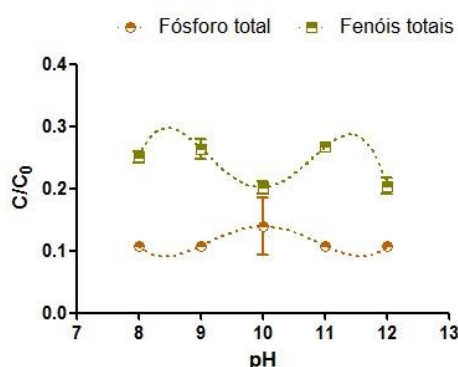


Figura 5. Efeito do tratamento no fósforo total e fenóis totais

A Figura 6 mostra o efeito do tratamento na turvação e CQO. A turvação apresentou remoções sempre superiores a 80%, verificando-se aumento da remoção para valores de pH ≥ 10 . A remoção de CQO apresentou o comportamento oposto, com eficiências de remoção mais elevadas (79,2 - 80,9%) para pH mais baixos (8 - 10). O aumento do pH de precipitação diminuiu as eficiências de remoção de CQO. Boukhoubza et al. (2009) obteve 72% de remoção de CQO ao aplicar precipitação básica a pH 12 em água residual proveniente de lagares de azeite.

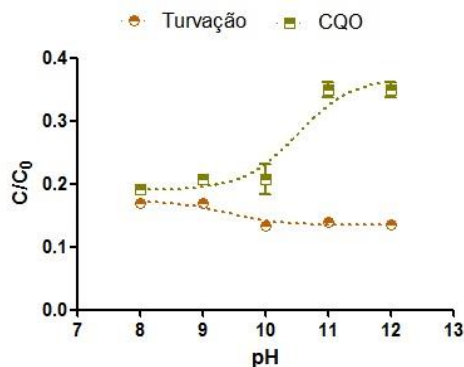


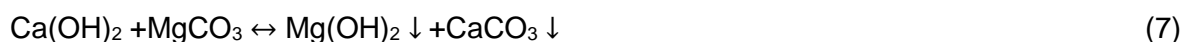
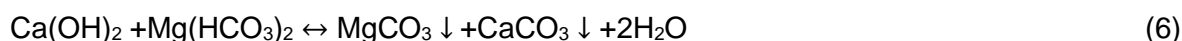
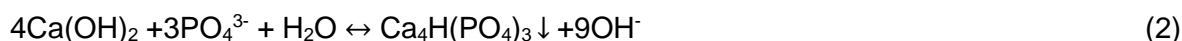
Figura 6. Efeito do tratamento na turvação e CQO



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

A aplicação de processos de precipitação básica com Ca(OH)_2 permite que ocorra na água a precipitação de fosfatos (equação 1 - 3), carbonato de cálcio (equação 4 - 7), carbonato e hidróxido de magnésio (equação 6 - 7), arrastando e precipitando as partículas coloidais em suspensão, através das seguintes reações (Semerjian e Ayoub, 2003; Renou et al., 2008; Prazeres, 2013; Prazeres et al., 2016):



Desta forma dá-se a formação de precipitado (devido ao aumento dos iões Ca^{2+} e carbono inorgânico HCO_3^-) com redução de matéria orgânica, turvação, fósforo total, SST, condutividade, cálcio e magnésio (Renou et al., 2008; Prazeres, 2013).

4. CONCLUSÃO

A produção de efluentes na indústria vitivinícola é variável ao longo do ano (Fumi et al., 1995), devido à sazonalidade provocada pela colheita das uvas, tendo a vindima uma duração de aproximadamente 3 meses. Neste período, o volume de efluente gerado é superior ao produzido no resto do ano. O efluente produzido não poderá ser descarregado no ambiente sem sofrer um tratamento eficaz, devido à sua toxicidade.

A utilização de precipitação básica é uma opção de tratamento, devido ao seu custo reduzido e à eliminação de compostos prejudiciais ao ambiente. Apesar das elevadas remoções verificadas no processo de precipitação básica, os valores obtidos são superiores aos valores limite de emissão definidos no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto (Anexo XVIII - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais), nomeadamente nos parâmetros CQO ($383,3 \text{ mg L}^{-1}$) e fósforo total ($22,8 \text{ mg L}^{-1}$). Como tal, este processo poderá funcionar como pré-tratamento, uma vez que permite uma eliminação elevada de matéria orgânica, turvação, fósforo total, fenóis totais e absorvâncias características.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Operacional Regional do Alentejo (ALENTEJO 2020, Portugal 2020) pelo co-financiamento do projeto HYDROREUSE - Tratamento e reutilização de águas residuais agroindustriais utilizando um sistema hidropónico inovador com plantas de

tomate (ALT20-03-0145-FEDER-000021), através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER). Os autores agradecem ainda à Adega Ribafreixo Sociedade Agrícola, Lda. pela cedência do efluente.

Silvana Luz agradece também à FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão de bolsa de doutoramento (SFRH/BD/129849/2017).



REFERÊNCIAS

- Aguiar N. (2016). Vinhos: Observatório vinhos. Negócios Iniciativas. Jornal de negócios n.º 3391, suplemento III.
- Agustina T., Ang H.M., Pareek V.K. (2008). Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/ photolytic reactor. Chemical Engineering Journal 135, 151-156.
- American Public Health Association (APHA) American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF). (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. APHA-AWWA-WEF. Washington, D.C.
- Anastasiou N., Monou M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treatment winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. Desalination 248, 836-842.
- Artiga P., Ficara E., Malpei F., Garrido J.M., Méndez R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. Desalination 179, 161-169.
- Boukhoubza F., Jail A., Korchi F., Loukili Idrissi L., Hannache H., Duarte J.C., Hassani L. (2009). Application of lime and calcium hypochlorite in the dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater. Journal of Environmental Management 91, 124-132.
- Braz R., Pirra A., Marco S.L, Peres J.A. (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. Desalination 263, 226-232.
- Brito A.G., Peixoto J., Oliveira J.M., Oliveira J.A., Costa C., Nogueira R., Rodrigues A. (2007). Brewery and winery wastewater treatment: some focal points of design and operation. In Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry. Capítulo 7, Vol 3. Ed. V. Oreopoulou and W. Russ. Springer. 109-131.
- Chatzilazarou A., Katsoyannos E., Gotzi O., Lalas S., Paraskevopoulos Y., Dourtoglou E., Tsaknis J. (2012). Removal of polyphenols from wine sludge using cloud point extraction. Journal of the Air & Waste management Association 60, 454-459.
- Coetzee G. Malandra L., Wolfaardt G.M., Vijoën-Bloom M. (2004). Dyateramics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent. Water S.A. 30 (3), 407-412.

Cusick R.D., Bryan B., Parker D.S., Merrill M.D., Mehanna M., Kiely P.D., Liu G., Logan B.E. (2011). Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. *Bioenergy and Biofuels* 89, 2053-2063.

Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República n.º 176/1998, Série I-A de 1998-08-01. Normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

Domínguez C.M., Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2014). Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. *Separation and purification Technology* 129, 121-128.

Falleh H, Ksouri R., Chaieb K., Karray-Bouraoui N., Trabelsi N., Boulaaba M., Abdilly C. (2008). Phenolic composition of *Cynara cardunculus* L. organs, and their biological activities. *Comptes Rendus Biologies* 331 (5), 372-379.

Fumi M.D., Parodi G., Parodi E., Silva A. (1995). Optimisation of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater. *Bioresource Technology* 52, 45-51.

Ioannou I.A, Michael C., Vakondios N., Drosou K., Xekoukoulotakis N.P., Diamadopoulos E, Fatta-Kassinou D. (2013a). Winery wastewater purification by reverse osmosis and oxidation of the concentrate by solar photo-Fenton. *Separation and Purification Technology* 118, 659-669.

Ioannou L., Velegraki T., Michael C., Montazavinos D., Fatta-Kassinou D. (2013b). Sunlight, iron and radicals to tackle the resistant leftovers of biotreated winery wastewater. *Photochemical & Photobiological Sciences* 12, 664-670.

Ioannou L.A., Puma G.L., Fatta-Kassinou D. (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* 286, 343-368.

Kasprzyk-Hordern B., Raczyk-Stanislawa U., Swietlik J., Nawrocki J. (2006). Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B* 62 (3-4), 345-358.

Lourenço M. (2017). Caracterização do setor do vinho em Portugal. 6.ª Conferência da central de balanços. Modernização do tecido empresarial português. Banco de Portugal. Évora, 21p.

Lucas M.S., Peres J.A. (2011). Processos de tratamento de efluentes vinícolas: Breve perspectiva. In *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Série II*, n.º 122. Lisboa, 41-47.

Megharaj M., Avudainayagam S. Naidu R. (2003). Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Current Microbiology* 47 (1), 51-54.

Montalvo S., Guerrero L., Rivera R., Chica A., Martín A. (2010). Kinetic evaluation and performance of pilot-scale fed-batch aerated lagoons treating winery wastewaters. *Bioresource Technology* 101, 3452-3456.

Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. (2015). Remediation of winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Research* 75, 95-108.

Petruccioli M., Duarte J.C., Federici F. (2000). High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 90 (4), 381-386.

Pirra, A.J.D. (2005). Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região Demarcada do Douro. Dissertação para obtenção do grau de doutor. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 326p.

Prazeres A.R., Rivas J., Almeida M.A., Patanita M., Dôres J., Carvalho F. (2016). Agricultural reuse of cheese whey wastewater treatment by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management. *Agricultural Water Management* 167, 62-74.

Prazeres, A.R.S. (2013). Tratamientos integrados aplicados a aguas residuales procedentes de pequeñas y medianas queserías. Dissertação de Doutoramento. Universidad de Extremadura. Badajoz, 464p.

Renou S., Poilain S., Givaudan J.G., Moulin P. (2008). Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 313, 9-22.

Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Gimeno O., Frades J. (2005). Study of different integrated physical-chemical + adsorption processes for landfill leachate remediation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (8), 2871-2878.

Rodrigues A.C., Oliveira J.M., Oliveira J.A., Peixoto J., Nogueira R., Brito A.G. (2006). Tratamento de efluentes vitivinícolas: uma caso de estudo na região dos vinhos verdes. *Indústria e Ambiente* 40, 20-25.

Semerjian L., Ayoub G.M. (2003). High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research* 7, 389-403.

Solís R.R., Rivas F.J., Ferreira L.C., Pirra A., Peres J.A. (2017). Integrated aerobic biological-chemical treatment of winery wastewater diluted with urban wastewater. LED-based photocatalysis in the presence of monoperoxysulfate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53 (2), 124-131.

Valderrama C., Ribera G., Bahí N., Rovira M., Giménez T., Nomen R., Lluch S., Yuste M., Martínez-Lladó X. (2012). Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR). A comparative case study. *Desalination* 306, 1-7.