

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto Sensu*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

GABRIELA PEREIRA ROVEROTO

**TRATAMENTO SECUNDÁRIO E TERCIÁRIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE MICRO
CERVEJARIA EM REATOR EM BATELADA COM AERAÇÃO INTERMITENTE**

PONTA GROSSA
2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto Sensu*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

GABRIELA PEREIRA ROVEROTO

**TRATAMENTO SECUNDÁRIO E TERCIÁRIO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE MICRO
CERVEJARIA EM REATOR EM BATELADA COM AERAÇÃO INTERMITENTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Claudia Barana

Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Araújo Vuitik

PONTA GROSSA
2019

R873 Roveroto, Gabriela Pereira
Tratamento secundário e terciário de água residuária de micro cervejaria em reator em batelada com aeração intermitente / Gabriela Pereira Roveroto. Ponta Grossa, 2019.
71 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Claudia Barana.
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Araújo Vuitik.

1. Tratamento biológico. 2. Dqo. 3. Nitrificação e desnitrificação simultâneas. 4. Aeração intermitente. 5. Cervejaria artesanal. I. Barana, Ana Claudia. II. Vuitik, Guilherme Araújo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. IV.T.

CDD: 663.1

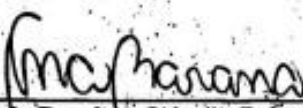
TERMO DE APROVAÇÃO

GABRIELA PEREIRA ROVEROTO

Tratamento secundário e terciário de água residual de micro cervejaria em reator em batelada com aeração intermitente

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Ana Cláudia Barana - UEPG - PR


Prof. Dr. Deize Dias Lopes - UEL - PR


Prof. Dr. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic - USP - SP

Ponta Grossa, 13 de junho de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora Aparecida, que esteve presente em todos os momentos de fraqueza, pela força, inspiração e proteção.

Aos meus pais, Laura e Valdomiro, pelo amor incondicional, a minha fonte de força e inspiração, agradeço por todo apoio e dedicação nos momentos difíceis, não teria conseguido sem vocês!

Aos meus irmãos, Felipe e Henrique, são vocês que me fazem querer ser cada vez melhor, obrigada pelo amor incondicional de vocês por mim, pelo carinho em momentos bons ou ruins. Vocês e nossos pais são o motivo da minha felicidade. Amo vocês!

À minha querida orientadora Ana Cláudia Barana, pela orientação deste trabalho, por todo o suporte e paciência, e além de tudo, pela amizade e respeito durante todo esse tempo em que trabalhamos juntas!

Ao meu co-orientador Guilherme Vuitik, pelo auxílio e disposição do seu tempo nos momentos em que precisei.

Aos meus companheiros de laboratório, Jessica, Taisa e João Guilherme, obrigada por toda ajuda, pela companhia nos dias em que passamos no laboratório e pela amizade!

A todos os meus amigos, obrigada por estarem sempre comigo, nos momentos bons e ruins, em especial as minhas companheiras de mestrado Giuliane, Jessica e Daniele.

A todos os professores do departamento de Engenharia de Alimentos, sempre dispostos a ajudar em todos os momentos que precisei de auxílio.

À laboratorista Denise, agradeço imensamente por toda ajuda durante todos os dias de análise, sempre com um sorriso no rosto que contagiava.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Engenharia de Alimentos e ao Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelas portas sempre abertas, por me fornecer formação e por ser minha segunda casa durante todos esses anos de caminhada acadêmica.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

A Bioproj Tecnologia Ambiental pelo fornecimento do material para a realização do trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a performance de um reator em escala de bancada, em batelada, com utilização de MiniBiobobs® como meios suportes para fixação da biomassa e criação de ambientes aeróbios, anóxicos e anaeróbios no reator. O reator foi operado com aeração intermitente, variando o tempo de aeração (TA) e tempo de detenção hidráulica (TDH). Foi avaliada a redução dos teores de demanda química de oxigênio (DQO) e de nitrogênio total (NT) da água residuária gerada por uma cervejaria artesanal, as chamadas microcervejarias. Obteve-se eficiência de remoção de DQO de 42 a 92%, e nitrogênio total de 21 a 86%. Os melhores resultados foram obtidos com TDH de 20 horas, ciclo de aeração/sem aeração de 3h/1h, afluente com DQO e NTK de 2682 e 25 mg.L⁻¹, respectivamente. Nessas condições foi possível obter efluente com concentração de DQO de 209 mg.L⁻¹, NTK de 2,97 mg.L⁻¹ e de nitrato 0,67 mg.L⁻¹. O nitrito não foi identificado em nenhuma condição estudada, tanto no afluente quanto no efluente. O processo de amonificação e nitrificação foi prejudicado pela alta carga orgânica do efluente, que prejudicou a atuação e desenvolvimento das bactérias, sendo fator limitante do processo. Foi possível obter taxas de nitrificação no sistema de até 86% na melhor condição, na qual tinha uma alta disponibilidade de oxigênio e tempo de reação maior, auxiliando no processo. Na pior condição foi obtida taxa de nitrificação de 27,60%, com TDH de 8 horas e ciclo de aeração/sem aeração de 1h/3h. O processo de desnitrificação apresentou eficiências da ordem de 78 a 97%. As constantes cinéticas de velocidade de reação (k) obtidas na melhor condição foram de 0,1774 h⁻¹ para o consumo de matéria orgânica e 0,1723 h⁻¹ para o consumo de nitrogênio, sendo ajustadas para uma reação de primeira ordem. Nos demais experimentos foi possível observar um decréscimo nos valores de k, que diminuíram conforme o tempo de aeração no sistema era menor, o que mostra que a fornecimento de oxigênio auxiliou positivamente na velocidade de reação. A correção da alcalinidade no afluente auxiliou positivamente nas eficiências de remoção de DQO e NTK. Sem correção da alcalinidade a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio diminuiu de 92 e 86%, respectivamente, para 78 e 43%. A análise de número mais provável (NMP) para bactérias oxidadoras de amônia e nitrito e desnitrificantes realizadas na melhor condição operacional mostrou a presença dessas bactérias na biomassa do reator, comprovando a remoção de nitrogênio pelo sistema NDS. Dessa maneira pode-se concluir que o sistema estudado é viável de ser utilizado por cervejarias para a redução de DQO e NTK em um único reator.

Palavras-chave: tratamento biológico, DQO, nitrificação e desnitrificação simultaneas, aeração intermitente, cervejaria artesanal.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the performance of a batch reactor on a bench scale, using MiniBiobobs[®] as media supports for biomass fixation and creation of aerobic, anoxic and anaerobic environments in the reactor. The reactor was operated with intermittent aeration, varying the aeration time (AT) and hydraulic retention time (HRT). It was evaluated the reduction of the chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (TN) of the wastewater generated by an artisanal brewery, the so-called microbreweries. COD removal efficiency was obtained from 42 to 92%, and total nitrogen from 21 to 86%. The best results were obtained with TDH of 20 hours, aeration/non-aeration cycle of 3h/1h, affluent with COD and TN of 2682 and 25.60 mg.L⁻¹, respectively. Under these conditions it was possible to obtain effluent with COD concentration of 209 mg.L⁻¹, NT of 2.97 mg.L⁻¹ and nitrate 0.67 mg.L⁻¹. Nitrite was not identified in any of the studied conditions, both in the affluent and in the effluent. The process of ammonification and nitrification was affected by the high organic load of the effluent, which impaired the performance and development of the bacteria, being a limiting factor of the process. It was possible to obtain nitrification rates in the system of up to 86% in the best condition, in which it had a high oxygen availability and a longer reaction time, aiding in the process. In the worst condition, a nitrification rate of 27% was obtained, with a TDH of 8 hours and an aeration/non-aeration cycle of 1h/3h. Denitrification process had rates between 78 and 97%. The reaction kinetic constants (k) obtained in the best condition were 0.1774 h⁻¹ for organic matter consumption and 0.1173 h⁻¹ for nitrogen consumption, and were adjusted to a first-order reaction. In the other experiments it was possible to observe a decrease in the k values, which decreased as the aeration time in the system was lower, which shows that the oxygen supply positively helped the reaction rate. The correction of alkalinity in the affluent positively helped in the removal efficiencies of COD and TN. Without correction of alkalinity, the efficiency of removal of organic matter and nitrogen decreased from 92 and 86%, respectively, to 78 and 43%. The most probable number (MPN) analysis for oxidant bacteria of ammonia and nitrite and denitrifiers performed in the best operational condition showed the presence of these bacteria in the biomass of the reactor, proving the nitrogen removal by the SND system. In this way it can be concluded that the studied system is feasible to be used by breweries for the reduction of COD and TN in a single reactor.

Keywords: biological treatment, COD, simultaneous nitrification and denitrification, intermittent aeration, craft breweries.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	-	Fluxograma do processo de produção de cerveja.....	18
FIGURA 2	-	Transformação do Nitrogênio.....	22
FIGURA 3	-	Esquema do sistema NDS.....	26
FIGURA 4	-	Esquema de operação do reator em batelada.....	27
FIGURA 5	-	Fluxograma das etapas realizadas durante o trabalho	30
FIGURA 6	-	Foto do Mini Biobob®	31
FIGURA 7	-	Esquema do sistema em escala de bancada.....	32
FIGURA 8	-	Mini Biobobs® inoculados.....	33
FIGURA 9	-	Reator em operação.....	34
FIGURA 10	-	Correlação entre DQO efluente e tempo de aeração (TA).....	46
FIGURA 11	-	Correlação entre DQO efluente e TDH.....	47
FIGURA 12	-	Gráfico da concentração de matéria orgânica, expressa em DQO, em função da taxa de reação em cada ciclo de 4 horas nas diferentes formas de fornecimento de oxigênio.....	58
FIGURA 13	-	Gráfico da concentração de NTK em função da taxa de reação em cada ciclo de 4 horas nas diferentes formas de fornecimento de oxigênio.....	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	-	Características dos efluentes gerados em cervejaria.....	12
TABELA 2	-	Padrão de lançamento de efluentes.....	13
TABELA 3	-	Parâmetros e Métodos de Análises.....	35
TABELA 4	-	Estratégia operacional.....	36
TABELA 5	-	Médias e desvio padrão dos resultados de DQO afluente e efluente e eficiência de redução de DQO dos ensaios estudados.....	44
TABELA 6	-	Resultados das médias das análises de NTK, N-NH ₄ , N-NO ₂ e N-NO ₃ do afluente e efluente de todos os experimentos.....	49
TABELA 7	-	Eficiência de remoção de nitrogênio, nitrificação e desnitrificação para os experimentos.....	50
TABELA 8	-	Carga orgânica afluente.....	53
TABELA 9	-	Valores médios de pH afluente e efluente.....	54
TABELA 10	-	Concentração da alcalinidade real afluente, afluente após correção, teórica efluente e real efluente em todos os experimentos.....	55
TABELA 11	-	Valores de DQO, NTK, N-NH ₄ , N-NO ₂ , N-NO ₃ , pH e alcalinidade para o melhor experimento sem a correção da alcalinidade.....	56
TABELA 12	-	Comparação das eficiências de remoção de DQO e Nitrogênio Total, Nitrificação e Desnitrificação com e sem a correção da alcalinidade.....	56
TABELA 13	-	Velocidade de consumo de DQO nos diferentes ciclos.....	57
TABELA 14	-	Velocidade de consumo de nitrogênio total nos diferentes ciclos.....	60
TABELA 15	-	Número mais provável de bactérias nitrificantes (BOA e BON) e desnitrificantes no melhor experimento.....	62
TABELA 16	-	Concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.....	63

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	9
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1.	EFLUENTE DA INDUSTRIA CERVEJEIRA.....	11
2.2.	PRINCIPAIS PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DOS DANOS CAUSADOS AOS CORPOS D'ÁGUA DEVIDO AO LANÇAMENTO DE EFLUENTES.....	13
2.2.1.	Oxigênio Dissolvido.....	13
2.2.2.	Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	14
2.2.3.	Demanda Química de Oxigênio.....	14
2.2.4.	Teor de Sólidos.....	15
2.2.5.	Nitrogênio.....	16
2.2.6.	Temperatura.....	16
2.2.7.	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	16
2.2.8.	Alcalinidade.....	17
2.3.	TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CERVEJARIA.....	17
2.4.	REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	20
2.4.1.	Processos convencionais para remoção de nitrogênio.....	21
2.4.2.	Nitrificação e Desnitrificação simultâneas (NDS).....	25
2.5.	AERAÇÃO INTERMITENTE.....	26
2.6.	REATOR EM BATELADA.....	27
3.	OBJETIVOS.....	29
3.1.	OBJETIVO GERAL.....	29
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1.	MATERIAL.....	30
4.1.1.	Substrato.....	30
4.1.2.	Reator em Batelada.....	30
4.1.2.1.	Características físicas do reator.....	31
4.1.2.2.	Material suporte.....	31
4.1.2.3.	Aeração e temperatura.....	31
4.1.2.4.	Alimentação e recirculação.....	32
4.2.	MÉTODOS.....	34

4.2.1.	Análises Físico-Químicas.....	34
4.2.2.	Cálculo da Eficiência do Reator.....	35
4.2.3.	Estratégia Operacional.....	36
4.2.4.	Adaptação da biomassa.....	37
4.2.5.	Ensaio cinéticos.....	37
4.2.6.	Correção da alcalinidade afluenta.....	38
4.2.7.	Cálculo da alcalinidade teórica.....	39
4.2.8.	Quantificação dos microrganismos nitrificantes e desnitrificantes – NMP.....	39
4.2.8.1.	Microrganismos nitrificantes.....	39
4.2.8.2.	Microrganismos desnitrificantes.....	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1.	Tratamento biológico da água residuária.....	44
5.1.1.	Avaliação da redução de DQO.....	44
5.1.2.	Remoção de nitrogênio.....	49
5.1.3.	pH e Alcalinidade.....	54
5.1.4.	Ensaio Cinéticos.....	57
5.1.4.1.	Cinética do consumo de matéria orgânica (DQO).....	57
5.1.4.2.	Cinética do consumo de nitrogênio.....	59
5.1.5.	Análise de NMP.....	61
5.1.6.	Remoção de Sólidos.....	62
6.	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

As atividades agroindustriais podem causar impactos ao meio ambiente e provocar alterações físicas, químicas e biológicas, que podem prejudicar a vida dos seres humanos e outras espécies. O lançamento indevido de efluentes com elevado teor de matéria orgânica em um corpo d'água implica na sua poluição e depleção da concentração do oxigênio dissolvido, impedindo o desenvolvimento de seres aeróbios. Já a presença de compostos nitrogenados, além de causar eutrofização, é responsável por causar doenças no homem, quando na forma oxidada, como alguns tipos de câncer.

A eutrofização dos corpos d'água é um problema que ocorre em ambientes aquáticos atingidos por efluentes ricos em nitrogênio, entre eles o esgoto doméstico, fertilizantes agrícolas e águas residuárias industriais, ocasionando a multiplicação de algas na superfície, que dificulta ou impede a penetração da luz, fato que implica na redução da taxa fotossintética nas camadas inferiores dos rios e lagos. Dentre as águas residuárias industriais, as produzidas pela indústria de alimentos tem alta concentração orgânica e nitrogenada.

A indústria cervejeira, um dos principais ramos da indústria de alimentos, produz águas residuárias com elevada concentração orgânica, de 2.000-6.000 mgDQO.L⁻¹, e presença de nitrogênio, na faixa de 25-80 mg.L⁻¹, teores que variam com o tipo de processo utilizado. Dentre os insumos mais utilizados na fabricação da cerveja, a água é um dos principais, pois além de constituinte mais volumoso presente no produto acabado, também é utilizado em operações de limpeza e transporte. Para cada litro de cerveja geram-se cerca de 3 a 10 L de efluente. A realização de um tratamento adequado nas águas residuárias geradas pelas cervejarias é importante para que o efluente tratado esteja de acordo com o que exige a legislação e, também, possibilitar o reuso do mesmo.

A resolução CONAMA 430 de 2011 determina como padrão de lançamento para o parâmetro nitrogênio amoniacal, o valor de 20 mg.L⁻¹. Já o padrão para DQO é definido em nível regional. Na região de Ponta Grossa, de acordo com a Instrução Normativa N° 3 – 001 da Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMMA), em seu Anexo 11, o valor máximo de DQO para lançamento de um efluente proveniente de cervejaria é de 200 mg.L⁻¹. As cervejarias utilizam tratamentos primários e secundários para tratar suas águas residuárias, os quais tem por objetivo reduzir a concentração

orgânica das mesmas. Já os métodos terciários de tratamento, que tem por objetivo remover, entre outros compostos, o nitrogênio e fósforo, não são tão utilizados.

Pesquisas realizadas por Jenzura et al. (2018), Leick et al. (2017), Wosiack et al. (2015) e Moura et al. (2018) com a utilização de um único reator para remoção de DQO e nitrogênio mostram resultados de eficiência altos para remoção desses poluentes. A utilização de meios suportes a base de espuma para o desenvolvimento dos microrganismos possibilita a criação de ambientes aeróbios e anaeróbios em um único ambiente. Essa dupla condição permite a remoção de nitrogênio pelo sistema de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) e a remoção de matéria orgânica por meio aeróbio e anaeróbio. Essa tecnologia pode resultar em redução dos custos de implantação e operação de uma estação de tratamento de efluentes (ETE), pois diminui os custos com aeração do sistema e necessita de menores espaços, além de diminuir a produção de lodos biológicos.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a performance do reator em batelada com aeração intermitente e em leito fixo à base de espuma de poliuretano, variando parâmetros de tempo de aeração e tempo de detenção hidráulica, na remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada do efluente gerado pela indústria cervejeira.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EFLUENTE DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

O processo de produção da cerveja utiliza água em grandes quantidades, não somente de forma direta no produto, mas, também em processos de aquecimento, resfriamento, limpeza, fermentação e filtragem, produzindo grande quantidade de águas residuais. Como resultado tem-se a geração entre 3 e 10L de efluente por litro de cerveja produzida (SIMATE et al., 2011). Embora os efluentes de cervejaria tenham elevados teores de DQO (Demanda Química de Oxigênio), a maior parte da matéria orgânica é constituída por compostos de fácil biodegradação, como açúcares, amidos e proteínas. Os principais causadores da alta concentração orgânica no efluente são restos do produto, produtos de limpeza e desinfecção, antiespumantes e restos de levedura. Os efluentes provindos das etapas de fermentação e filtragem são ricos em compostos orgânicos e tem valores altos de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), e mesmo que constitua uma pequena parte do efluente total, cerca de 3%, representa cerca de 97% da DBO total (SIMATE et al., 2011; VENTURINI FILHO et al., 2011).

As águas residuárias de cervejaria apresentam normalmente grande quantidade de proteína, carboidratos, etanol, levedura e sólidos em suspensão. O descarte em corpos d'água sem nenhum tratamento pode causar poluição da água devido aos nutrientes presentes, levando ao crescimento de algas e esgotando o oxigênio que a vida aquática necessita, causando a eutrofização (EYVAZ, 2016; ISLAM; SULTANA; RAHAMAN, 2016; BREWERY WASTEWATER, 2017).

Estudos realizados em efluentes de cervejarias indicaram que o efluente apresenta uma grande variação nas características das águas residuais em termos de demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio e concentrações de sólidos. Na Tabela 1 estão descritas as características dos efluentes gerados em cervejarias.

Tabela 1 - Características dos efluentes gerados em cervejaria

Parâmetros	Valores
pH	3 – 12
Temperatura (°C)	18 – 40
DQO (mg L ⁻¹)	2000 – 6000
DBO (mg L ⁻¹)	1200 – 3600
DQO/DBO	1,667
PO ₄ (mg L ⁻¹)	10 – 50
NTK (mg L ⁻¹)	25 – 80

Fonte: Rao et al. (2007).

Onde= NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl; PO₄: fosfato; DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

O crescimento deste ramo de indústrias, e a conseqüente geração de efluentes, aumenta a preocupação com a poluição ambiental, pois a maioria das cidades brasileiras tem estações de tratamento de efluentes (ETE) originalmente projetadas para o tratamento de efluentes domésticos, e dessa maneira a descarga de efluentes industriais, como o da indústria cervejeira gera várias dificuldades no processo de tratamento devido à composição variável das águas residuárias (SIMATE et al., 2011).

A ISO 14001 é um dos principais condutores do Sistema de Gestão Ambiental (SGA) nas indústrias, que tem como foco implementar, manter e melhorar um SGA para assegurar conformidade com a política ambiental e demonstrar tal conformidade a terceiros. Dessa maneira, as empresas se comprometem com a prevenção da poluição e realização de melhorias contínuas como parte do ciclo normal de gestão empresarial. Na Resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357/2005, o termo efluente é usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes, mesmo que tratados, já nas demais classes de corpos d'água os efluentes não podem exceder as condições e padrões de lançamento e de qualidade de água para sua respectiva classe, além de atender demais exigências aplicáveis. Segundo a Resolução CONAMA Nº 430/2011, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se estiverem de acordo com as especificações apresentadas na Tabela 2. Observa-se nesta Resolução que o padrão de lançamento para nitrogênio

amoniacoal é de 20 mg.L⁻¹. A Prefeitura Municipal de Ponta Grossa, com a Instrução Normativa N° 3 – 001 da Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SMMA), em seu Anexo 11, estabelece padrões para o lançamento de efluentes líquidos, direta ou indiretamente, nos corpos de água de acordo com o tipo de indústria e o efluente gerado, além de seguir as normas brasileiras citadas acima, estabelece padrões próprios e característicos de cada tipo de indústria, a cerveja está dentro da categoria bebidas com padrão para o lançamento de 200 mg/L de DQO.

Tabela 2 - Padrão de lançamento de efluentes

Parâmetros	Valores Especificados
pH	5 – 9
Temperatura	< 40 °C
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL.L ⁻¹
Óleos Minerais	Até 20 mg.L ⁻¹
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	Até 50 mg.L ⁻¹
Materiais Flutuantes	Ausência
DBO	Remoção Mínima de 60%
Nitrogênio Amoniacoal Total	Até 20 mg.L ⁻¹

Fonte: Resolução CONAMA 430/2011

2.2. PRINCIPAIS PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DOS DANOS CAUSADOS AOS CORPOS D'ÁGUA DEVIDO AO LANÇAMENTO DE EFLUENTES

Os parâmetros para avaliação dos danos causados aos corpos d'água são vários. Estão descritos a seguir os principais e os que têm maior relevância em relação com o presente trabalho.

2.2.1. Oxigênio Dissolvido

O oxigênio é um gás pouco solúvel em água e sua solubilidade depende de fatores como a pressão, temperatura e sais dissolvidos. O termo Oxigênio Dissolvido refere-se à concentração de oxigênio dissolvido na água em mg.L⁻¹, essa concentração é um fator limitante para a manutenção da vida aquática e de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais e estações de tratamento de esgotos. Durante o processo de degradação da matéria orgânica, a concentração de oxigênio no meio é reduzida, pois as bactérias aeróbias decompositoras fazem uso

do oxigênio em seus metabolismos respiratórios. Uma das causas mais frequentes de mortalidade dos seres aquáticos é a queda na concentração de oxigênio nos corpos d'água (CETESB, 1991).

A Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, estabelece que o valor mínimo de oxigênio dissolvido para preservação da vida aquática em rios classe 2 é de 5,0 mg.L⁻¹. Concentrações de oxigênio abaixo de 2,0 mg.L⁻¹ criam uma condição perigosa, denominada hipóxia, onde a maior parte dos seres aeróbios não consegue se desenvolver.

2.2.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um dos parâmetros de maior importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água, é utilizado para quantificar a concentração de oxigênio em um determinado período de tempo e à temperatura específica, necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia e transformá-la em uma forma inorgânica estável (VON SPERLING, 2005). O tempo de 5 dias e temperatura de 20 °C são usados como referência para determinar a DBO de uma água residuária (CETESB, 1991).

2.2.3. Demanda Química de Oxigênio

O parâmetro DQO refere-se à quantidade necessária de oxigênio para oxidação da matéria orgânica (oxigênio consumido) por meio de um agente químico, sendo um dos principais parâmetros nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais. O despejo de origem industrial é um fator que faz com que ocorra o aumento da concentração de DQO nos corpos d'água. Em conjunto com a DBO, a DQO torna-se muito útil para observar a biodegradabilidade de despejos. Determinar a DQO tem demonstrado ser bastante eficiente no controle de sistemas de tratamentos anaeróbios de efluentes. O poder de oxidação do dicromato de potássio, por exemplo, é maior do que o poder resultante de microrganismos. Esta capacidade faz com que os resultados de DQO sejam superiores aos da DBO ou no máximo iguais. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais próximo este valor for da DQO significa maior degradabilidade de um efluente (VON SPERLING, 2005).

A análise de DBO não é viável como análise de rotina, pois demora 5 dias para que o resultado seja obtido, assim observando-se a relação DQO/DBO pode-se estimar o valor da DBO através da análise de DQO que pode ser realizada diariamente e até várias vezes ao dia. Os tratamentos biológicos são aplicados quando a relação entre DQO/DBO é menor que 3, valores muito acima desta relação indicam grande possibilidade de ineficiência, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, além do efeito tóxico que pode ser exercido pela fração não biodegradável sobre os microrganismos (CETESB, 1991; CETESB, 2009). O efluente de cervejaria tem características que permitem a utilização do tratamento biológico, com uma relação DQO/DBO de cerca de 1,7 (RAO et al., 2007).

2.2.4. Teor de Sólidos

A determinação da concentração de sólidos no efluente é ferramenta importante para realizar a caracterização do mesmo. São determinações baseadas na análise gravimétrica, as quais utilizam massas de resíduos secos e calcinados presentes em amostras brutas, no caso de sólidos totais, e em amostras filtradas, no caso de sólidos dissolvidos em suspensão. As frações de sólidos orgânicos e inorgânicos também são determinados através da determinação dos sólidos voláteis (FORESTI et al., 2005).

Nos estudos para caracterização e controle de esgotos e efluentes industriais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos auxiliam no controle operacional. A concentração de sólidos em suspensão voláteis, que são utilizados em sistemas de lodos ativados suspensos, para estimar a concentração de microrganismos decompositores de matéria orgânica, e embora não representem a fração ativa da biomassa presente, são eficientes para análises de rotina (FORESTI et al., 2005; PIVELI; KATO, 2006; SAWYER; McCARTY, 1978).

A remoção de sólidos pode ocorrer nos efluentes, de maneira mais fácil em sua forma suspensa do que no estado coloidal, pois os colóides são menores e mais estáveis, sendo removidos por sedimentação, mas com a utilização de processos de coagulação e floculação, enquanto os sólidos em suspensão são removidos por sedimentação simples. No tratamento biológico de efluentes industriais predominantemente orgânicos ocorre uma redução na concentração dos sólidos voláteis (FORESTI et al., 2005; PIVELI; KATO, 2006; SAWYER; McCARTY, 1978).

2.2.5. Nitrogênio

As formas de nitrogênio nos efluentes são diversas e mudam de acordo com o estado de oxidação, como o nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3 e NH_4^+) e o nitrogênio orgânico ($\text{N}_{\text{-org}}$), as quais juntamente com o nitrogênio molecular (N_2) formam o ciclo do nitrogênio. O tratamento dos efluentes com a remoção de nitrogênio baseiam-se na utilização de bactérias que realizam os processos de amonificação, nitrificação, assimilação e desnitrificação para a transformação biológica do nitrogênio até a forma molecular mais simples, e sua conseqüente remoção da água residuária. Dessa maneira, para a determinação destas formas intermediárias de nitrogênio a fim de monitoramento do tratamento biológico é feita a determinação do nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total ($\text{N}_{\text{-org}} + \text{NH}_4^+$) (VON SPERLING, 2005).

2.2.6. Temperatura

O controle da temperatura em estações de tratamento de efluentes é muito importante, pois a maior parte dos microrganismos possui faixa de temperatura ótimas para reprodução. O tratamento biológico de efluentes é bastante influenciado pela temperatura, pois depende da viabilidade e crescimento dos microrganismos, a faixa ideal para atividade biológica se dá entre 25 e 35 °C, sendo necessário que a temperatura seja mantida na faixa, pois em valores diferentes do ideal, o desenvolvimento e atuação dos microrganismos será prejudicado. Em processos físico-químicos como a precipitação química, em que ocorre equilíbrio, também é dependente da temperatura, mas não de forma tão significativa quanto em processos biológicos (PIVELI; KATO, 2006; SAWYER; McCARTY, 1978).

2.2.7. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O Potencial Hidrogeniônico é medido através do potenciômetro e está relacionada com a concentração hidrogeniônica do efluente. A determinação desse parâmetro é importante em qualquer tipo de tratamento utilizado, seja físico, químico ou biológico, pois pode afetar as fases do tratamento, como por exemplo no tratamento biológico de efluentes onde os microrganismos necessitam de uma faixa de pH ideal, dessa maneira, se o valor não estiver de acordo com o ideal a atuação

dos microrganismos é prejudicada e conseqüentemente diminui a eficiência de tratamentos biológicos, devendo dessa maneira, ser corrigido com a adição de sais (PIVELI; KATO, 2006; VON SPERLING, 2005).

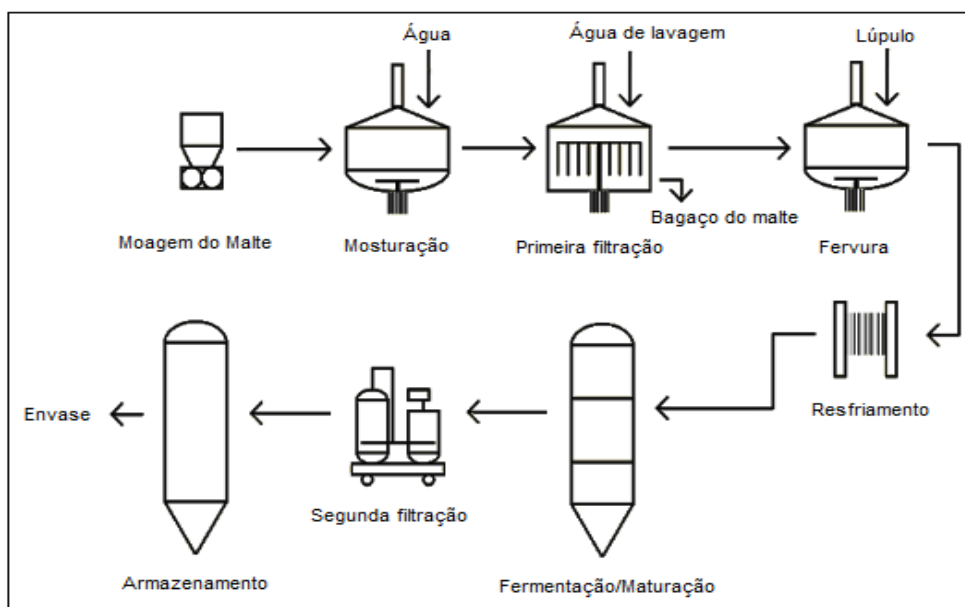
2.2.8. Alcalinidade

A alcalinidade de um efluente está relacionada com sua capacidade de reagir com bases e ácidos, quanto maior for o valor, mais alta a capacidade de manter o pH do meio estável. A importância desse parâmetro para o tratamento biológico de efluentes é grande, pois os microrganismos utilizados no processo produzem de maneira frequente ácidos ou gases que podem alterar o valor do pH, dessa maneira, com uma alta alcalinidade na água residuária, o pH se manterá estável e não prejudicará a atuação dos microrganismos e o processo (FORESTI et al., 2005).

2.3. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CERVEJARIA

O processo produtivo da cerveja conta com várias etapas, como a moagem do malte, mosturação ou brassagem, filtração, fervura, fermentação, segunda filtração, e por fim o armazenamento e envase (Figura 1). Em algumas cervejarias, como as microcervejarias, que produzem cervejas artesanais, a segunda filtração não é realizada. Dentro dessas etapas, os efluentes são gerados em largas escalas e com diferentes cargas, e juntamente com a água utilizada para lavagem das dornas, formam o efluente final (BRIGGS et al., 2004).

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção de cerveja.



Fonte: BRIGGS et al. (2004)

O tratamento do efluente de cervejaria exige etapas que promovam a remoção da elevada carga de matéria orgânica. As grandes empresas, então, utilizam plantas de tratamento de efluentes em sua própria cervejaria, que se dividem em tratamentos preliminares, primários, secundários e, em alguns casos, tratamento terciário.

Os tratamentos preliminares são compostos por processos físicos. Os primários por processos físicos e químicos. Os tratamentos secundários são compostos por processos biológicos, cuja função é a remoção de matéria orgânica dissolvida. Os tratamentos terciários englobam todos os processos utilizados para a remoção de nutrientes e outros compostos recalcitrantes.

Nas cervejarias, os tratamentos preliminares são feitos para a remoção de sólidos grosseiros e em suspensão, como rótulos, tampas, cacos de vidro, areia, grãos e outros sólidos de grandes dimensões. Essa remoção ocorre através de grades, telas e caixas de areia. No tratamento primário é feita remoção de sólidos com partículas de dimensões menores e gorduras através do uso de decantadores e flutadores. A correção do pH e da alcalinidade ocorre também nessa etapa, que é muito importante para um bom desempenho do tratamento nas etapas posteriores, os processos biológicos (BRIGGS et al., 2004).

O tratamento secundário tem por principal função reduzir o valor da DQO e DBO do efluente, promovendo a remoção da matéria orgânica biodegradável solúvel,

pode ser aeróbio, anaeróbio ou a combinação dos dois, sendo ambos sistemas biológicos. O tratamento biológico desempenha um papel importante no tratamento de efluentes agroindustriais. O método se baseia na atividade de diversos microrganismos, que tem como objetivo converter os compostos orgânicos biodegradáveis solúveis em compostos mais estáveis do ponto de vista ambiental (DAI et al., 2010). Os tratamentos biológicos são aplicados quando a relação entre DQO/DBO é menor ou igual a 3, pois essa relação indica a facilidade de biodegradação do efluente. Quanto menor essa relação, mais facilmente biodegradável é o material. Dessa maneira, como apresentado na Tabela 1, pode-se ver que os efluentes de cervejaria são facilmente biodegradáveis, pois têm relação DQO/DBO de, em média de 1,7, podendo, então, ser tratados por processos biológicos (CETESB, 2009a).

No tratamento aeróbio, muitos sistemas já estão bem compreendidos e apresentam boa eficiência, os quais utilizam como princípio o lodo ativado, no qual está presente uma grande população de microrganismos, que se multiplicam, crescem e são responsáveis pela transformação e consumo da matéria orgânica carbonácea presente no efluente. Um dos sistemas utilizados é a passagem do efluente por um tanque aerado que já contém a biomassa, ao qual se mistura através do processo de aeração, e após o efluente permanecer no tanque pelo período necessário para que a DQO diminua, a aeração cessa e o tanque permanece em repouso para que o lodo sedimente e a água decante no fundo do tanque. Após esse período o efluente tratado é retirado, o lodo no fundo do tanque é utilizado novamente nas próximas cargas a serem tratadas, esse é um sistema de alta carga, chamado de reciclo de lodo (BRIGGS et al., 2004).

Outro sistema é a lagoa aerada seguida pela lagoa de decantação, que é utilizada onde grandes áreas de solo estão disponíveis, é um sistema de baixa carga, onde duas lagoas operam em série e seguidas por um tanque de decantação de lodo. Inicialmente o efluente é transferido para uma lagoa, onde é diluído e constantemente aerado, após um período de tempo o efluente tratado flui para uma próxima lagoa ou para fora do sistema, o lodo decantado mistura-se ao efluente que entra, criando assim uma alta concentração inicial de lodo. Diversos outros sistemas de lodo ativados aeróbios estão sendo desenvolvidos e utilizados, como a utilização de meios suportes para fixação e crescimento dos microrganismos presentes no lodo, que

apresenta algumas vantagens com relação aos sistemas convencionais com relação ao tratamento e descarte do lodo (BRIGGS et al., 2004).

O tratamento anaeróbio também é utilizado para o tratamento de efluentes de cervejaria, o tempo de partida do sistema é mais demorado que o sistema aeróbio, levando cerca de 4-10 semanas, pois o crescimento dos microrganismos anaeróbios é mais lento. Embora o tempo para inicialização do sistema seja maior, apresenta diversas vantagens comparados ao sistema aeróbio, como a menor produção de lodo, custo menor de construção e operação, pois além de serem menores não é necessária a instalação do sistema de aeradores, e também geração de energia, o biogás composto por metano, que pode ser utilizado diretamente nas caldeiras, gerando calor e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, contribuindo, assim, para um processo de fabricação mais sustentável (BRIGGS et al., 2004; SIMATE et al., 2011). A redução de DQO pelos sistemas anaeróbios é de geralmente 60-75%, e essencialmente, nenhum nitrogênio ou fosfato é removido por tratamentos anaeróbios (BRIGGS et al., 2004). Normalmente, após o processo anaeróbio, tem-se uma etapa aeróbia.

O tratamento terciário é dificilmente utilizado, pois são técnicas que exigem sistemas mais avançados e caros, que podem remover nutrientes como o nitrogênio, metais pesados e outros compostos. Dentre as técnicas utilizadas estão a utilização de tratamentos aeróbios e anaeróbios, utilizando-se dois tanques sequenciais para o tratamento, e, às vezes, seguido por etapas de esterilização, microfiltração, filtros de carvão ativado, desmineralização por troca iônica, dentre outros (BRIGGS et al., 2004).

Quando, em uma estação de tratamento de efluentes, são utilizados processos para remoção de nutrientes e outros compostos recalcitrantes, como fármacos, por exemplo, classifica-se esses processos como tratamento terciário.

2.4. REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A maior parte dos sistemas de tratamento de efluentes existentes foram projetados com a finalidade principal de remover a matéria orgânica e os sólidos em suspensão, e após desenvolveu-se uma preocupação em reduzir a quantidade de nutrientes e organismos patogênicos (FENG et al., 2008). O tratamento das águas residuárias por métodos convencionais remove a matéria orgânica, mas não é

eficiente na remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio. Dessa maneira, o lançamento de efluentes nos corpos d'água pode gerar poluição, mesmo quando tratado por processos primários e secundários. Assim, a remoção de nitrogênio e fósforo torna-se imprescindível para a manutenção da qualidade das águas de mananciais de abastecimento urbano (LI et al., 2009).

O excesso de nutrientes como o nitrogênio pode ocasionar um fenômeno denominado a eutrofização dos corpos d'água. A eutrofização é um fenômeno referente ao enriquecimento dos corpos hídricos por nutrientes produzindo aumento de algas, acompanhado por florações de cianobactérias ou algas verdes. A ocorrência da eutrofização acarreta na deficiência de oxigênio, maus odores e crescimento excessivo de macrófitas, além do aumento da turbidez da água (FRAGOSO JÚNIOR et al., 2007; VON SPERLING et al., 2008).

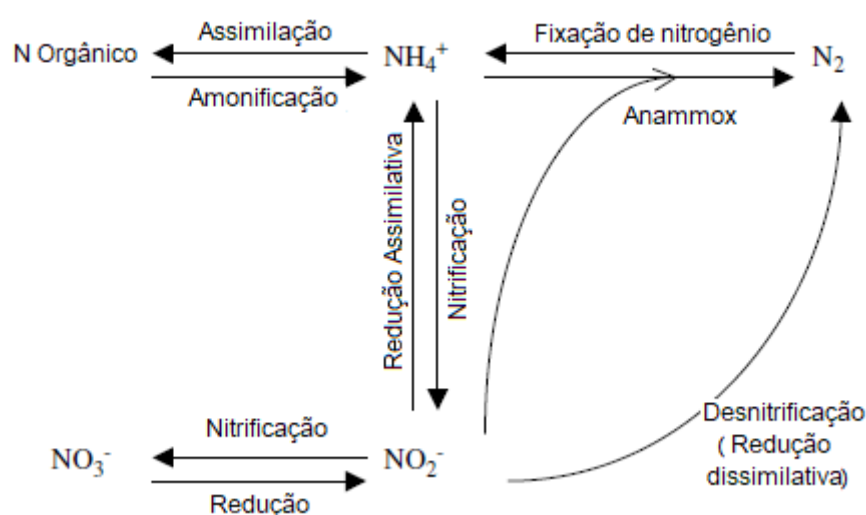
2.4.1. Processos convencionais para remoção de nitrogênio

O nitrogênio pode estar presente em várias formas nos corpos d'água, as quais em excesso, podem causar toxicidade aos peixes e também implicar no consumo de oxigênio dissolvido. O nitrato é uma forma do nitrogênio que causa grande preocupação, pois pode promover a contaminação das águas de abastecimento e, como consequências, ocasionar problemas de saúde pública como a metahemoglobinemia (CETESB, 2009b). Compostos como aminoácidos e proteínas fazem parte da fração orgânica do nitrogênio, e podem se apresentar na forma solúvel ou particulada.

O nitrogênio apresenta vários estados de oxidação, mas as formas mais comuns de nitrogênio nas águas residuárias são a amônia (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+), no qual a concentração de cada um irá variar em função do pH do meio. Ambas as formas são tóxicas para a vida aquática, especialmente a forma não ionizada. Em valores de pH menores ou iguais a 7 predomina a forma ionizada (NH_4^+) e apenas cerca de 8% é encontrada na forma não ionizada (NH_3). Na faixa de pH entre 8 e 9 tem-se a predominância da forma não ionizada, em torno de 70% aproximadamente. Em pH superior a 11, a forma NH_3 é a dominante. Os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) são encontrados em baixas concentrações em águas residuárias (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999; METCALF; EDDY, 2003).

O processo convencional de remoção biológica de matéria nitrogenada é mais eficaz e econômico, se comparado a processos físicos e químicos, e por isso é muito utilizado em estações de tratamento de efluentes (AHN, 2006). A remoção biológica convencional de compostos nitrogenados contidos nas águas residuárias envolve duas etapas principais: em condições aeróbias ocorre a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato (nitrificação), por bactérias aeróbias autotróficas, e em seguida, na ausência de oxigênio, ocorre a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso (desnitrificação), por bactérias anaeróbias facultativas heterotróficas, no qual o produto final é o nitrogênio gasoso, uma forma ambientalmente inofensiva (Figura 2) (VON SPERLING, 2005; FOCO; NOUR, 2014).

Figura 2 - Transformação do Nitrogênio



Fonte: YOU et al. (2009)

Uma parcela do nitrogênio amoniacal pode ser assimilada na síntese celular, porém esta contribuição para redução do nitrogênio total é muito pequena e, por isso, processos biológicos com remoção de material nitrogenado, como os fenômenos de nitrificação e desnitrificação são necessários. As bactérias metabolizam o material orgânico nitrogenado solúvel, que sofre a amonificação, que é a conversão biológica do nitrogênio orgânico solúvel, como aminoácidos, proteína e ureia, em nitrogênio amoniacal (METCALF; EDDY, 2003; WEF, 2005).

A nitrificação é um processo composto por duas etapas de conversão biológica: oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito (nitritação) e a oxidação do nitrito a nitrato (nitratização), ambas na presença de oxigênio molecular e realizadas por bactérias

autotróficas. No processo de nitrificação há a tendência de redução do pH do meio devido a geração de íons H^+ , por isso, a adição de um agente alcalino é importante para manter o pH do meio estabilizado, pois na nitrificação 1 mg de NH_4^+ consome $7,14 \text{ mg.L}^{-1}$ de alcalinidade na forma de $CaCO_3$ (COATS; MOCKOS; LOGE, 2011; FLECK; EYNG; TAVARES, 2015; WOSIACK et al., 2015).

Os gêneros bacterianos que participam da nitrificação são *Nitrossomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus* e *Nitrosorobrio*. Já na nitratação, os gêneros bacterianos envolvidos são *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* e *Nitroeystis*. As proporções molares para oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito e a de oxidação de nitrito a nitrato são respectivamente, representadas pelas equações estequiométricas 1 e 2 (FLECK; EYNG; TAVARES, 2015; WOSIACK et al., 2015).

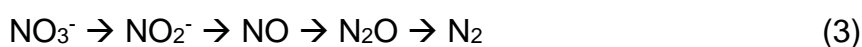


As reações de nitrificação podem ser afetadas por vários fatores, como temperatura, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, concentração de matéria carbonácea e nitrogênio. Estes fatores podem ter uma ação direta na atividade enzimática e na velocidade de crescimentos microbiano, velocidade de difusão e solubilidade do oxigênio. Com relação à temperatura, a faixa ótima para crescimento das bactérias nitrificantes é entre 30-35 °C. Porém, há relatos de microrganismos imobilizados em filme fixo que são mais resistentes a mudanças de temperatura. A faixa de pH ideal é de 7,0 a 9,0, com alcalinidade de aproximadamente $7,14 \text{ mg CaCO}_3$ por mg de nitrogênio amoniacal. A velocidade máxima de nitrificação ocorre em concentrações de oxigênio dissolvido acima de 2 mg.L^{-1} . Em concentrações de OD abaixo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, a velocidade de nitrificação é reduzida drasticamente, podendo ser interrompido o processo (GUJER, 2010; HOSSAKA et al., 2012; FLECK; EYNG; TAVARES, 2015)

O processo de nitrificação também pode ser inibido se houver uma alta relação de carbono/nitrogênio (C/N), pois havendo excesso de carbono orgânico, haverá crescimento excessivo de bactérias heterotróficas aeróbias, que são decompositoras de matéria orgânica carbonácea. Essas bactérias serão responsáveis pelo consumo da maior parte do oxigênio dissolvido do meio, sobrando pouco ou nada desse gás para possibilitar a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato. É importante ressaltar

que as bactérias responsáveis pela remoção de matéria carbonácea apresentam uma velocidade de crescimento mais acelerado do que as bactérias nitrificantes, ou seja, estas últimas necessitam de um tempo maior no reator para oxidar o nitrogênio amoniacal (GUJER, 2010; HOSSAKA et al., 2012; FLECK; EYNG; TAVARES, 2015; WOSIACK et al., 2015).

A segunda e última etapa do processo da remoção biológica de nitrogênio é a desnitrificação, no qual ocorre redução do nitrito ou nitrato a nitrogênio gasoso (N_2), na ausência de oxigênio na forma livre. Ou seja, é a conversão biológica do $N-NO_2^-$ ou $N-NO_3^-$ para formas mais reduzidas, como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e gás nitrogênio (N_2). Este processo ocorre por meio das bactérias heterótrofas anaeróbias facultativas, que utilizam os óxidos de nitrogênio ao invés do oxigênio como receptor de elétrons, e a matéria orgânica, de fonte endógena ou exógena, como fonte de carbono e energia. A rota simplificada da reação de desnitrificação é representada na Equação 3 (CHERNICHARO, 2007; VON SPERLING, 2005; FLECK; EYNG; TAVARES, 2015).



As espécies de bactérias desnitrificantes ou desnitrificantes parciais são do gênero *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Acinetobacter*, dentre outras. Estas culturas apresentam bom desenvolvimento nos reatores biológicos (FLECK; EYNG; TAVARES, 2015).

Os fatores mais importantes na desnitrificação são a temperatura, pH, OD, relação C/N. A velocidade de desnitrificação é máxima para uma faixa de pH entre 6,5 e 7,5. Já para valores abaixo de 6,0 e acima de 8,5 há uma diminuição considerável na atividade desnitrificantes. Temperaturas próximas a 30 °C são mais favoráveis ao processo de desnitrificação. O processo de desnitrificação ocorre apenas em ambientes anóxicos, e por isso a concentração de OD é um fator que deve ser verificado. Se houver concentração de OD acima de 0,5 mg.L⁻¹, as bactérias desnitrificantes irão utilizar o OD ao invés do NO_3^- como acceptor final de elétrons e, assim, não haverá remoção de nitrogênio. Fontes de carbono biodegradável devem estar disponíveis na zona anóxica, para que a relação carbono/nitrogênio seja suficiente para ocorrer a desnitrificação de todo o nitrato gerado no processo de

nitrificação (SURAMPALLI et al., 1997; FLECK; EYNG; TAVARES, 2015; WOSIACK et al., 2015).

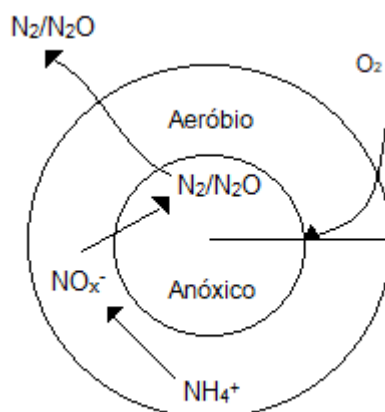
Os fatores que influenciam a NDS são a disponibilidade de carbono, a concentração de oxigênio e a espessura do biofilme. Este processo tem como vantagem a economia de espaço, pois se utiliza um único reator, condições de operação constantes, redução de custos na operação do sistema, economia de energia e recuperação de alcalinidade (XU et al., 2013).

2.4.2. Nitrificação e Desnitrificação simultâneas (NDS)

A Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas (NDS) é um processo no qual a nitrificação e desnitrificação ocorrem em um mesmo reator, sob mesmas condições operacionais. Neste método, a nitrificação gera como produto nitrito ou nitrato, que são os reagentes da reação de desnitrificação. A alcalinidade consumida na nitrificação é parcialmente recuperada pelo processo de desnitrificação, e assim ocorre a manutenção do pH na faixa ótima, entre 7,5-8,0, para as bactérias nitrificantes se desenvolverem (LIM; LIM; SENG, 2012; MUNCH et al., 1996)

O processo de NDS pode ser explicado pelo gradiente de OD que ocorre no biofilme microbiano formado, onde a população de microrganismos se dispõe de acordo com a concentração de oxigênio dissolvido. Na região com altas concentrações de oxigênio dissolvido (externa), fixam-se as bactérias nitrificantes. Já na região interna do biofilme, com baixas concentrações de oxigênio dissolvido, fixam-se as bactérias desnitrificantes (MUNCH et al., 1996; LIM; LIM; SENG, 2012; BARANA et al., 2013; WOSIACK et al., 2015). A Figura 3 esquematiza o processo de NDS.

Figura 3 - Esquema do sistema NDS



Fonte: Autor (2019)

A utilização de reatores com biomassa imobilizada é mais interessante quando comparada a reatores que utilizam microrganismos em suspensão. Os microrganismos em suspensão estão em contato direto com o efluente, móveis no meio líquido, e podem sair do reator junto com o efluente tratado. No sistema imobilizado, os microrganismos formam um biofilme aderido a um suporte inerte, conferindo maior resistência ao choque de carga e impedindo que os microrganismos sejam arrastados junto ao efluente (HENRIQUE et al., 2014). Os fatores que influenciam a NDS são a disponibilidade de carbono, a concentração de oxigênio e a espessura do biofilme. Este processo tem como vantagem a economia de espaço, pois se utiliza um único reator, condições de operação constantes, redução de custos na operação do sistema, economia de energia e recuperação de alcalinidade (XU et al., 2013).

2.5. AERAÇÃO INTERMITENTE

Na aeração intermitente utiliza-se ciclos com aeração e ciclos sem aeração. A utilização de períodos de não aeração ocasiona no reator condições anóxicas, no qual a concentração de OD diminui, assim como as concentrações de nitrito e nitrato, que, então, são utilizados como receptores de elétrons na oxidação da matéria orgânica, e conseqüentemente, a concentração de nitrogênio amoniacal aumenta. E quando submetido a aeração, a amônia, que está em altas concentrações, é então oxidada a nitrito ou nitrato. As vantagens da aeração intermitente são a melhora na remoção de

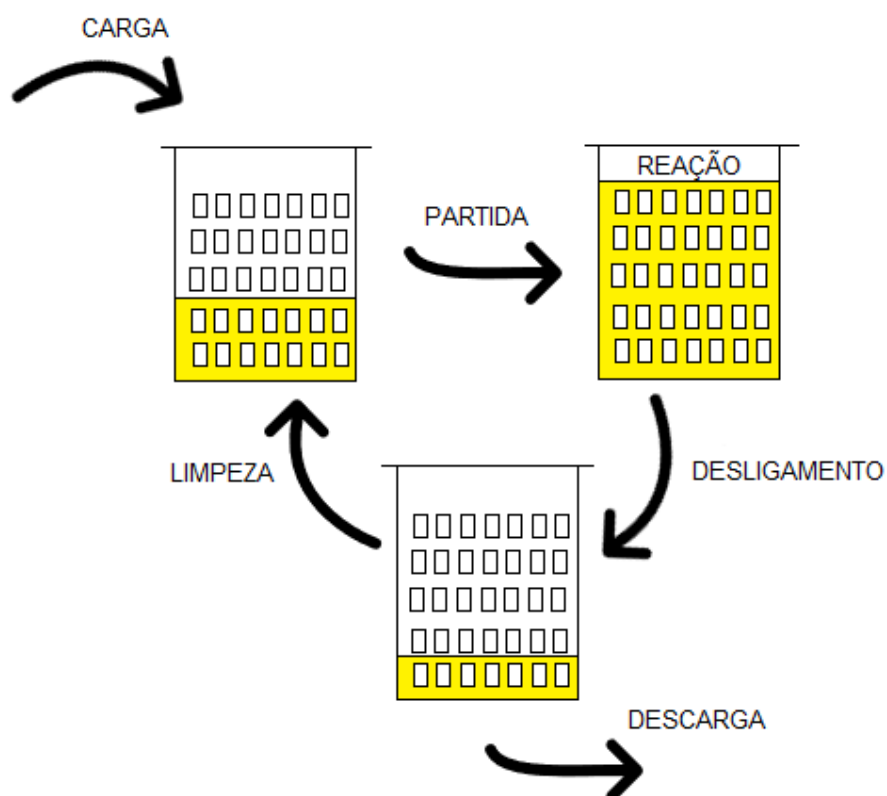
nitrogênio, economia de espaço e energia, pois a nitrificação e desnitrificação ocorrem em um único reator, redução significativa de DQO, menor produção de lodo quando comprado com sistemas convencionais, pH mais estável e não há necessidade de aeração contínua, pois parte do OD necessário para oxidação da matéria orgânica virá das formas oxidadas do nitrogênio (METCALF e EDDY, 2003; MOURA; DAMIANOVIC; FORESTI, 2012; BARANA et al., 2013).

2.6. REATOR EM BATELADA

Os reatores em batelada têm o princípio de funcionamento baseado em ciclos, onde os tempos de aeração, sedimentação, dosagem, entre outros são estipulados e tem um tempo preciso, sendo um processo descontínuo (FRANK et al., 2017).

Na Figura 4 está esquematizado o sistema de operação do reator em batelada, onde inicialmente é inserido a água residuária a ser tratada, após inicia-se a reação e ao termino ocorre o desligamento e posterior descarga do efluente. Ao termino da operação ocorre a limpeza e inicia-se uma nova operação.

Figura 4 – Esquema de operação do reator em batelada



Em um estudo realizado por Wang et al. (2007), que testaram um reator em batelada com lodo granulado aeróbio, os autores obtiveram resultados de eficiência de remoção acima de 88% para demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal (NH_4^+). Os autores observaram que o nitrogênio foi removido por nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) no núcleo interno de grânulos, onde foi se estabeleceu um gradiente de oxigênio e foi possível a remoção pelo processo de NDS. A formação de gradientes de concentração de compostos em grânulos tem o mesmo princípio para o qual o presente trabalho foi realizado, onde serão utilizados materiais suportes para a fixação da biomassa, que também permitirá a formação do gradiente de oxigênio e a nitrificação e desnitrificação simultânea.

A utilização de reatores em batelada para desenvolvimento de tecnologias de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS). Estudos realizados por Lan et al. (2011), Insel, Erol e Ovez (2014), Wang, Zhang e Rong (2014) e Ma et al. (2017) em reator em batelada com a utilização de biofilmes, mostraram resultados eficientes na remoção de matéria orgânica e nitrogênio por processos NDS.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de efluente de microcervejaria em reator em batelada com leito fixo e aeração intermitente.

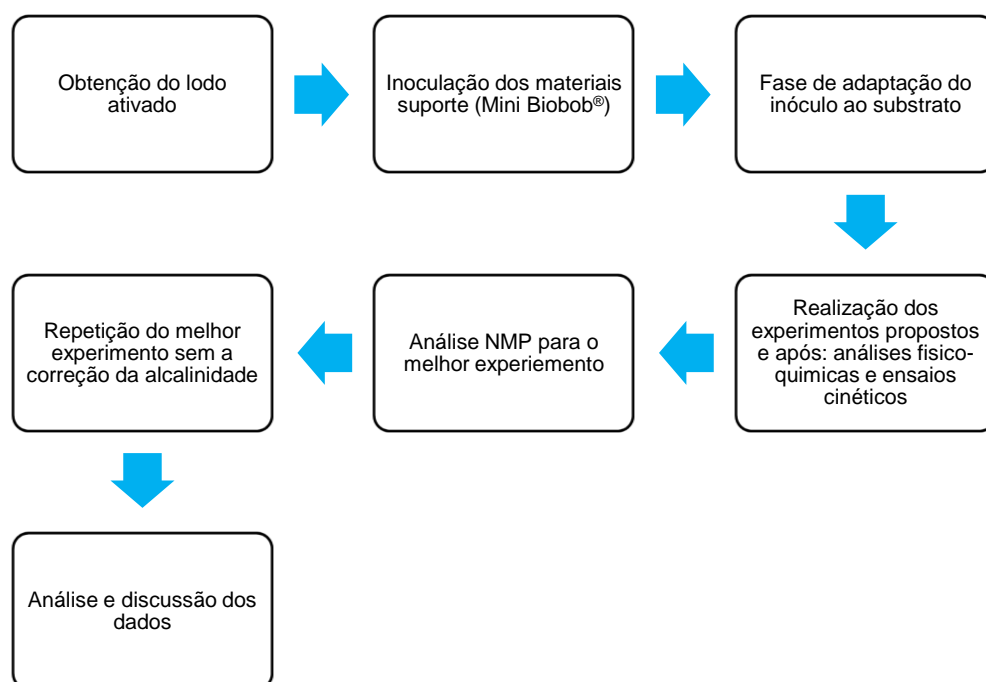
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar diferentes TDH (Tempos de Detenção Hidráulica) na remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada;
- Avaliar diferentes tempos de aeração para remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada;
- Avaliar como a correção da alcalinidade afeta a eficiência de remoção dos contaminantes da melhor condição estudada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A seguir serão apresentadas as condições de operação do reator e as análises realizadas durante a pesquisa. Na Figura 5 é apresentado um fluxograma que exemplifica todas as etapas utilizadas neste trabalho, que serão melhor explicadas posteriormente.

Figura 5 – Fluxograma das etapas realizadas durante o trabalho



Fonte: Autor (2019)

4.1. MATERIAL

4.1.1. Substrato

O substrato utilizado no projeto foi o efluente gerado em uma microcervejaria localizada no município de Ponta Grossa, Paraná. O efluente foi coletado após as etapas de filtração e fervura, sendo transportado ao laboratório em de galões. No laboratório o efluente era congelado, a -18°C em galões de polipropileno de 5 litros e, posteriormente, conforme a necessidade a água residuária era descongelada e mantido armazenado de forma refrigerada a 8°C .

4.1.2. Reator em Batelada

4.1.2.1. Características físicas do reator

O reator utilizado para o tratamento biológico em batelada foi construído em acrílico com volume total de 10 L, volume útil de 6 litros, altura e diâmetro interno de 60 cm e 14,5 cm, respectivamente. No interior foram inseridos os Mini Biobobs[®], os quais permitiram a fixação e desenvolvimento do inóculo.

4.1.2.2. Material suporte

O material suporte para crescimento e fixação da biomassa foi formado por Mini Biobobs[®], produzido e doado pela empresa Bioproj Tecnologia Ambiental. Este suporte é formado por uma armação externa feita em Polietileno de Alta Densidade (PEAD), com 1,5 cm de diâmetro e 2,0 cm comprimento, e sua parte interna é constituída por espuma de poliuretano (PU) (Figura 6).

Figura 6 - Foto do Mini Biobob[®]



Fonte: Autor (2019)

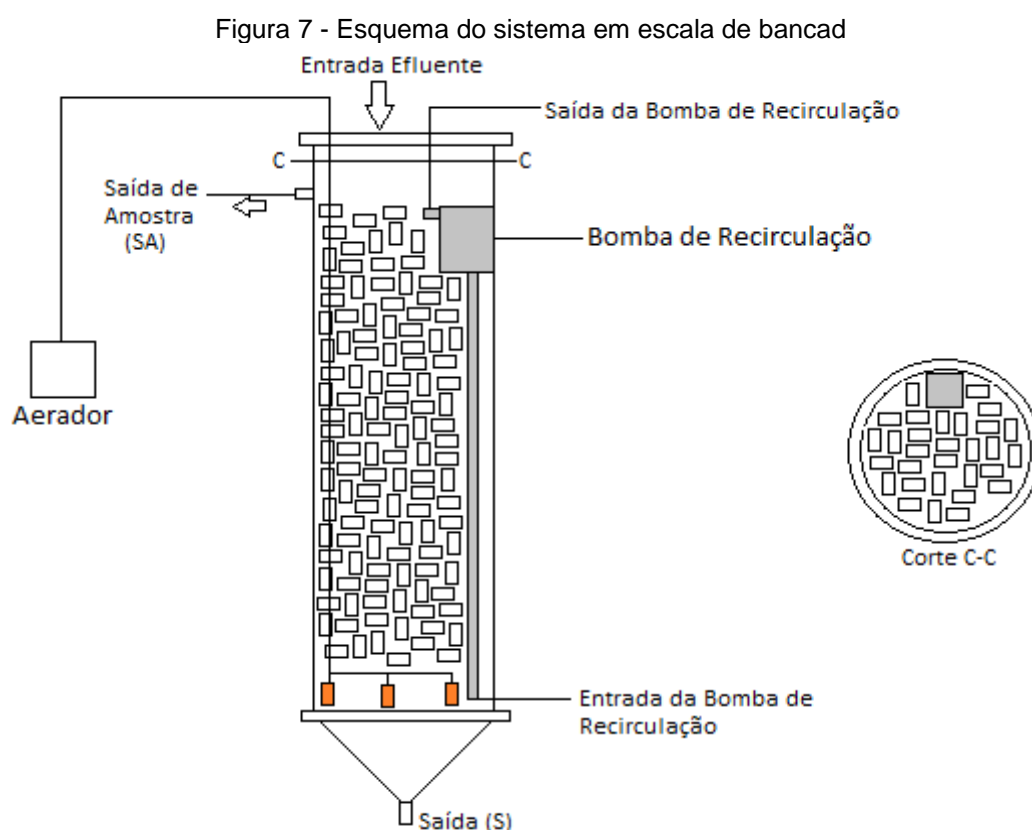
4.1.2.3. Aeração e temperatura

O reator era provido de um sistema de aeração composto por 3 aeradores de aquário da marca Minjiang modelo NS 350. Para a difusão do ar no líquido foram utilizadas pedras porosas, as quais foram conectadas a mangueiras ligadas aos aeradores. As pedras porosas eram substituídas periodicamente, após cerca de 1 mês de uso, devido ao desgaste mecânico que prejudicava a difusão do ar. A temperatura interna foi mantida a 30°C com o auxílio de um aquecedor de aquário ligado a um termostato (marca Atman AT-35w).

4.1.2.4. Alimentação e recirculação

A recirculação do efluente foi realizada numa vazão de $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com o auxílio de uma bomba de aquário (Moto bomba submersa da marca Sarlobetter modelo Mini A, 2w), para garantir a mistura no reator mesmo em períodos de não aeração.

A entrada do afluente foi realizada sem a utilização de bombas, manualmente, pela parte superior do reator. A retirada das amostras do reator foi realizada também pela na parte superior (SA). Ao fim de cada batelada, após as amostras para análises serem coletadas, era realizado o esvaziamento do reator, retirando o restante do efluente tratado pela parte inferior (S), e logo após um novo efluente já era inserido no reator para realização de um outro experimento. Nos dias em que não era realizado um novo experimento, o efluente era mantido no reator em operação. A Figura 7 representa um esquema do sistema utilizado



Fonte: Autor (2019)

4.1.3. Inóculo

O processo de inoculação do reator foi realizado com uma amostra de lodo proveniente de um reator de lodos ativados aeróbio em operação na cervejaria Heineken, localizada na cidade de Ponta Grossa. Os minis Biobobs® foram imersos no lodo por 24 horas e mantidos sob aeração constante, para que os mesmos ficassem impregnados de biomassa. Após o período de 24 horas os mini Biobobs® foram inseridos no reator juntamente com o efluente de cervejaria com DQO de 2018 mg.L⁻¹ e NTK de 19,36 mg.L⁻¹ da cervejaria e mantido em aeração contínua até que fosse constatada a presença de nitratos no efluente através de análises físico químicas, indicando que bactérias nitrificantes estavam atuando. Na Figura 8 estão apresentados os Mini Biobobs® já inoculados e na Figura 9 o reator em operação.

Figura 8 – Mini Biobobs® inoculados



Fonte: Autor (2019)

Figura 9 – Reator em operação



Fonte: Autor (2019)

4.2. MÉTODOS

A água residuária da microcervejaria foi caracterizada com relação ao teor de DQO, nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal e teor de sólidos. O monitoramento foi realizado pela análise do efluente para avaliar a estabilidade e eficiência do reator em batelada na remoção de nitrogênio total e redução do teor de DQO.

4.2.1. Análises Físico-Químicas

Para se avaliar a eficiência do processo foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, Alcalinidade, Sólidos Totais (ST) e Voláteis (STV), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Amoniacal (N-NH_4^+), Nitrito (N-NO_2^-) e

Nitrato (N-NO₃⁻). Todas as análises foram realizadas segundo metodologias descritas em APHA (1998), com exceção da alcalinidade, que foi realizada segundo método proposto por DiLallo e Albertson (1961) (Tabela 3).

Tabela 3 - Parâmetros e Métodos de Análises

Parâmetro	Unidade	Método
pH	-	Potenciométrico APHA (4500h + B)
Alcalinidade	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	DiLallo e Albertson (1961)
ST	mg.L ⁻¹	Gravimétrico APHA (2540 G)
STV	mg.L ⁻¹	Gravimétrico APHA (2540 G)
SST	mg.L ⁻¹	Gravimétrico APHA (2540 D)
SSV	mg.L ⁻¹	Gravimétrico APHA (2540 E)
DQO	mg.L ⁻¹	Colorimétrico APHA (5220 D)
NTK	mg.L ⁻¹	Micro Kjeldahl APHA (4500 N _{org} C)
N-NH ₄	mg.L ⁻¹	Titulométrico APHA (4500 NH ₃ C)
N-NO ₂	mg.L ⁻¹	Colorimétrico APHA (4500 NO ₂ B)
N-NO ₃	mg.L ⁻¹	Colorimétrico APHA (4500 NO ₃ C)
OD	mg.L ⁻¹	Sonda Multiparâmetro Hanna®

4.2.2. Cálculo da Eficiência do Reator

A eficiência do reator na redução de DQO e remoção de nitrogênio pelos processos de nitrificação e desnitrificação foi calculada pelas equações (IV a VII).

$$\text{Redução DQO (\%)} = \frac{DQO_a - DQO_e \times 100}{DQO_a} \quad (4)$$

$$\text{Remoção Nitrogênio Total (\%)} = \frac{NTK_a - NTKe - N \text{ nitrito} - N \text{ nitrato} \times 100}{NTK_a} \quad (5)$$

$$\text{Nitrificação (\%)} = \frac{NTK_a - NTKe \times 100}{NTK_a} \quad (6)$$

$$\text{Desnitrificação (\%)} = \frac{NTK_a - NTKe - N \text{ nitrito} - N \text{ nitrato} \times 100}{NTK_a - NTKe} \quad (7)$$

Onde:

DQO_a = Demanda Química de Oxigênio afluente;

DQO_e = Demanda Química de Oxigênio efluente;

NTK_a = Nitrogênio Total Kjeldahl afluente;

NTK_e = Nitrogênio Total Kjeldahl efluente;

N_{nitrito} = Nitrogênio na forma Nitrito;

N_{nitrato} = Nitrogênio na forma Nitrato.

4.2.3. Estratégia Operacional

Após o período de adaptação da biomassa, deu-se início ao monitoramento do sistema. As condições operacionais foram definidas com base no trabalho realizado por Maslon e Tomaszek (2015), no qual foi utilizado um reator em batelada para tratar efluente sintético, e para fixação da biomassa um suporte denominado BioBall®.

Foram testados diferentes tempos de detenção hidráulico (TDH) e também diferentes tempos de aeração, sempre em ciclos de 4 horas. Foram utilizados ciclos de aeração/sem aeração de 3h/1h, 2h/2h e 1h/3h. Foram realizadas 5 bateladas a cada fase experimental. Na Tabela 4 estão apresentadas as fases da estratégia operacional.

Tabela 4 – Estratégia operacional

Experimento	TDH (h)	A (h)	SA (h)	TA (h)
1	20	3	1	15
2	20	2	2	10
3	20	1	3	5
4	16	3	1	12
5	16	2	2	8
6	16	1	3	4
7	12	3	1	9
8	12	2	2	6
9	12	1	3	3
10	8	3	1	6
11	8	2	2	4
12	8	1	3	2

Fonte: Autor (2019)

TDH – Tempo de detenção hidráulica; A – Aeração; SA – Sem aeração; TA – Tempo total aerando

As análises foram realizadas no afluente e efluente do reator, em cada fase do experimento, para avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio.

4.2.4. Adaptação da biomassa

As fases operacionais definidas para este projeto só foram iniciadas após a adaptação da biomassa, que, neste caso, durou 14 dias. A biomassa foi considerada adaptada quando se observou a formação de nitrato.

4.2.5. Ensaio cinéticos

Após o fim de cada fase experimental foram realizados ensaios cinéticos para se determinar as constantes de velocidade na reação de consumo de DQO e NTK.

Os ensaios foram realizados diretamente no reator em batelada, e durante o tempo de realização do experimento foram coletadas amostras de hora em hora. A temperatura foi mantida a 30°C e também a bomba de recirculação no reator manteve-se em funcionamento para garantir a homogeneização do efluente mesmo em períodos em que o reator não estava aerando.

O meio utilizado para os ensaios de consumo de DQO e NTK foi a água residuária de cervejaria, avaliando o consumo dos substratos de acordo com o tempo. A correção da alcalinidade foi feita da mesma maneira que em todos os experimentos, conforme a metodologia.

As velocidades das reações foram expressas em ciclos, a cada ciclo de 4 horas, obteve-se a velocidade de reação. Os dados cinéticos experimentais obtidos foram analisados graficamente através de uma equação da concentração pela velocidade, onde foi determinado a ordem (n) da reação.

Após a determinação da ordem da reação, foi utilizado o método integral para determinação da constante de velocidade da reação (k). O método integral é utilizado quando se conhece a ordem da reação, que foi determinada anteriormente.

Considerando uma reação, $A \rightarrow$ produto (s) realizado em um reator em batelada a volume constante, o balanço molar no reator resulta:

$$\frac{dCa}{dt} = -ra \quad (8)$$

Para uma reação de ordem zero, $ra = k$, tem-se:

$$\frac{dCa}{dt} = -k \quad (9)$$

Integrando a equação IX da condição inicial ($t = 0, C_A = C_{A0}$) até o tempo t , em que a concentração de A é C_A , tem-se:

$$Ca = Cao - k \cdot t \quad (10)$$

Para uma reação de primeira ordem, $ra = k \cdot Ca$, tem-se:

$$\frac{dCa}{dt} = -k \cdot Ca \quad (11)$$

Integrando a equação XI da condição inicial ($t = 0, C_A = C_{A0}$) até o tempo t , em que a concentração de A é C_A , tem-se:

$$\ln\left(\frac{Ca}{Cao}\right) = -k \cdot t \quad (12)$$

Para uma reação de segunda ordem, $ra = k \cdot Ca^2$, tem-se:

$$\frac{dCa}{dt} = -k \cdot Ca^2 \quad (13)$$

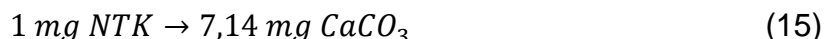
Integrando a equação XIII da condição inicial ($t = 0, C_A = C_{A0}$) até o tempo t , em que a concentração de A é C_A , tem-se:

$$\frac{1}{Ca} - \frac{1}{Cao} = k \cdot t \quad (14)$$

Através da plotagem do gráfico para todas as equações, através do coeficiente angular, se determina a constante de velocidade (k).

4.2.6. Correção da alcalinidade afluyente

A correção da alcalinidade do efluente foi realizada de acordo com o valor de NTK encontrado. A fonte externa de alcalinidade utilizada foi o bicarbonato de sódio. Para esta correção foram utilizados coeficientes estequiométricos, onde para cada mg de NTK presente no afluyente eram necessários 7,14 mg de carbonato de cálcio para realizar a correção da alcalinidade.



Como a fonte externa utilizada será o bicarbonato de sódio, para cada mg de carbonato de cálcio necessária foi utilizado 1,65 mg de bicarbonato de sódio.



4.2.7. Cálculo da alcalinidade teórica

O efeito da amonificação, nitrificação e desnitrificação sobre a alcalinidade podem ser deduzidas por relações estequiométricas. Nas três reações há o envolvimento de íons H^+ , sendo que na amonificação e desnitrificação há o consumo de 1 mol de H^+ por mol de amônia produzido e nitrato reduzido, respectivamente. No processo de nitrificação ocorre a produção de 2 moles de H^+ por mol de nitrato formado. Dessa maneira, sabendo-se que a produção de 1 mol de H^+ equivale ao consumo de 1 mol de alcalinidade (ou 50g de $CaCO_3$), no processo de amonificação ocorre uma produção de alcalinidade de 50g por mol de amônia (14g N) amonificado, na nitrificação há um consumo de 100g (2x50g) por mol de nitrogênio e no processo de desnitrificação é produzido 50g de $CaCO_3$ por mol de nitrogênio. As variações na alcalinidade de acordo com as relações citadas anteriormente podem ser expressas pelas relações de 3,57 mg $CaCO_3$ por 1 mg N (50/14) produzido nas etapas de amonificação e desnitrificação, e consumo de 7,14 mg $CaCO_3$ por mg N (100/14) na etapa de nitrificação (MOURA et al., 2018).

4.2.8. Quantificação dos microrganismos nitrificantes e desnitrificantes – NMP

Os microrganismos nitrificantes e desnitrificantes foram quantificados por meio do método do número mais provável (NMP). Duas amostras do Mini Biobob® foram retiradas na melhor condição experimental proposta, após a análise dos resultados, e a partir da biomassa contida na espuma foram estimados os valores do NMP.

4.2.8.1. Microrganismos nitrificantes

Dois principais grupos de microrganismos são considerados no processo de nitrificação: as bactérias oxidadoras de amônia e as bactérias oxidadoras de nitrito. A

quantificação dos microrganismos nitrificantes foi feita considerando esses grupos, e a metodologia utilizada foi baseada em Schimidt & Belser (1984) adaptado para amostras líquidas, visto que o método foi desenvolvido para amostras de solo. A estimativa do NMP é obtida a partir da combinação dos resultados de tubos positivos com a tabela padrão de probabilidade (APHA, 2005).

Diluição seriada:

A realização da diluição seriada na amostra de biomassa foi realizada utilizando uma solução de NaCl 8,5%, onde foi adicionado 18 mL da solução nos tubos de ensaio, os quais foram tampados e esterilizados em autoclave (Phoenix AV 75), por 20 minutos sobre pressão de 1 atm e temperatura de 120°C.

A biomassa foi retirada da espuma com a utilização de tubos de Falcon e de um Vortex (Ika Vortex 3 S032), onde dois Mini Biobobs® foram inseridos individualmente nos tubos, juntamente com 20 mL de água ultrapura e colocados no Vortex na rotação 3 durante 5 minutos. Após o processo de extração os Mini Biobobs® foram retirados do tubo, esperou-se a sedimentação, totalizando cerca de 3 mL de biomassa. Para a diluição seriada, foram utilizados 2 mL das amostras sedimentadas.

Sob ambiente asséptico foram feitas diluições seriadas de 10^{-1} à 10^{-10} . Adicionando-se primeiramente 1 mL de amostra no primeiro tubo (10^{-1}), em seguida retirava-se deste 1 mL e adicionava-se no segundo tubo (10^{-2}) e assim por diante.

Meios de cultura:

O meio de cultura para as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) foram preparados de acordo com a seguinte concentração dos constituintes químicos: 500 mg.L⁻¹ de Sulfato de Amônia (NH₄)₂SO₄; 13,4 mg.L⁻¹ de Cloreto de Cálcio (CaCl₂.2H₂O); 40 mg.L⁻¹ de Sulfato de Magnésio (MgSO₄.2H₂O); 2 mg.L⁻¹ de Azul de Bromotimol; 204 mg.L⁻¹ de Fosfato de Potássio Monobásico 0,2M (KH₂PO₄); 3,31 mg.L⁻¹ de EDTA Dissódico; 2,46 mg.L⁻¹ de Sulfato de Ferro (FeSO₄.2H₂O); 0,1 mg.L⁻¹ de Molibdato de Sódio (NaMoO₄.2H₂O); 0,2 mg.L⁻¹ de Cloreto de Magnésio (MnCl₂); 0,002 mg.L⁻¹ de Cloreto de Cobalto (CoCl₂.6H₂O); 0,1 mg.L⁻¹ de Sulfato de Zinco (ZnSO₄.7H₂O); 0,02 mg.L⁻¹ de Sulfato de Cobre (CuSO₄.5H₂O).

O meio de cultura para as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) foram preparados de acordo com a seguinte concentração dos constituintes químicos: 6,9 mg.L⁻¹ de Nitrito de Sódio (NaNO₂); 13,4 mg.L⁻¹ de Cloreto de Cálcio (CaCl₂.2H₂O);

200 mg.L⁻¹ de Sulfato de Magnésio (MgSO₄.2H₂O); 139,2 mg.L⁻¹ de Fosfato de Potássio Bibásico (K₂HPO₄); 27,2 mg.L⁻¹ de Fosfato de Potássio Monobásico 0,2M (KH₂PO₄); 0,1 mg.L⁻¹ de Molibdato de Sódio (NaMoO₄.2H₂O); 0,2 mg.L⁻¹ de Cloreto de Magnésio (MnCl₂); 0,002 mg.L⁻¹ de Cloreto de Cobalto (CoCl₂.6H₂O); 0,1 mg.L⁻¹ de Sulfato de Zinco (ZnSO₄.7H₂O); 0,02 mg.L⁻¹ de Sulfato de Cobre (CuSO₄.5H₂O).

O pH dos dois meios foi corrigido com gotas do sobrenadante da solução supersaturada de Na₂CO₃ para valores próximos a 7,8 para o meio das BOA e 7,6 para o meio das BON.

Foram adicionados 0,9 ml dos meios de cultura em cada Eppendorf®, sendo utilizado 5 tubos para cada diluição, portanto para cada tipo de meio foram utilizados 35 Eppendorfs, incluindo os 5 utilizados para o branco (controle negativo). Os tubos com os meios foram esterilizados, por 10 minutos sob a pressão de 1atm e temperatura de 120°C.

Inoculação:

Sob condição de assepsia foram adicionados 0,1 mL da amostra previamente diluída com a solução de NaCl em cada Eppendorf contendo o meio de cultura (5 repetições). Os tubos foram incubados em estufa a 30°C, durante 7 dias.

Soluções-teste:

- Solução A: Foi dissolvido 0,5 g de sulfanilamida em 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 2,4N. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.
- Solução B: foi dissolvido 0,3 g de N-naftil-etilenodiaminahidrocloreto em 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,12N. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.
- Solução C: foi dissolvido 0,2 g de difenilamina em 100mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi armazenada em frasco escuro, sob refrigeração.

Determinação do Resultado:

Para a determinação das Bactérias Oxidantes de Amônia (BOA), após 7 dias, uma alíquota de 0,5 mL foi retirada de cada Eppendorf® em ambiente asséptico e colocada em um pequeno tubo. Adicionou-se 2 a 3 gotas da Solução A e em seguida a Solução B, após a adição das soluções, a coloração rosa a vermelho significa presença de nitrito, portanto, pode haver a presença de bactérias oxidadoras de

amônia (resultado positivo). A coloração incolor dos tubos pode indicar que o nitrito já foi convertido para nitrato, portanto deve ser acrescentada a solução C, e o resultado positivo se dá quando este se torna azul, e negativo quando continua incolor. Os tubos de teste negativo (brancos) devem estar com ausência de coloração, ou seja, incolor.

A determinação das Bactérias Oxidantes de Nitrito (BON) realizou-se após a adição das soluções A e B, ausência de coloração significa que o nitrito foi consumido, e, portanto, pode haver a presença de bactérias oxidadoras de nitrito (resultado positivo) e a coloração rosa significa presença de nitrito e, portanto, o resultado é negativo para presença dessas bactérias. Os tubos de teste negativo (brancos) devem estar com a coloração rosa, indicando resultado negativo.

Para a determinação do NMP foi utilizada a Tabela Padrão de Probabilidade por combinação das respostas positivas (APHA, 2005).

4.2.8.2. Microrganismos desnitrificantes

A quantificação do Número Mais Provável para bactérias desnitrificantes foi determinada pela metodologia proposta por Tiedje (1984) adaptado para amostras líquidas, pois o método foi desenvolvido para amostras de solo.

Meio de cultura:

O meio de cultura das bactérias desnitrificantes foram preparados de acordo com a seguinte composição: caldo nutriente modificado (310,00 mg.L⁻¹ de extrato de carne; 620 mg.L⁻¹ de extrato de levedura; 1540 mg.L⁻¹ de peptona e 1540 mg.L⁻¹ de cloreto de Sódio (NaCl)) e 685 mg.L⁻¹ de Nitrato de Sódio (NaNO₃).

Procedimento:

- Foram colocados 0,9 mL do meio de cultura autoclavado em cada tubo Eppendorf®, sendo utilizados 5 tubos para cada diluição. Foram realizadas 8 diluições, de 10⁻⁴ a 10⁻¹¹, foram utilizados 45 tubos, incluindo 5 tubos para o branco.
- Foi adicionado 0,1 mL de amostra diluída (10⁻⁴ a 10⁻¹¹), sob ambiente de assepsia, em cada tubo contendo meio de cultura, conforme foi citado na metodologia das nitrificantes.
- Os tubos foram incubados em estufa à 30°C, durante 5 dias.

Testes e resultados:

- Para realizar a verificação se o nitrato tinha sido consumido, foi retirada uma pequena alíquota de cada tubo de ensaio e colocado em outro tubo menor.
- Adicionou-se 2 a 3 gotas da solução C. A reação rapidamente acontece. Após a adição, a ausência de coloração indica consumo de nitrato e possível presença de bactérias desnitrificantes (resultado positivo) e coloração azul significa que há nitrato remanescente e, portanto, não houve desnitrificação (resultado negativo).
- Para a determinação do NMP foi utilizada a Tabela Padrão de Probabilidade por combinação das respostas positivas (APHA, 2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. TRATAMENTO BIOLÓGICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

O tratamento biológico da água residuária da cervejaria teve como objetivo a remoção de matéria orgânica e nitrogênio com a utilização de um reator em batelada, onde foi possível a fixação e desenvolvimento dos microrganismos no meio suporte utilizado. A seguir serão analisados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos.

5.1.1. Avaliação da redução de DQO

Na tabela 5 são apresentados os valores médios de DQO afluente e efluente obtidos em todos os experimentos e nas figuras 10 e 11 estão os gráficos de correlação entre a DQO afluente e as variáveis TDH (h) e TA (h).

Tabela 5 - Médias e desvio padrão dos resultados de DQO afluente e efluente e eficiência de redução de DQO dos ensaios estudados

Experimento	TDH (h)	TA (h)	A/SA (h/h)	DQO (mg.L ⁻¹)		Redução de DQO (%)
				Afluente	Efluente	
1	20	15	3/1	2682 ± 30,08	209 ± 27,83	92,19
2	20	10	2/2	2252 ± 11,81	338 ± 11,63	82,75
3	20	5	1/3	2596 ± 79,61	729 ± 67,10	71,91
4	16	12	3/1	2354 ± 7,91	346 ± 31,48	85,26
5	16	8	2/2	2175 ± 60,70	566 ± 14,13	73,95
6	16	4	1/3	2294 ± 10,81	828 ± 2,65	62,87
7	12	9	3/1	2175 ± 60,70	615 ± 7,74	71,69
8	12	6	2/2	2196 ± 17,10	851 ± 3,62	61,22
9	12	3	1/3	2196 ± 17,10	1129 ± 3,06	48,58
10	8	6	3/1	2196 ± 17,10	842 ± 7,86	61,65
11	8	4	2/2	2196 ± 17,10	960 ± 5,30	56,26
12	8	2	1/3	2250 ± 10,82	1302 ± 7,40	42,13

Fonte: Autor (2019)

TDH: Tempo de detenção hidráulica; TA: Tempo total de aeração; A/SA: Tempo com aeração/sem aeração (h/h)

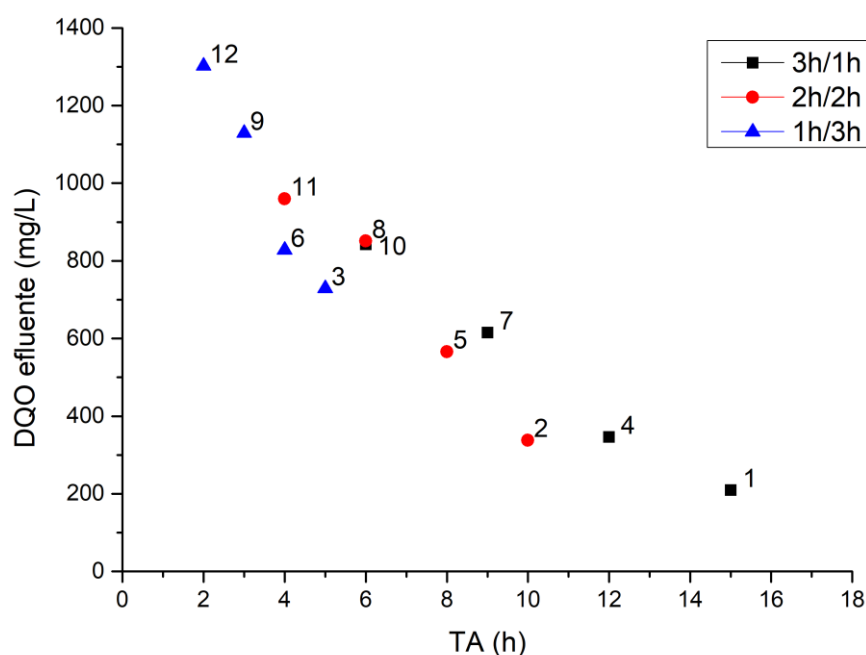
Ao analisar os resultados de DQO do efluente de cada experimento apresentados na Figura 10, observa-se que quanto maior tempo de aeração, menor foi a DQO efluente. No experimento 1 foi possível obter um efluente com a menor concentração dentre os demais, no qual o reator operou com uma concentração orgânica inicial de 2682 mg.L^{-1} e obteve-se um efluente com concentração de 209 mg.L^{-1} . Nesse experimento foi possível obter 92% de eficiência de remoção de matéria orgânica, possibilitando a obtenção de um efluente com valores próximos ao padrão de lançamento do município, de 200 mg.L^{-1} .

No experimento 4 foi possível obter uma eficiência de remoção de matéria orgânica de 85%, operando o reator com uma concentração inicial de 2354 mg.L^{-1} , obtendo um efluente com concentração de 346 mg.L^{-1} . Os experimentos 1 e 4 operavam com ciclo de aeração/sem aeração de 3h/1h, sendo fornecida uma maior disponibilidade de oxigênio através da aeração, o que auxiliou na degradação da matéria orgânica. Apesar da utilização do mesmo ciclo de aeração, o TDH diminuiu de 20 horas no experimento 1 para 16 horas no experimento 4, o que fez a eficiência de remoção diminuir. Maiores tempo de detenção hidráulica (TDH) possibilitam maior tempo de reação e degradação da matéria orgânica na água residuária.

Bakare; Shabangu; Chetty (2017), tratando efluente de cervejaria em um reator em batelada de lodos ativados, comparou dois níveis de aeração: um sistema de aeração contínuo com baixo teor de $1,5 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ de OD, e outro com aeração intermitente, proporcionando teor de OD de $3 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ nos períodos aerados. Ambos os sistemas foram operados com TDH de 5 dias. No sistema de aeração intermitente o reator foi aerado durante 9 horas por dia. A eficiência de remoção de DQO foi de 90% para o sistema de baixa aeração e de 78% para o sistema de aeração cíclica. A maior eficiência de remoção para o sistema de baixa aeração se deve ao fato de que a atividade microbiana degradando materiais orgânicos aumentou devido à constante disponibilidade de oxigênio, em comparação ao o sistema operado sob aeração cíclica (BAKARE; SHABANGU; CHETTY, 2017).

Na figura 10 é possível observar a correlação entre o tempo de aeração (TA) e a concentração DQO efluente, quanto menor a concentração de OD disponível, maior a DQO efluente.

Figura 10 - Correlação entre DQO efluente e tempo de aeração (TA)



Fonte: Autor (2019)

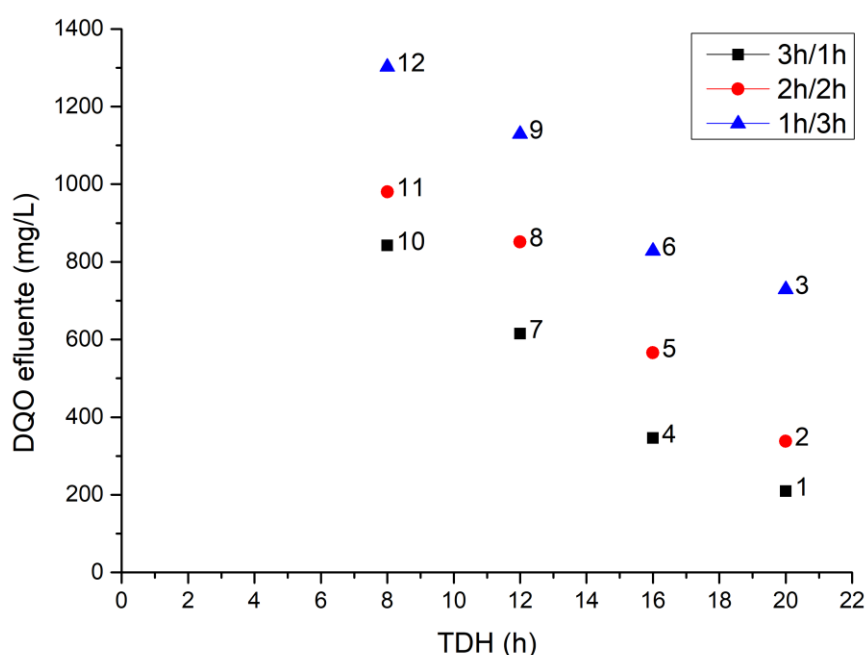
Nos experimentos 2 e 3, nos quais foram utilizados tempo de aeração/sem aeração de 2h/2h e 1h/3h foi possível alcançar eficiências de remoção de aproximadamente 83 e 72%, respectivamente. As concentrações orgânicas iniciais utilizadas foram respectivamente de 2252 e 2596 mg.L⁻¹ e as concentrações obtidas nos efluentes finais foram de 338 e 729 mg.L⁻¹. Considerando o uso de TDH de 20 horas para os experimentos 1, 2 e 3, pode-se observar que, conforme a disponibilidade de oxigênio era maior, independentemente do TDH, maior foi a degradação da matéria orgânica na água residuária.

Observando-se a tabela 5, nota-se que o tempo de detenção hidráulica e tempo de aeração menor contribuíram para a diminuição da eficiência na redução da DQO. A influência do TDH nos valores finais de DQO pode ser observada através do gráfico de correlação entre DQO_{ef} e TDH (Figura 11), o qual mostra uma tendência de diminuição da concentração de DQO do efluente nos experimentos com TDH maior. Nesse mesmo gráfico é possível perceber que, para um mesmo TDH, quanto menor o tempo de aeração, maior a DQO efluente.

O trabalho realizado por Bakare, Shabangu e Chetty (2017) demonstra a capacidade de degradação e remoção de matéria orgânica nos efluentes de cervejaria

utilizando o sistema de lodos ativados em suspensão. Analisando os valores obtidos no presente trabalho, pode-se observar que a utilização do meio suporte para a fixação dos microrganismos presentes no lodo ativado foi positiva, sendo possível diminuir o TDH utilizado. Visto que o tempo de detenção hidráulica do trabalho realizado por Bakare, Shabangu e Chetty (2017) foi de 120 horas, e os tempos utilizados no presente trabalho foram de no máximo 20 horas, houve uma diminuição considerável no tempo de reação, permitindo obter valores de eficiência de remoção maiores. O meio suporte permitiu o crescimento de bactérias anaeróbias em seu interior, que continuaram a consumir DQO mesmo sem aeração.

Figura 11 – Correlação entre DQO efluente e TDH



Fonte: Autor (2019)

Maslón e Tomaszek (2015) utilizaram um reator preenchido com BioBall® como meio suporte para fixação dos microrganismos para tratar efluente sintético com glicogênio como fonte de carbono, com DQO com metade da concentração do efluente utilizado neste projeto. Obtiveram eficiência de remoção de DQO de 97%, com TDH de 6 horas e utilização de aeração intermitente, divididos em ciclos de 3 horas (2 horas aerando e 1 hora sem aeração), com tempo total de aeração de 4 horas (MASŁOŃ; TOMASZEK, 2015).

Moura et al. (2012) tratando efluente doméstico sintético obteve eficiências de remoção de DQO entre 85-89% com TDH variando entre 8-12 horas. Santos et al. (2016) utilizou diferentes relações DQO/N em um efluente sintético e avaliou a remoção de matéria orgânica, obtendo eficiências de remoção acima de 94%, não encontrando diferença significativa entre as diferentes relações. Jenzura et al. (2018) tratando um efluente na proporção 1:1 de efluente doméstico:efluente doméstico tratado em UASB obteve eficiência de remoção de DQO de até 94% utilizando TDH de 8, 10 e 12 horas, mudando os tempos de aeração no sistema. Moura et al. (2012), Santos et al. (2016) e Jenzura et al. (2018) utilizaram um reator contínuo de leito estruturado de fluxo ascendente submetido a recirculação e aeração intermitente.

A aeração intermitente também é outro ponto de interesse para o tratamento de efluentes, pois diminui a energia gasta para o fornecimento do oxigênio. Torna-se possível a criação de zonas anóxicas no interior dos suportes utilizados e possibilita assim a aderência de bactérias anaeróbias que realizam a remoção da matéria orgânica mesmo sem o fornecimento de aeração.

No trabalho realizado por Maslón e Tomaszek (2015), a utilização de um TDH de 6 horas resultou em valores de eficiência altos. A utilização de um meio suporte para fixação das bactérias e aeração intermitente permitiu o tratamento do efluente tanto nos períodos com presença de oxigênio, quanto nos períodos sem aeração. O presente trabalho apresentou melhores valores de eficiência com o TDH de 20 horas, tempo maior do que o utilizado por Maslón e Tomaszek (2015). A diminuição da eficiência pode ter ocorrido devido a concentração orgânica da água residuária de cervejaria utilizada ser maior do que a utilizada no trabalho citado, necessitando de um tempo maior para a degradação da matéria orgânica.

A redução no consumo de energia no tratamento é um fator interessante para as indústrias de grande e pequeno porte, como microcervejarias, pois favorece a implantação de um sistema de tratamento de efluentes eficiente e de menor custo com relação aos sistemas atualmente utilizados que necessitam de alta taxa energética.

A utilização de reatores com biofilme como no presente trabalho, foi estudada por diversos pesquisadores, verificando a eficiência de diversos tipos de materiais utilizados como biofilme para permitir o desenvolvimento da comunidade microbiana. Diversos trabalhos utilizaram como material suporte o poliuretano (PU), o qual permitiu uma boa fixação dos microrganismos e auxiliou na melhora do desempenho e

eficiência do reator (BARANA et al., 2013; JENZURA et al., 2018; LEICK et al., 2017; MOURA et al., 2018; SANTOS et al., 2016; WOSIACK et al., 2015).

5.1.2. Remoção de nitrogênio

Na Tabela 6 estão apresentados os valores médios de NTK e N-NH₄ afluente e efluente obtidos em todos os experimentos, com diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) e diferentes ciclos de aeração.

Tabela 6 – Resultados das médias das análises de NTK, N-NH₄, N-NO₂ e N-NO₃ do afluente e efluente de todos os experimentos

Experimento	NTK (mg.L ⁻¹)		N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)		N-NO ₂ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg.L ⁻¹)
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Efluente	Efluente
1	25,60 ± 0,02	2,97 ± 0,15	1,83 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,67 ± 0,11
2	21,50 ± 0,02	3,27 ± 0,16	1,53 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,15 ± 0,19
3	24,80 ± 0,03	7,68 ± 0,42	1,78 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	2,39 ± 0,20
4	21,91 ± 0,16	3,10 ± 0,51	1,57 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,74 ± 0,15
5	21,29 ± 0,24	6,24 ± 0,27	1,52 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,19 ± 0,29
6	21,65 ± 0,02	9,58 ± 0,42	1,48 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,36 ± 0,02
7	20,65 ± 0,20	5,17 ± 0,20	1,48 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,04 ± 0,02
8	20,59 ± 0,13	8,20 ± 0,16	1,48 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,25 ± 0,29
9	20,65 ± 0,20	11,12 ± 0,31	1,48 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,47 ± 0,03
10	21,45 ± 0,13	6,88 ± 0,20	1,54 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,22 ± 0,01
11	21,39 ± 0,26	12,90 ± 0,20	1,53 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,08 ± 0,03
12	21,39 ± 0,16	15,49 ± 0,20	1,53 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,28 ± 0,03

Fonte: Autor (2019)

Observando os resultados de NTK afluente para todos os experimentos pode-se verificar que os valores de Nitrogênio Total variaram entre 20,59 e 25,60 mg.L⁻¹. De acordo com os diferentes valores de DQO obtidos, pode-se observar que a relação DQO/NTK variou entre 102,17 e 107,44, o que é uma variável que dificulta a remoção de nitrogênio, pois a alta relação influencia na competição pelo oxigênio dissolvido entre os microrganismos autótrofos nitrificantes e heterotróficos. Uma baixa relação de carbono/nitrogênio evitaria a competição microbiana, favorecendo o crescimento de bactérias nitrificantes (LIU et al., 2013).

Foram obtidos no trabalho valores de eficiência na remoção de nitrogênio no efluente de cervejaria de até 85%, prevalecendo os melhores percentuais nos experimentos com maiores TDH e tempo de aeração, assim como na remoção de DQO, demonstrando que essas variáveis auxiliam a rota de remoção de ambos os poluentes. Conforme Resolução CONAMA 430/2011, o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal, que é de 20 mg.L⁻¹, foi atendido em todos os experimentos. Wosiack et al. (2015) encontrou resultados semelhantes ao presente trabalho, verificando um decréscimo na eficiência de remoção de nitrogênio conforme o tempo de aeração diminui.

O nitrito não foi identificado em nenhuma amostra, demonstrando ser uma forma instável, sendo rapidamente convertido a nitrato, pois havia oxigênio suficiente para realizar essa conversão. O nitrato foi identificado em pequenas quantidades no efluente final.

Na Tabela 7 estão apresentadas as taxas de remoção de nitrogênio total, nitrificação e desnitrificação.

Tabela 7 – Eficiência de remoção de nitrogênio, nitrificação e desnitrificação para os experimentos

Experimento	Remoção de Nitrogênio Total (%)	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)
1	85	88	97
2	79	84	93
3	59	69	86
4	82	85	96
5	65	70	92
6	49	55	88
7	69	75	93
8	54	60	89
9	38	46	84
10	62	67	91
11	34	39	87
12	21	27	78

Fonte: Autor (2019)

As eficiências de remoção de nitrogênio total, de nitrificação e de desnitrificação (Tabela 7), foram diretamente proporcionais aos TDH e tempo de aeração.

A alta concentração orgânica no efluente dificultou o crescimento das bactérias nitrificantes, e também a nitrificação foi prejudicada pela amonificação do nitrogênio

orgânico na água residuária. A alta relação C/N prejudicou o processo de amonificação e nitrificação. Dessa maneira, foi possível obter taxas remoção de nitrogênio na faixa de 79-85% nos experimentos que tiveram uma maior disponibilidade de oxigênio e um maior TDH, como nos experimentos 1, 2 e 4. Os demais experimentos obtiveram taxas de remoção de nitrogênio abaixo de 65%, o que ocorreu devido ao menor tempo de reação e menor disponibilidade de oxigênio, além da limitação pelo processo de amonificação que foi prejudicado devido a alta carga orgânica da água residuária. Hamza et al. (2019) avaliaram o tratamento um efluente sintético com deficiência de nitrogênio, com uma relação DQO/N de 100/2,8; 100/4,4 e 100/5. Utilizando a proporção de 100/2,8 o nitrogênio amoniacal do efluente ficou abaixo dos limites detectáveis ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Quando a relação DQO/N aumentou para 100/4,4 o nitrogênio amoniacal começou a aparecer no efluente, o nitrito e o nitrato permaneceram em concentrações insignificantes durante todos os ciclos testados (HAMZA et al., 2019). Portanto, pode-se vincular o fato de que o nitrogênio amoniacal não foi identificado no efluente em nenhum experimento devido a alta relação C/N da água residuária.

O excesso de matéria orgânica pode restringir a atuação das bactérias oxidadoras de amônia, devido a competição pelo oxigênio disponível com bactérias heterotróficas decompositoras de matéria orgânica (WOSIACK et al., 2015).

Atraves da tabela 7 pode-se observar que as taxas de remoção de nitrogênio total e nitrificação foram menores do que a desnitrificação. Foi possível realizar a remoção quase que completa do nitrogênio que foi nitrificado no experimento 1, com taxa de desnitrificação de 97%. Os demais valores obtidos para a desnitrificação foram acima de 78%, nos quais pode-se observar que os experimentos que tinham maior disponibilidade de oxigênio obtiveram melhores taxas. A remoção de nitrogênio e nitrificação foram mais prejudicadas conforme o tempo de aeração e o TDH no experimento diminuía, pois, o crescimento das bactérias nitrificantes foi prejudicado devido ao aumento da carga orgânica no reator. Dessa maneira, essas bactérias nitrificantes conseguiram atuar de maneira melhor nos experimentos que tinham uma maior disponibilidade de oxigênio e também um maior tempo de reação, como no experimento 1, obtendo uma taxa de nitrificação de 88%.

No trabalho realizado por Maslón e Tomaszek (2015) que utilizou o mesmo princípio do reator em batelada e também a utilização de meio suporte para inoculação e crescimento dos microrganismos, mas utilizando um efluente sintético com menor

concentração do que o de cervejaria, obteve alta eficiência de remoção de nitrogênio, acima de 81%, sendo o nitrito encontrado em baixas quantidades. Foi possível obter uma taxa de nitrificação de 99%, o que favoreceu a remoção de nitrogênio total da água residuária, utilizando uma relação DQO/N, que favoreceu o desenvolvimento de bactérias nitrificantes, de 10,3.

Wosiack et al. (2015) utilizaram uma relação DQO/N de 3,2 a 3,8, níveis inferiores aos citados na literatura como capazes de interferir na remoção de DQO e nitrogênio, obtendo-se uma eficiência de remoção de nitrogênio de 88%. Santos et al. (2016), avaliando relações DQO/N de 9,7; 7,6 e 2,9, perceberam uma melhora na eficiência de remoção de nitrogênio quando a relação foi reduzida para 2,9.

Barana et al. (2013) utilizaram em seu estudo um efluente com relação DQO/N de 2,2 a 2,6 e obtiveram taxas de nitrificação acima de 90%. As melhores taxas de remoção de nitrogênio ocorreram nas fases experimentais com maiores períodos anóxicos no reator, o que mostra a necessidade de períodos sem a disponibilidade de oxigênio para que ocorra o processo de desnitrificação (BARANA et al. 2013). Moura et al. (2018) avaliando relações DQO/N de 8,1 a 12,8, perceberam que o equilíbrio do processo de nitrificação e desnitrificação simultânea não foi afetada pelas relações utilizadas.

Uma menor relação DQO/N desfavorece a desnitrificação, a disponibilidade de doadores de elétrons é prejudicada, pois a matéria orgânica é rapidamente consumida, necessitando de maiores períodos sem oxigênio disponível no meio. Altas relações DQO/N são vantajosas para o processo NDS, pois garante a disponibilidade de doadores de elétrons para a desnitrificação heterotrófica (CHIU et al., 2007; LI et al., 2010).

A Tabela 8 a seguir mostra a carga orgânica afluenta em cada experimento. Observando a tabela, pode-se verificar que os experimentos que obtiveram melhores taxas de remoção de nitrogênio total, nitrificação e desnitrificação, operaram com carga orgânica menor. Uma menor carga orgânica favoreceu a nitrificação, os demais experimentos que operaram com carga orgânica maior foram prejudicados e resultaram em baixas taxas de eficiência. Os valores de concentração de matéria orgânica na água residuária eram similares em todos os experimentos, mas os valores de carga orgânica mudaram devido ao TDH, que mudava em cada experimento, e conforme o tempo de detenção hidráulico diminuía, maior a carga orgânica que o reator operava.

Tabela 8 – Carga orgânica afluyente

Experimento	TDH (h)	TA (h)	A/AS (h/h)	Carga orgânica (mg DQO.L ⁻¹ .h ⁻¹)
1	20	15	3/1	134,14
2	20	10	2/2	112,62
3	20	5	1/3	129,84
4	16	12	3/1	147,12
5	16	8	2/2	135,95
6	16	4	1/3	143,38
7	12	9	3/1	181,26
8	12	6	2/2	183,06
9	12	3	1/3	183,06
10	8	6	3/1	274,57
11	8	4	2/2	274,57
12	8	2	1/3	281,35

Fonte: Autor (2019)

TDH: Tempo de detenção hidráulica; TA: Tempo total de aeração; A/AS: Tempo com aeração/sem aeração (h/h)

Em um estudo realizado por Lim et al (2011) foi verificado como a performance do reator era afetada pela utilização de diferentes tamanhos de meios suportes, que eram de poliuretano (PU). Foi constatado que os cubos de menor tamanho obtiveram melhores eficiências de remoção de nitrogênio, pois a biomassa conseguiu aderir melhor ao meio suporte e criar uma zona anóxica que permitiu o processo NDS. A baixa concentração de OD no interior do cubo aliada à disponibilidade de fonte de carbono permitiu a ocorrência da desnitrificação na zona anóxica. Os cubos com maior tamanho tiveram uma eficiência de remoção de nitrogênio menor, pois houve menor aderência da biomassa ao meio suporte, não conseguindo penetrar no interior do meio suporte e dificultando a criação de uma zona anóxica devido à falta de disponibilidade de fonte de carbono (LIM et al., 2011).

O presente estudo utiliza espuma de poliuretano em forma de Biobob® com 1,5 cm de diâmetro e 2,0 cm comprimento, bem similar ao estudo de Lim et al (2011), que observou a melhor eficiência utilizando cubos com aresta de 2,0 cm.

Dai et al (2010) trataram efluente de cervejaria utilizando um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) em conjunto com um reator de membrana em escala industrial, com capacidade de 4000 L. O UASB foi utilizado como um pré tratamento,

reduzindo a concentração afluyente de DQO de 2500 a 2000 mg.L⁻¹ para 500-1000 mg.L⁻¹. Após essa etapa, o efluente passou por tanques aeróbios e anaeróbios, permitindo o processo de nitrificação e desnitrificação, obtendo um efluente com valores de DQO de 40 mg.L⁻¹ e eficiência de remoção de 96%. A concentração de nitrogênio amoniacal na água residuária era de 20-30 mg.L⁻¹, e no efluente de 1,9 mg.L⁻¹. A redução na concentração de DQO na etapa de pré tratamento, que era um processo anaeróbio (UASB), possibilitou a diminuição da carga orgânica que o reator posterior tratava, auxiliando a remoção de nitrogênio.

5.1.3. pH e Alcalinidade

Na Tabela 9 são apresentados os valores de pH afluyente e efluente em todos os experimentos, e pode-se observar que o pH real do afluyente está numa faixa abaixo do ideal para as bactérias nitrificantes, entre 7,0 e 9,0, e desnitrificantes, entre 6,5 e 7,5), por isso foi necessário que o pH fosse ajustado, através da correção com carbonato de cálcio, atingindo a faixa ideal para o funcionamento das bactérias. O pH do efluente foi mais alto que do afluyente, isso se deve ao consumo de ácidos orgânicos pelos microrganismos no processo de decomposição da matéria orgânica.

Tabela 9 - Valores médios de pH afluyente e efluente

Experimentos	TDH (h)	TA (h)	A/SA (h/h)	pH	
				Afluyente	Efluente
1	20	15	3/1	5,91 ± 0,01	8,47 ± 0,10
2	20	10	2/2	5,23 ± 0,02	8,42 ± 0,07
3	20	5	1/3	5,73 ± 0,25	8,24 ± 0,14
4	16	12	3/1	5,91 ± 0,02	8,47 ± 0,26
5	16	8	2/2	5,23 ± 0,02	8,56 ± 0,16
6	16	4	1/3	4,94 ± 0,03	7,92 ± 0,01
7	12	9	3/1	4,98 ± 0,05	7,78 ± 0,07
8	12	6	2/2	4,97 ± 0,06	7,24 ± 0,07
9	12	3	1/3	4,99 ± 0,05	7,39 ± 0,04
10	8	6	3/1	4,95 ± 0,02	7,71 ± 0,01
11	8	4	2/2	4,99 ± 0,03	7,51 ± 0,42
12	8	2	1/3	5,01 ± 0,04	7,05 ± 0,01

Fonte: Autor (2019)

TDH: Tempo de detenção hidráulica; TA: Tempo total de aeração; A/SA: Tempo com aeração/sem aeração (h/h)

Na Tabela 10 são apresentados os valores de alcalinidade real e teórico avaliado em todas as condições. Sabe-se que o processo de nitrificação autotrófica consome 7,14 mg de alcalinidade (como CaCO_3) por mg de NTK oxidada, já o processo de amonificação e desnitrificação heterotrófica geram, como processos únicos, um total de 3,57 mg de alcalinidade (como CaCO_3) por mg de N amonificado/desnitrificado (WEF, 2010).

Tabela 10 - Concentração da alcalinidade real afluente, afluente após correção, teórica efluente e real efluente em todos os experimentos

Experimentos	Alcalinidade real afluente ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	Alcalinidade afluente após correção ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	Alcalinidade teórica efluente ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	Alcalinidade real efluente ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
1	31,22 ± 0,82	151,57 ± 0,48	132,09 ± 0,00	125,04 ± 2,53
2	30,68 ± 0,98	123,31 ± 0,97	101,18 ± 0,00	102,19 ± 0,80
3	38,77 ± 4,27	138,47 ± 0,54	96,00 ± 0,00	100,71 ± 3,16
4	31,35 ± 0,88	125,43 ± 0,59	105,95 ± 0,00	107,91 ± 2,43
5	30,19 ± 0,42	122,00 ± 0,64	90,05 ± 0,00	96,99 ± 2,65
6	30,18 ± 0,79	124,36 ± 0,37	80,05 ± 0,00	80,55 ± 1,90
7	30,28 ± 0,66	117,40 ± 0,53	89,80 ± 0,00	95,25 ± 1,25
8	30,32 ± 1,00	117,92 ± 0,26	78,23 ± 0,00	79,31 ± 1,80
9	30,47 ± 0,71	118,27 ± 0,00	67,02 ± 0,00	69,44 ± 4,13
10	30,27 ± 0,17	117,36 ± 0,28	88,57 ± 0,00	90,58 ± 1,82
11	30,53 ± 0,57	122,92 ± 0,12	67,16 ± 0,00	69,28 ± 1,56
12	30,43 ± 0,67	121,26 ± 0,19	57,20 ± 0,00	58,71 ± 1,69

Fonte: Autor (2019)

Com base nos dados obtidos durante a operação, a alcalinidade teórica do efluente foi calculada e comparada com a alcalinidade obtida através de teste de hipótese. O teste de hipótese realizado foi o teste T para duas amostras, que compara se há diferença estatística entre as duas médias. Dessa maneira, após a realização do teste foi comprovado que não há diferença significativa entre as médias, pois adotando um nível de confiança de 95%, se o valor de p for maior que o nível de significância (0,05), não há diferença, pois, o valor de p obtido foi de 0,815, o que comprova o processo de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) ocorrendo em único reator.

Após a realização de todos os experimentos, repetiu-se o ensaio no qual obteve-se a melhor eficiência de remoção de DQO e NT, e repetiu-se o experimento, porém sem a correção da alcalinidade (Tabelas 11 e 12).

Tabela 11 - Valores de DQO, NTK, N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃, pH e alcalinidade para o melhor experimento sem a correção da alcalinidade

	Sem correção		Com correção	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
DQO (mg.L ⁻¹)	2683 ± 10,82	566 ± 36,62	2682 ± 30,08	209 ± 27,83
NTK (mg.L ⁻¹)	25,81 ± 0,20	10,15 ± 0,60	25,60 ± 0,02	2,97 ± 0,15
N-NH ₄ (mg.L ⁻¹)	1,83 ± 0,01	0,00 ± 0,00	1,83 ± 0,01	0,00 ± 0,00
N-NO ₂ (mg.L ⁻¹)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
N-NO ₃ (mg.L ⁻¹)	0,00 ± 0,00	4,41 ± 0,78	0,00 ± 0,00	0,67 ± 0,11
pH	4,72 ± 0,12	5,16 ± 0,04	5,91 ± 0,01	8,47 ± 0,10
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	31,83 ± 0,01	29,45 ± 2,88	151,57 ± 0,48	125,04 ± 2,53

Fonte: Autor (2019)

Tabela 12 - Comparação das eficiências de remoção de DQO e Nitrogênio Total, Nitrificação e Desnitrificação com e sem a correção da alcalinidade.

	Sem correção (%)	Com correção (%)
Remoção de DQO	78	92
Remoção de Nitrogênio Total	43	85
Nitrificação	60	88
Desnitrificação	71	82

Fonte: Autor (2019)

Observando as tabelas anteriores pode-se verificar que as eficiências foram bastante prejudicadas realizando o experimento 1 (TDH de 20 horas e tempo de aeração de 15 horas) sem a correção da alcalinidade, visto que a eficiência de remoção de DQO e NTK com a correção da alcalinidade foram de 92,19 e 85,78%, respectivamente, e sem a correção a remoção de DQO diminuiu para 78,79% e a remoção de nitrogênio total foi ainda mais prejudicada, com 43,60% de eficiência.

Dessa maneira, pode-se observar claramente que a realização da correção da alcalinidade em efluente de cervejaria antes do tratamento é importante. As bactérias necessitam de um pH ótimo para realizarem o consumo dos substratos, as nitrificantes têm faixa de pH ideal de 7,0 a 9,0, e as desnitrificantes de 6,5 e 7,5. Os valores de pH

nos experimentos permaneceram abaixo desses intervalos, o que afetou significativamente a atuação das bactérias envolvidas no processo.

Os efluentes de cervejaria têm em sua composição matéria orgânica de fácil de biodecomposição, como carboidratos. Dessa maneira, esse tipo de efluente acidifica rápido, fazendo com que a alcalinidade do meio baixe, necessitando de correção para manutenção de valores próximo à neutralidade.

A unidade da cervejaria Heineken localizada no município de Ponta Grossa, por exemplo, tem dois reatores anaeróbios sequenciais, um reator acidogênico seguido de um metanogênico, para facilitar a manutenção do pH a níveis adequados em ambas as etapas.

Sendo assim, para este tipo de efluente, a correção da alcalinidade afluente mostrou favorecer a nitrificação.

5.1.4. Ensaios Cinéticos

5.1.4.1. Cinética do consumo de matéria orgânica (DQO)

Os ensaios cinéticos foram realizados para o consumo de DQO e NTK analisando o decaimento da concentração do substrato em cada ciclo com períodos de aeração/sem aeração (3h/1h, 2h/2h e 1h/3h).

Na Tabela 13 são mostradas as velocidades de consumo de DQO obtidas em cada ciclo de 4 horas e utilizando os diferentes tempos de fornecimento de oxigênio.

Tabela 13 – Velocidade de consumo de DQO nos diferentes ciclos.

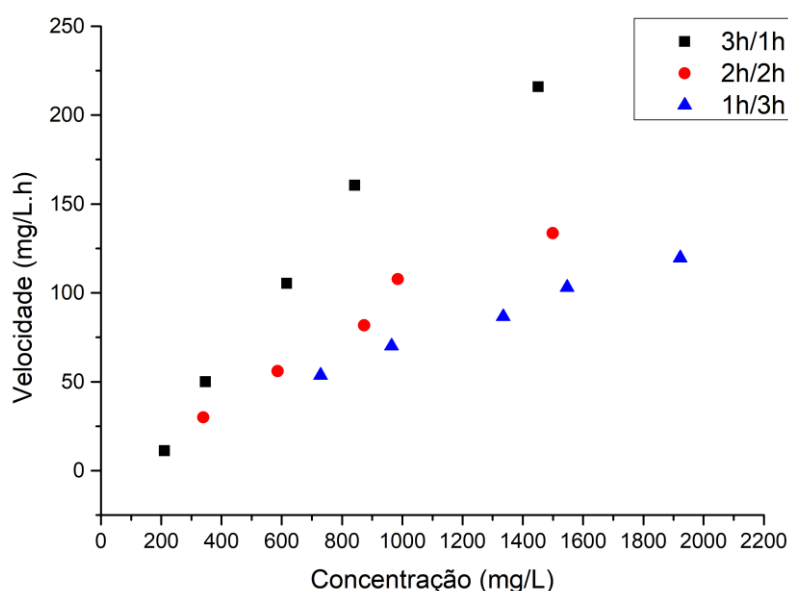
Ciclo	3 horas com aeração/1	2 horas com aeração/2	1 hora com aeração/3
	hora sem aeração	horas sem aeração	horas sem aeração
	mg.L.h ⁻¹	mg.L.h ⁻¹	mg.L.h ⁻¹
1	460,71	199,10	119,63
2	386,05	173,18	103,13
3	311,39	147,26	86,63
4	236,73	121,34	70,13
5	162,07	95,42	53,63

Fonte: Autor (2019)

Na figura 12 é apresentado o gráfico da concentração em função da velocidade em cada ciclo, onde pode-se observar a reação de primeira ordem para as três diferentes formas de disponibilidade de oxigênio. Observando o conjunto de dados, e

levando-se em consideração as diferentes formas de fornecimento de oxigênio, pode-se observar que o ciclo com maior período de aeração/sem aeração com 3h/1h, obteve velocidades maiores de reação. Além da abundância de substrato disponível neste ciclo, assim como nos demais, havia disponibilidade de oxigênio no reator, o que permitiu que a degradação da matéria orgânica ocorresse de maneira mais rápida.

Figura 12 - Gráfico da concentração de matéria orgânica, expressa em DQO, em função da taxa de reação em cada ciclo de 4 horas nas diferentes formas de fornecimento de oxigênio



Fonte: Autor (2019)

3h/1h: 3 horas com aeração/1 hora sem aeração, 2h/2h: 2 horas com aeração/2 horas sem aeração, 1h/3h: 1 hora com aeração/3 horas sem aeração.

Nos outros ciclos com períodos de aeração/sem aeração de 2h/2h e 1h/3h pode-se observar que a menor disponibilidade de oxigênio afetou a velocidade de reação dos microrganismos, pois apesar de haver substrato disponível, faltou oxigênio para que a ocorresse o consumo do substrato.

A aeração é uma variável muito importante no processo de degradação da matéria orgânica, sendo necessário o fornecimento de aeração adequada para que o processo seja realizado de maneira eficiente (YAMADA; KAWASE, 2006).

O gráfico da concentração de DQO pela taxa de reação mostra a tendência da ordem de reação, mostrando ser uma reação de primeira ordem para os diferentes ciclos de aeração utilizados (Figura 12). Os experimentos que apresentaram maior

valor de constante de remoção de substrato (k_{DQO}) foram os que utilizaram o ciclo de aeração com maior disponibilidade de oxigênio (3h/1h), valor obtido para k_{DQO} de $0,1774 \text{ h}^{-1}$. Os demais ciclos utilizados (2h/2h e 1h/3h) apresentaram menores valores de k_{DQO} de $0,1203 \text{ h}^{-1}$ e $0,0898 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, pois apesar de conter substrato, o oxigênio disponível não era suficiente. Okoli e Okonkwo (2016), tratando efluente de cervejaria em reator de leito fluidizado, obtiveram valores constantes de velocidade de $0,1251 \text{ h}^{-1}$. Borghei et al. (2008) tratando águas residuais de fabricação de açúcar sintético em um reator biológico aeróbio de leito fixo, obtiveram valores constantes de velocidade de $0,6062 \text{ h}^{-1}$.

As condições do processo como o tipo de água residuária, pH, oxigênio dissolvido (OD), tempo de detenção hidráulica (TDH), tipos de meio suporte utilizados e outros parâmetros no tratamento da água residuária fazem com que os coeficientes cinéticos mudem (SONWANI et al., 2019).

5.1.4.2. Cinética do consumo de nitrogênio

A cinética de consumo de nitrogênio total foi realizada da mesma maneira que para o consumo de matéria orgânica, analisando-se os diferentes ciclos de fornecimento de oxigênio e diferentes tempos de reação (TDH). As demais formas de nitrogênio formadas, como o nitrogênio amoniacal e o nitrato, foram identificadas em baixas concentrações, não sendo possível acompanhar a formação e consumo dessas formas nitrogenadas, já o nitrito não foi identificado em nenhuma amostra coletada durante todo o experimento. Dessa maneira, pode-se observar que a remoção de nitrogênio ocorre, mas como o nitrito não pode ser observado e o nitrato e o nitrogênio amoniacal em pequenas quantidades, essas formas de nitrogênio que são intermediários da conversão do nitrogênio total até o nitrogênio gasoso (N_2), se converteram de forma muito rápida na reação, comprovando a remoção por NDS.

Estudos anteriores demonstraram que o processo de NDS ocorreu de forma eficiente quando a nitrificação e desnitrificação estavam em equilíbrio, produzindo quantidades baixas de nitrito e nitrato (DING et al., 2011; XIA; LI; WANG, 2008; ZENG et al., 2003).

Na Tabela 14 são mostradas as velocidades de consumo de nitrogênio total (NT) obtidas em cada ciclo de 4 horas e utilizando os diferentes tempos de

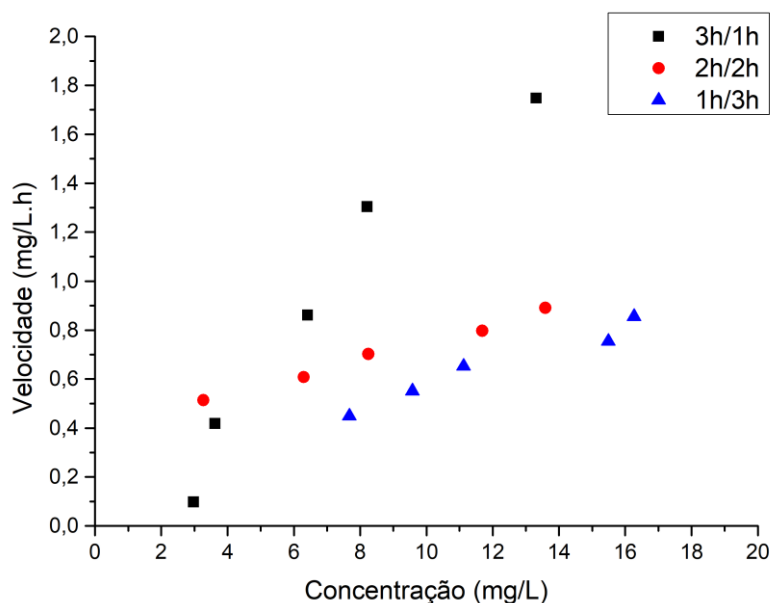
fornecimento de oxigênio. Na Figura 13 é apresentado o gráfico da concentração de nitrogênio em função da velocidade de reação em cada ciclo.

Tabela 14 – Velocidade de consumo de nitrogênio total nos diferentes ciclos

Ciclo	3 horas com aeração/1	2 horas com aeração/2	1 hora com aeração/3
	hora sem aeração	horas sem aeração	horas sem aeração
	mg.L.h ⁻¹	mg.L.h ⁻¹	mg.L.h ⁻¹
1	1,7478	0,8911	0,8557
2	1,3046	0,7967	0,7541
3	0,8614	0,7023	0,6525
4	0,4182	0,6079	0,5509
5	0,0983	0,5135	0,4493

Fonte: Autor (2019)

Figura 13 – Gráfico da concentração de NTK em função da taxa de reação em cada ciclo de 4 horas nas diferentes formas de fornecimento de oxigênio



Fonte: Autor (2019)

Em relação ao consumo total de nitrogênio, a reação de primeira ordem pode ser observada nos diferentes ciclos de aeração, através do gráfico da concentração de NT pela taxa de reação (Figura 13). A partir do gráfico anterior, pode-se observar que o ciclo de aeração com maior disponibilidade de oxigênio (3h/1h) obteve maior taxa de reação constante que os demais (0,1723 h⁻¹), levando em conta que a etapa

anóxica é necessária para a remoção de nitrogênio, que ocorreu por uma hora a cada ciclo, permitindo uma maior taxa de remoção de nitrogênio. Os demais ciclos obtiveram valores de k_{NT} de $0,1116 \text{ h}^{-1}$ e $0,0884 \text{ h}^{-1}$ por 2h/2h e 1h/3h, respectivamente. Niu et al. (2016) tratando um efluente sintético em um reator de manta de lodo anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) obteve velocidade de reação constante (k) de $0,0192 \text{ h}^{-1}$. As diferenças nos valores de k podem ser atribuídas a diferenças nas condições de operação e tipo de águas residuais (MANSOURI et al., 2014).

Estes ciclos com menor tempo de aeração possivelmente não continham oxigênio suficiente para a nitrificação, formando o nitrato, que é a forma intermediária do nitrogênio utilizado na fase anaeróbica (desnitrificação), desta forma, mesmo que tenha uma fase de 2 e 3 horas sem o suprimento de oxigênio nestes ciclos, não possuíam substrato para realizar a conversão do nitrato em nitrogênio gasoso e sua consequente remoção do efluente.

A competição pelo oxigênio é outro fator que pode ter interferido na taxa de reação em cada tipo de ciclo. No ciclo com maior tempo de aeração (3h/1h), a taxa de reação foi maior porque havia oxigênio disponível para as bactérias que consumiam matéria orgânica e também oxigênio disponível para realizar a conversão aeróbia de nitrogênio, em outros ciclos, com menor tempo de aeração, uma competição por oxigênio foi iniciada, prejudicando a conversão de nitrogênio. As boas taxas de remoção de nitrogênio nos experimentos e o balanço entre as reações, mesmo que a relação DQO/N foi alta, ocorreram porque não houve déficit no suprimento da fonte de carbono para remoção de nitrogênio pelo processo NDS (DING et al., 2011; XIA et al., 2008; ZENG et al., 2003).

5.1.5. Análise de NMP

Foi realizada a quantificação dos microrganismos nitrificantes, BOA (bactérias oxidadoras de amônia e BON (bactérias oxidadoras de nitrito), e desnitrificantes pela técnica do NMP no experimento em que obteve mais eficiência, o Experimento 1. A tabela 15 mostra o resultado da quantificação das bactérias encontradas.

Tabela 15 – Número mais provável de bactérias nitrificantes (BOA e BON) e desnitrificantes no melhor experimento

	NMP (UFC/100 mL)
BOA	$4,9 \times 10^3$
BON	$2,7 \times 10^3$
Desnitrificantes	$3,3 \times 10^6$

Fonte: Autor (2019)

Na fase operacional analisada, com TDH de 20 horas e tempo de aeração de 15 horas, foram identificadas bactérias oxidadoras de amônia, com $4,9 \times 10^3$ UFC/100mL, e as outras bactérias nitrificantes, as bactérias oxidadoras de nitrito, com $2,7 \times 10^3$ UFC/100mL. A presença das BOA explica a eficiente conversão do nitrogênio amoniacal presente no efluente. Devido ao fato de não ter sido identificado o nitrito no efluente e as BON estarem presentes no suporte do reator, pode-se concluir que o nitrito foi convertido rapidamente a outras formas de nitrogênio, pois é uma forma muito instável e dificilmente se acumula.

Observa-se também a presença de bactérias desnitrificantes, com $3,3 \times 10^6$ UFC/100mL, o que explica a eficiente conversão do nitrato presente a nitrogênio gasoso (N_2), e sua consequente remoção do efluente. As bactérias desnitrificantes possuem uma taxa de crescimento maior quando comparadas as nitrificantes, o que explica os dados obtidos no presente estudo.

A utilização de efluentes com alta concentração de matéria orgânica biodegradável influenciam o desenvolvimento de culturas mistas de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e em uma quantidade baixa devido a alta relação C/N. Conforme a relação C/N do efluente aumenta, a fração de bactérias nitrificantes diminui, fazendo com que o desenvolvimento de bactérias desnitrificantes aumente, já que essas bactérias possuem uma taxa de crescimento maior (OLIVEIRA, A. C. D. G., 2012).

5.1.6. Remoção de Sólidos

Na Tabela 16 é apresentado o perfil de sólidos totais afluente e efluente para todos os experimentos. A concentração de sólidos no efluente diminuiu, quando comparada com o afluente em todas as fases, mas os experimentos com TDH maior e maior tempo de aeração nos ciclos, a queda na concentração foi maior.

Com relação aos sólidos suspensos, concentração que é normalmente alta em reatores com biomassa suspensa, como o lodo ativado, no reator estudado não foi identificado nenhuma concentração de sólidos suspensos no efluente, o que demonstra a aderência da biomassa nos meios suportes utilizado, o que é um resultado bastante importante para futuros estudos para aumento de escala do reator, o que poderia eliminar uma unidade de clarificação subsequente ao tratamento. (METCALF & EDDY, 2003; MOURA et al., 2018).

Tabela 16 – Concentração de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis

Experimentos	ST (mgST.L ⁻¹)		STF (mgSTF.L ⁻¹)		STV (mgSTV.L ⁻¹)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	1,60 ± 0,00	0,33 ± 0,06	0,13 ± 0,00	0,12 ± 0,00	1,46 ± 0,00	0,21 ± 0,06
2	1,60 ± 0,00	0,45 ± 0,05	0,13 ± 0,00	0,11 ± 0,00	1,46 ± 0,00	0,38 ± 0,04
3	1,51 ± 0,00	0,63 ± 0,05	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,00	1,40 ± 0,00	0,53 ± 0,03
4	1,25 ± 0,04	0,44 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,18 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,23 ± 0,03
5	1,25 ± 0,04	0,54 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,41 ± 0,04
6	1,25 ± 0,04	0,61 ± 0,04	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,02	1,04 ± 0,05	0,59 ± 0,06
7	1,25 ± 0,04	0,63 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,34 ± 0,03
8	1,25 ± 0,04	0,75 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,52 ± 0,04
9	1,25 ± 0,04	0,81 ± 0,04	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,02	1,04 ± 0,05	0,79 ± 0,06
10	1,25 ± 0,04	0,72 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,44 ± 0,04
11	1,25 ± 0,04	0,87 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	1,04 ± 0,05	0,63 ± 0,04
12	1,25 ± 0,04	0,99 ± 0,04	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,02	1,04 ± 0,05	0,91 ± 0,06

Fonte: Autor (2019)

6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, foi possível constatar a potencial aplicação do reator em batelada com leito de Mini Biobob® e aeração intermitente para tratar efluentes de cervejaria visando a remoção simultânea de matéria orgânica e nitrogênio.

Neste trabalho foi possível concluir que as reduções de DQO e remoção de NT foram diretamente proporcionais ao TDH e tempo de aeração. Quanto maior o TDH e maior tempo de aeração, maiores as eficiências. O sistema apresentou eficiências na remoção de matéria orgânica, de 42,13 a 92,19%, e nitrogênio, de 21,59 a 86,78%. A melhor condição foi obtida com TDH de 20 horas e tempo de aeração de 15 horas, utilizando ciclo de aeração/sem aeração de 3h/1h. A melhor condição operou com concentração de DQO e NTK de 2682,82 e 25,60 mg.L⁻¹, respectivamente, obtendo um efluente final na concentração de 209,47 mg.L⁻¹ para o DQO e de 2,97 mg.L⁻¹ para o NTK. Os valores de nitrogênio amoniacal em todos os experimentos estudados atingiram os padrões de lançamento, que é de 20 mg.L⁻¹, conforme a Resolução CONAMA 430/2011.

A correção da alcalinidade no afluente se mostrou necessária. No experimento com correção de alcalinidade, com de TDH de 20 horas e tempo total de aeração de 15 horas, obteve-se eficiência de redução de DQO de 92,19% e de remoção de NT de 86,78%. Já com as mesmas condições de TDH e aeração, mas sem a correção de alcalinidade, a eficiência de remoção de DQO e NT diminuiu para 78,87 e 43,60%, respectivamente.

Com relação aos ensaios cinéticos pode-se verificar que o tempo de aeração e o TDH influenciaram positivamente as constantes de velocidade (k) tanto para o consumo de matéria orgânica quanto para nitrogênio.

A água residuária de cervejaria tem uma concentração de matéria orgânica elevada, o que dificulta seu tratamento. O reator em estudo se mostrou eficiente quanto a este parâmetro, utilizando um tempo de reação de até 20 horas, que possibilita a utilização desse sistema em uma escala real para o tratamento dos efluentes na indústrias. As microcervejarias que tem uma produção em menor escala pode se adaptar bem a esse tipo de reator, pois não tem um sistema contínuo de produção, dessa maneira o sistema em batelada é viável para ser utilizado, embora estudos para aumento de escala desse sistema devem ser realizados.

REFERÊNCIAS

AHN, Y. H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A Review. **Process Biochemistry**, v.41, n.8, p.1709-1721, 2006.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 th. Edition, Washington, 1998.

APHA, AWWA. WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, v. 21, p. 258-259, 2005.

AHMADI, E., GHOLAMI, M., FARZADKIA, M., NABIZADEH, R., AZARI, A. Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. **Bioresource technology**, v. 183, p. 129-135, 2015.

BAKARE, B. F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor. **south african journal of chemical engineering**, v. 24, p. 128-134, 2017.

BARANA, A. C.; LOPES, D. D.; MARTINS, T. H.; POZZI, E.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DEL NERY, V.; FORESTI, E. Nitrogen and organic matter removal in an intermittently aerated fixed-bed reactor for post-treatment of anaerobic effluent from a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.453-457, 2013.

BREWERY WASTEWATER 101 INTRODUCTION. 2017. Disponível em: <<http://brewerywastewater.com/>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

BRIGGS, D. E.; BROOKES, P. A.; STEVENS, R.; BOULTON, C. A. **Brewing: science and practice**. Elsevier, 2004.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Séries Manuais. **Avaliação de Desempenho de Estações de Tratamento de Esgotos**. São Paulo, 37p., 1991.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Série Relatórios. **Significado Ambiental e Sanitário de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem**. São Paulo, 2009a. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 11 de agosto de 2017

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Série Manuais. **Águas Superficiais**. São Paulo, 2009b. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 11 de julho de 2017.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais, v.5, 246p., 2007.

CHIU, Y. C., LEE, L. L., CHANG, C. N., CHAO, A. C. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 59, n. 1, p. 1-7, 2007.

COATS, E. R., MOCKOS, A., LOGE, F. J. Post-Anoxic denitrification driven by ph and glycogen within enhanced biological phosphorus removal. **Bioresource Technology**, v. 102, p.109–1027, 2011.

DAI, H., YANG, X., DONG, T., KE, Y., WANG, T. Engineering application of MBR process to the treatment of beer brewing wastewater. **Modern Applied Science**, v. 4, n. 9, p. 103, 2010.

DING, D.; FENG, C., JIN, Y., HAO, C., ZHAO, Y., SUEMURA, T. Domestic sewage treatment in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with an intelligent controlling system. **Desalination**, v. 276, n. 1-3, p. 260-265, 2011.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 356-365, 1961.

EYVAZ, M. Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: improving the process performance by using alternating pulse current. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 4988-5008, 2016.

FENG, H. J., HU, L. F.; MAHAMOOD, Q.; QIU, C. D.; FANG, C. R.; SHEN, D. S.; Anaerobic domestic wastewater treatment with bamboo carrier anaerobic baffled reactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 62, p.232–238, 2008.

FLECK, L.; EYNG, E.; TAVARES, M. H. F. Biological nitrogen removal in liquid effluents: a review. **Revista Eixo**, Brasília, v. 4, n. 2, p.77-88, 2015.

FOCO, M. L. R.; NOUR, E. A. A. Desempenho de sistema combinado anaeróbio-aeróbio na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto sanitário. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p.131-138, 2014.

FORESTI, E., ZAIAT, M., MORAES, E. D. M., ADORNO, T., PAIM, A., RODRIGUES, J., RATUSZNEI, S. M., CANTO, S. M., DAMASCENO, L. H. S., BORZANI, W. Métodos de análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente. **Instituto Mauá de Tecnologia, USP. São Paulo**, 2005.

FRAGOSO JÚNIOR, C. R.; TUCCI, C. E. M.; COLLISCHONN, W.; MARQUES, D. M. L. M. Simulação de eutrofização em lagos rasos II: Sistemas do Taim (RS). **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.12, n.4, p.37-48, 2007.

FRANK, V. B., REGNERY, J., CHAN, K. E., RAMEY, D. F., SPEAR, J. R., CATH, T. Y. Co-treatment of residential and oil and gas production wastewater with a hybrid sequencing batch reactor-membrane bioreactor process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 82-94, 2017.

GUJER, W. Nitrification and Me – A subjective review. **Water Research**, v.44, n.1, p.1-19, 2010.

HAMZA, R. A.; ZAGHLOUL, M. S.; IORHEMEN, O. T.; SHENG, Z., TAY, J. H. Optimization of organics to nutrients (COD: N: P) ratio for aerobic granular sludge treating high-strength organic wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 650, p. 3168-3179, 2019.

HENRIQUE, I. N.; SOUSA, J. T.; SOUTO, A. L. F.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S. Wastewater treatment in recycling system using anaerobic anoxic reactor followed by aerobic reactor with support. **Science & Engineering Journal**, Paraíba, v. 23, n. 1, p.103-113, 2014.

HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; DA SILVA, S. M. C. P; LOPES, D. D. Evaluation of nitrite accumulation in biological treatment systems aiming at shortcut denitrification. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, n.3, p.261-267, 2012.

INSEL, G.; EROL, S.; ÖVEZ, S. Effect of simultaneous nitrification and denitrification on nitrogen removal performance and filamentous microorganism diversity of a full-scale MBR plant. **Bioprocess and biosystems engineering**, v. 37, n. 11, p. 2163-2173, 2014.

ISLAM, M. S., SULTANA, S., RAHAMAN, M. S. Electrospun nylon 6 microfiltration membrane for treatment of brewery wastewater. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016.

JENZURA, N. T., Wendling, A. C., ZIELINSKI, A., DAMIANOVIC, M. H. R. Z., BARANA, A. C. Prediction of total nitrogen removal in a structured bed reactor for secondary and tertiary treatment of sanitary sewage. **Desalination and water treatment**, v. 126, p. 144-150, 2018.

LAN, C. J.; KUMAR, M.; WANG, C. C.; LIN, J. G. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, p. 5514-5519, 2011.

LEICK, S. A., OILIVEIRA, J. G. B. D., TAVARES, K. A., LOPES, D. D., BARANA, A. C. Effect of aeration and recirculation in the removal of nitrogen and chemical oxygen demand from sanitary sewage in a structured bed reactor. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 6, p. 1236-1243, 2017.

LI, S., LI, H., LIANG, X. Q., CHEN, Y. X., WANG, S. X., WANG, F. E. Phosphorus removal of rural wastewater by the paddy-rice-wetland system in Tai Lake Basin. **Journal Hazardous Materials**, v. 171, p. 301–308, 2009.

LI, H., ZHOU, S., SUN, Y., LV, J. Nitrogen and carbon removal from Fenton-treated leachate by denitrification and biofiltration. **Bioresource technology**, v. 101, n. 20, p. 7736-7743, 2010.

LIM, J. W.; SENG, C. E.; LIM, P. E.; NG, S. L., SUJARI, A. N. A. Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. **Bioresource technology**, v. 102, n. 21, p. 9876-9883, 2011.

LIM, J. W.; LIM, P. E; SENG, C. E. Enhance enhancement of nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor with intermittent aeration during REACT period. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p.199-203, 2012.

LIU, L., ZHAO, X., ZHAO, N., SHEN, Z., WANG, M., GUO, Y., XU, Y. Effect of aeration modes and influent COD/N ratios on the nitrogen removal performance of vertical flow constructed wetland. **Ecological engineering**, v. 57, p. 10-16, 2013.

MA, W., HAN, Y., MA, W., HAN, H., ZHU, H., XU, C., WANG, D. Enhanced nitrogen removal from coal gasification wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) in an oxygen-limited aeration sequencing batch biofilm reactor. **Bioresource technology**, v. 244, p. 84-91, 2017.

MANSOURI, A.; ZINATIZADEH, A.; AKHBARI, A. Kinetic evaluation of simultaneous CNP removal in an up-flow aerobic/anoxic sludge fixed film (UAASFF) bioreactor. **Iranica Journal of Energy & Environment (IJEE)**, v. 5, n. 3, p. 323-336, 2014.

MASŁOŃ, A., TOMASZEK, J. A. A study on the use of the BioBall® as a biofilm carrier in a sequencing batch reactor. **Bioresource technology**, v. 196, p. 577-585, 2015.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. New Delhi: McGraw Hill, 2003. 1819p.

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 163-167, 2012.

MOURA, R. B., SANTOS, C. E., OKADA, D. Y., MARTINS, T. H., JUNIOR, A. D. N. F., DAMIANOVIC, M. H., FOREST, E. Carbon-nitrogen removal in a structured-bed reactor (SBRRIA) treating sewage: Operating conditions and metabolic perspectives. **Journal of environmental management**, v. 224, p. 19-28, 2018.

MUNCH, E. V.; LANT, P.; KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. **Water Research**, v.30, n.2, p.277-284, 1996.

OLIVEIRA, A. C. D. G. **Bactérias heterotróficas e autotróficas envolvidas na remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário em reator de leito móvel**. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

OKOLI, C. S.; OKONKWO, P. C. Substrate reduction kinetics and performance evaluation of fluidized-bed reactor for treatment of brewery wastewater. **Nigerian Journal of Technology**, v. 35, n. 1, p. 91-96, 2016.

PIVELI, R. P., KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. In: **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. 2006.

RAO, A. G., REDDY, T. S. K., PRAKASH, S. S., VANAJAKSHI, J., JOSEPH, J., SARMA, P. N. pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2131-2136, 2007.

ROMERO, L. I., NEBOT, E., MART DE LA OSSA, E. Í., SALES, D. Microbiological purification kinetics of wine-distillery wastewaters. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 58, n. 2, p. 141-149, 1993.

SANTOS, C. E., MOURA, R. B., DAMIANOVIC, M. H., FORESTI, E. Influence of COD/N ratio and carbon source on nitrogen removal in a structured-bed reactor subjected to recirculation and intermittent aeration (SBRRIA). **Journal of environmental management**, v. 166, p. 519-524, 2016.

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L. Chemistry for environmental engineers. **New York. Mc Graw-Hill Book Company**, 1978.

SIMATE, G. S., CLUETT, J., IYUKE, S. E., MUSAPATIKA, E. T., NDLOVU, S., WALUBITA, L. F., ALVAREZ, A. E. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. **Desalination**, v. 273, n. 2, p. 235-247, 2011.

SONWANI, R. K., SWAIN, G., GIRI, B. S., SINGH, R. S., RAI, B. N. A novel comparative study of modified carriers in moving bed biofilm reactor for the treatment of wastewater: Process optimization and kinetic study. **Bioresource technology**, v. 281, p. 335-342, 2019.

SURAMPALLI, R.Y.; TYAGI, R.D.; SCHEIBLE, O.K.; HEIDMAN, J.A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential bath reactor. **Bioresearch Technhology**, v. 61, p. 151-157, 1997.

VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. V. R. **O comportamento do sistema de lodo ativado**: Teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande. 472p., 1999.

VENTURINI FILHO, W. G. **Indústria de bebidas: inovação, gestão e produção**. São Paulo: Editora Blucher, v. 3, p. 536, 2011.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2, 152p., 2005.

VON SPERLING, E., FERREIRA, A. C. da S., GOMES, L. N. L. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. **Desalination**, v. 226, n. 1, p. 169-174, 2008.

WANG, S. G., LIU, X. W., GONG, W. X., GAO, B. Y., ZHANG, D. H., YU, H. Q. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2142-2147, 2007.

WANG, J.; ZHANG, C.; RONG, H. Analysis and succession of nitrifying bacteria community structure in sequencing biofilm batch reactor. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 98, n. 10, p. 4581-4587, 2014.

WEF. Water Environment Federation. **Biological nutrient removal operation in wastewater treatment plant**. New York: Mc Graw Hill, 2005. 597p.

WEF, 2010. Nutrient Removal. **WEF Manual of Practice N°34**. McGraw-Hill, USA.

WOSIACK, P. A.; LOPES, D. D.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E.; GRANATO, D.; BARANA, A. C. Removal of COD and nitrogen from animal food plant wastewater in intermittently-aerated structured-bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p.145-150, 2015.

XIA, S.; LI, J.; WANG, R. Nitrogen removal performance and microbial community structure dynamics response to carbon nitrogen ratio in a compact suspended carrier biofilm reactor. **Ecological Engineering**, v. 32, n. 3, p. 256-262, 2008.

XU, D.; CHEN, H.; LI, X.; YANG, Q.; ZENG, T.; LUO, K.; ZENG, G. Enhanced biological nutrient removal in sequencing batch reactors operated as static/oxic/anoxic (SOA) process. **Bioresource Technology**, v.143, p.204-211, 2013.

YAMADA, Y.; KAWASE, Y. Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption. **Waste Management**, v. 26, n. 1, p. 49-61, 2006.

YOU, J., DAS, A., DOLAN, E. M., HU, Z. Ammonia-oxidizing archaea involved in nitrogen removal. **Water research**, v. 43, n. 7, p. 1801-1809, 2009.

ZENG, R. J.; LEMAIRE, R.; YUAN, Z.; KELLER, J. Simultaneous Nitrification, Denitrification, and Phosphorus Removal in a Lab-Scale Sequencing Batch Reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v.84, n.2, p.170-178, 2003.

ZHU, G. B.; PENG, Y. Z.; WU, S. Y.; XU, S. W. Simultaneous nitrification and denitrification in step feeding biological nitrogen removal process. **Journal of Environmental Sciences-China**, v.19, p.1043-1048, 2007.