

II-440 - COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS DE PROGRESSÃO DE DBO EXERCIDA NO TEMPO PELA INCUBAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA

Naassom Wagner Sales Moraes

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutorando em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Erlon Lopes Pereira

Engenheiro Agrícola pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Mestre em Biotecnologia Industrial/Microbiologia Aplicada pela Universidade de São Paulo (USP) – Escola de Engenharia de Lorena (EEL). Doutor em Engenharia Agrícola/Recursos Hídricos e Ambientais pela Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Amanda de Sousa e Silva

Engenheira Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestranda em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Milena Maciel Holanda Coelho

Graduanda em Biotecnologia pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). PhD em Environmental Sciences pela Wageningen University, Holanda. Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, Bloco 713, Pici - Fortaleza - CE - CEP: 60455-900 - Brasil - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

A fabricação de cerveja é uma atividade que requer elevado consumo de água e as diversas etapas do sistema de produção geram grande vazão de águas residuárias com alta carga orgânica que podem ser tratadas biologicamente. Apesar de se conhecer as eficiências do tratamento aeróbio, a cinética do processo ainda não é bem conhecida. A determinação dos coeficientes cinéticos é de suma importância para a compreensão de parâmetros operacionais necessários no projeto estações de tratamento de águas residuárias. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os coeficientes cinéticos de remoção da matéria orgânica de uma água residuária de cervejaria, a partir do uso de modelos de 1^a e de 2^a ordem, e verificar qual deles descreve melhor o processo. O ensaio de biodegradabilidade aeróbia foi realizado em um sistema respirométrico (Oxitop®), que permitia a leitura da pressão exercida dentro dos frascos, convertendo-a em demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Os modelos de progressão da DBO de primeira e segunda ordem foram utilizados para descrever o consumo de oxigênio dissolvido e estimar os coeficientes de desoxigenação de primeira (k') e segunda ordem (k''). Para verificar qual dos dois modelos melhor se ajustou aos dados de DBO, foram avaliados os valores das funções de erro padrão de estimativa ou raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) e o critério de informação de Akaike (AIC). A cinética de biodegradação aeróbia da água residuária de cervejaria ajustou-se melhor ao modelo de primeira ordem em termo de DBO total e solúvel, cujos k' foram $0,308 \text{ d}^{-1}$ e $0,174 \text{ d}^{-1}$ respectivamente. Já em termos de DBO particulada, o ajuste foi melhor com o modelo de segunda ordem, cujo k'' foi de $0,000995 \text{ L mgO}_2^{-1} \text{ d}^{-1}$. Por fim, os coeficientes de desoxigenação determinados no presente trabalho se mostraram representativos, podendo ser utilizados no projeto de estações aeróbias de tratamento de águas residuárias de cervejaria.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradabilidade Aeróbia, Tratamento Biológico, Efluente Industrial, Cervejaria.

INTRODUÇÃO

A fabricação de cerveja é uma atividade que requer consumo de água intenso, para cada 1 litro de produção de cerveja aproximadamente 10 litros de água são usados, além de utilizar uma ampla variedade de produtos químicos (KOTHIYAL, 2018). Muitas atividades realizadas nessas indústrias, como os estágios de filtração e de fermentação da cerveja e as diversas etapas de limpeza do local, geram grande vazão de águas residuárias. Estas são caracterizadas por alta carga orgânica e alto conteúdo ácido. Isso consiste de açúcar solúvel, amido solúvel, carboidratos, etanol, ácidos graxos voláteis, sólidos suspensos e leveduras (GONZALEZ, 2015).

O lançamento de águas residuárias de cervejaria (ARC) nos corpos hídricos constitui um grave perigo para a flora e fauna aquática, impedindo assim a funcionalidade do ecossistema, além de favorecer a proliferação de organismos patogênicos, acarretando na redução dos usos múltiplos das águas. Diante disso, para a conservação dos recursos naturais, o tratamento desse resíduo líquido industrial é fundamental. Considerando que a maior parte da matéria orgânica presente na ARC é biodegradável, as estações de tratamento de águas residuárias projetadas usualmente contemplam tratamentos biológicos anaeróbios e aeróbios (GONZALEZ, 2015; MENKITI *et al.*, 2014). Em muitas estações, o tratamento consiste de tratamento preliminar, tratamento anaeróbio em reatores de alta taxa como UASB, EGSB e IC, seguido de um pós-tratamento aeróbio como lodo ativado, e unidades de polimento final, que variam conforme os usos que se queira dar a água residuária tratada.

O tratamento biológico aeróbio, em geral, apresenta maior eficiência que o anaeróbio, apesar de ter maiores custos de implantação (CAPEX) e operação (OPEX) (VON SPERLING, 2006). Contudo, ainda são escassos os trabalhos que apresentem a cinética do processo aeróbio, especialmente para algumas águas residuárias industriais, como as de cervejaria. A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) exercida no tempo está relacionada ao coeficiente de desoxigenação (k) que pode ser obtido como parâmetro em modelos de progressão na degradação da demanda carbonácea de oxigênio (MATOS *et al.*, 2017).

Não há um consenso sobre qual equação pode melhor descrever a DBO exercida ao longo do tempo, mas equações de primeira ordem costumam ser mais utilizadas por serem mais simples, embora equações de segunda ordem apresentem maior embasamento científico, e usualmente se ajustem melhor aos dados experimentais (MATOS *et al.*, 2017).

A determinação dos coeficientes cinéticos envolvidos nas reações de um sistema biológico é de fundamental importância no projeto e no desempenho desse sistema. Portanto, desenvolver modelos matemáticos que descrevam a taxa de degradação de efluentes industriais é de suma importância para o fornecimento de constantes cinéticas utilizadas no projeto de estações de tratamento de águas residuárias.

OBJETIVO

Determinar os coeficientes cinéticos de remoção da matéria orgânica de uma água residuária de cervejaria, a partir do uso de modelos de 1^a e de 2^a ordem, e verificar qual deles descreve melhor o processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A água residuária de cervejaria (ARC) foi obtida de uma indústria cervejeira localizada na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil e caracterizada conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

O ensaio de Biodegradabilidade Aeróbia foi realizado em incubadora refrigerada de BOD (Tecnal, modelo TE 401) com Oxitop (Velp Scientifica), composto por garrafas de vidro escuras de 500 mL, com suporte de álcali acoplado ao bocal das garrafas onde também era rosqueado. O Oxitop possuía um sensor (BOD Sensor System 6) que realizava uma amostragem cumulativa do valor da DBO exercida a cada 24 horas, sendo o valor registrado.

O meio basal e a amostra de ARC foram mantidos homogeneizados utilizando uma barra de agitação e um agitador (VELP MST) durante todo o processo de incubação de ensaio que era realizado a uma temperatura de 20 °C, por tempo suficiente até a estabilização da leitura e, portanto, estabilização do consumo da matéria orgânica.

Os modelos de progressão da DBO de primeira e segunda ordem foram utilizados para descrever o consumo de oxigênio dissolvido, ou seja, a DBO exercida ao longo do tempo e estimar os coeficientes de desoxigenação de primeira (k') e segunda ordem (k'') através das Equações 1 e 2, respectivamente.

$$DBO_t = DBO_u \cdot (1 - e^{-k' \cdot t}) \quad \text{Equação (1)}$$

$$DBO_t = \frac{k'' \cdot (DBO_u)^2 \cdot t}{1 + k'' \cdot DBO_u \cdot t} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: DBO_t - DBO exercida em um tempo t qualquer ($mgO_2 L^{-1}$); DBO_u - DBO última ($mgO_2 L^{-1}$); k' - coeficiente de desoxigenação de primeira ordem (d^{-1}); k'' - coeficiente de desoxigenação de segunda ordem ($L mgO_2^{-1} d^{-1}$); t : tempo (d).

Os modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem, foram ajustados aos dados obtidos utilizando-se a regressão não linear através do *software* Statistica versão 10.0 (StatSoft Power Solution, USA). Para verificar qual dos dois modelos melhor se ajustou aos dados de DBO, foram avaliados os critérios coeficiente de determinação (R^2), erro padrão de estimativa ou raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) – Equação 3 – e o critério de informação de Akaike (AIC) – Equação 4, que é um dos métodos mais adequados para comparar e selecionar modelos, utilizando-se pequenas bases de dados (EMILIANO *et al.*, 2009).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y - \hat{y})^2}{N}} \quad \text{Equação (3)}$$

$$AIC = N \cdot LN \left(\frac{\sum_{i=1}^N (y - \hat{y})^2}{N} \right) + 2 \cdot K \quad \text{Equação (4)}$$

Onde: N : número de amostras; y : DBO observada; \hat{y} : DBO calculada pela equação; K : número de variáveis da equação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química da ARC está descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização físico-química da água resíduária de cervejaria.

| Parâmetro | Valor | Unidade |
|---|-------|-------------------------|
| pH | 8,90 | - |
| Alcalinidade | 370,0 | mgCaCO ₃ /L |
| Acidez | 212,7 | mgH ₃ COOH/L |
| Nitrogênio Total | 29,5 | mg-N/L |
| Fósforo Total | 15,6 | mg P/L |
| Sulfato | 12,0 | mg/L |
| Demandra Química de Oxigênio Total (DQO _T) | 5.536 | mgO ₂ /L |
| Demandra Química de Oxigênio Particulada (DQO _P) | 344 | mgO ₂ /L |
| Demandra Química de Oxigênio Solúvel (DQO _S) | 5.193 | mgO ₂ /L |
| Demandra Bioquímica de Oxigênio Total (DBO _T) | 2.295 | mgO ₂ /L |
| Demandra Bioquímica de Oxigênio Particulada (DBO _P) | 783 | mgO ₂ /L |
| Demandra Bioquímica de Oxigênio Solúvel (DBO _S) | 1.512 | mgO ₂ /L |
| Sólidos Totais (ST) | 4.009 | mg/L |
| Sólidos Totais Voláteis (STV) | 2.456 | mg/L |
| Sólidos Totais Fixos (STF) | 1.553 | mg/L |

A caracterização físico-química da ARC *in natura* se enquadra nos valores que costumam ser reportados em outros trabalhos, como por Enitan *et al.* (2015). A razão DQO/DBO é 2,4, o que caracteriza um efluente biologicamente degradável. A relação DBO:N:P é de 147:2:1. Portanto, em um eventual processo biológico de tratamento, seria necessário adicionar nitrogênio, usualmente na forma de ureia, para atendimento à recomendação da razão 100:5:1 (JORDÃO; PESSOA, 2005). A mesma caracterização revelou ainda que seria necessário o complemento da dosagem de fósforo, usualmente na forma de ácido fosfórico ou superfosfato.

Os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem da biodegradação aeróbia com base na DBO total, solúvel e particulada estão apresentados nas Figuras 1 a 3.

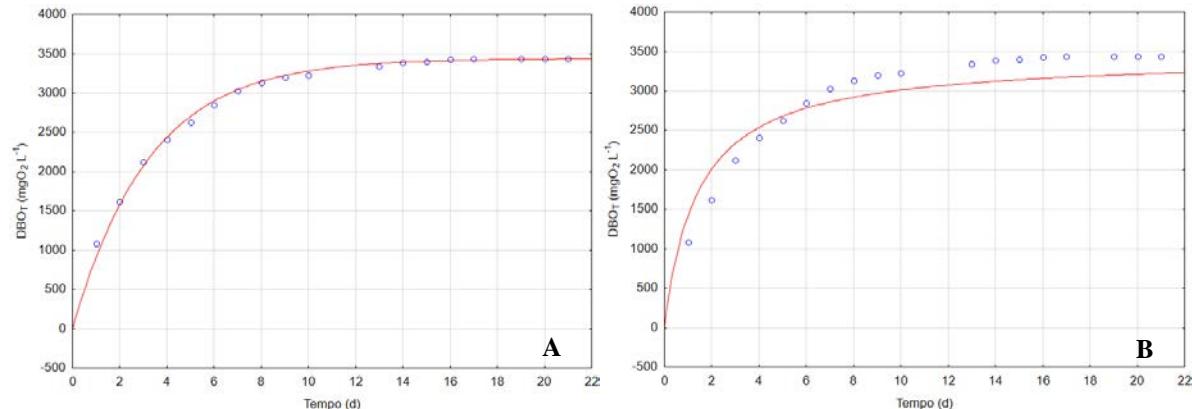


Figura 1: Modelagem cinética de 1^a (A) e 2^a (B) ordem da DBO total exercida para a ARC.

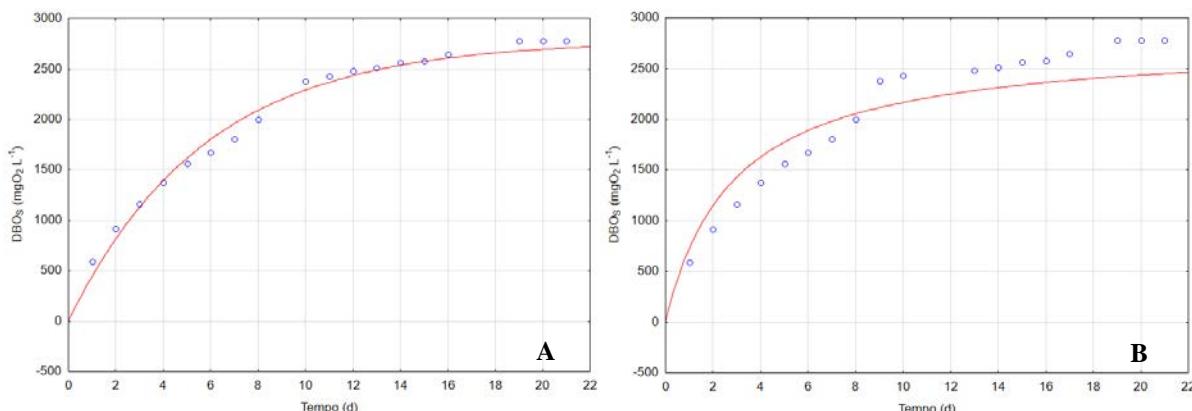


Figura 2: Modelagem cinética de 1^a (A) e 2^a (B) ordem da DBO solúvel exercida para a ARC.

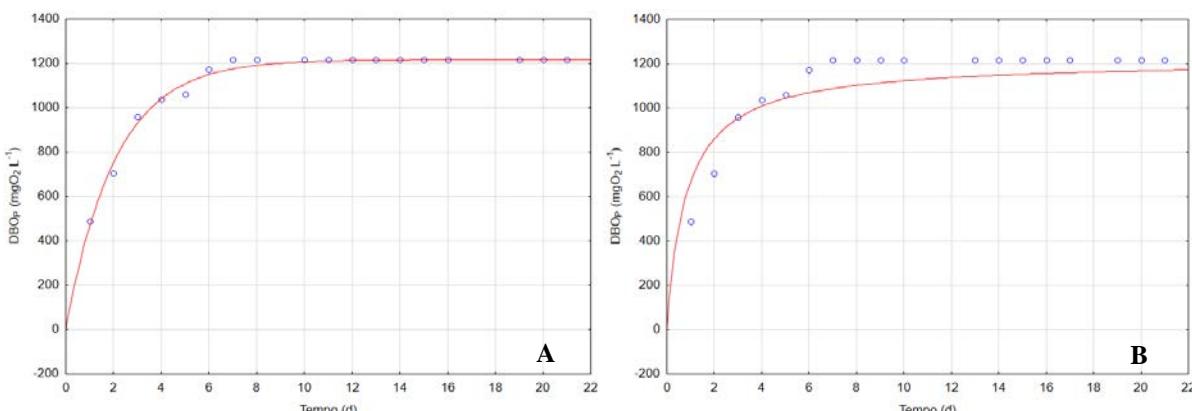


Figura 3: Modelagem cinética de 1^a (A) e 2^a (B) ordem da DBO particulada exercida para a ARC.

Os valores de DBO última (DBO_u), k' e k'' , bem como os resultados dos testes de R^2 , RMSE e AIC para cada modelo estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resumo dos parâmetros cinéticos de 1º e 2º ordem da DBO exercida no tempo e dos critérios de comparação de modelos cinéticos.

| Modelos Cinéticos | Parâmetros de Ensaio/Constantes | Demanda Bioquímica de Oxigênio | | | Unidades |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------|-------------|------------|
| | | Total | Solúvel | Particulada | |
| <i>Primeira Ordem</i> | k' | 0,31 | 0,17 | 0,48 | d^{-1} |
| | DBO_U | 3440 | 2780 | 1217 | mgO_2/L |
| | R^2 | 0,994 | 0,985 | 0,987 | - |
| | RMSE | 50,53 | 92,80 | 327,84 | - |
| | AIC | 143,21 | 165,10 | 210,53 | - |
| <i>Segunda Ordem</i> | k'' | 0,000205 | 0,000127 | 0,000995 | L/mgO_2d |
| | DBO_U | 3440 | 2780 | 1217 | mgO_2/L |
| | R^2 | 0,877 | 0,869 | 0,800 | - |
| | RMSE | 236,97 | 244,08 | 290,97 | - |
| | AIC | 198,84 | 199,90 | 206,24 | - |

Observando os valores de R^2 , RMSE e AIC apresentados na Tabela 2 é possível constatar que o modelo de primeira ordem descreve melhor a cinética de degradação aeróbia para a ARC, pois apresenta R^2 mais próximo da unidade, que representa o ajuste da curva ao modelo e menor RMSE e AIC, o que significa que o erro residual é menor. Apenas a DBO particulada apresentou menores valores de RMSE e AIC para o modelo de segunda ordem, embora o R^2 do modelo de primeira ordem tenha sido maior. Isso é corroborado Marske e Polkowski (1972) que afirmam que modelos de primeira ordem com k menor de $0,34\ d^{-1}$ descrevem melhor a taxa progressão da DBO exercida.

Usando o valor de k' de primeira ordem de $0,308\ d^{-1}$ encontrado para DBO total para simular a eficiência de remoção do reator aeróbio operando em batelada sequencial apresentado por Bakare, Shabangu e Chetty (2017) tratando ARC com DBO média inicial de $3027\ mg\ L^{-1}$ em Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 5 dias, obteve-se uma eficiência de 79 % (Tabela 3), valor que pode ser considerado praticamente igual ao apresentado pelos autores (80%). Assim, pode-se constatar que o modelo cinético de primeira ordem obtido no presente trabalho é eficiente para estimar a remoção da DBO em tratamento aeróbio da água residuária de cervejaria.

Tabela 3: Simulação de eficiência a partir do k' determinado.

| Autor | Reator | DBO afluente (mg/L) | TDH (d) | Eficiência (%) | DBO efluente Simulada (mg/L) | Eficiência Simulada (%) |
|---|-------------------------------|---------------------|---------|----------------|------------------------------|-------------------------|
| Bakare, Shabangu e Chetty (2017) | Reator em Batelada Sequencial | 3028 | 5 | 80 | 649 | 79 |

CONCLUSÕES

A cinética de biodegradação aeróbia da água residuária de cervejaria em estudo ajustou-se melhor ao modelo de primeira ordem em termos de DBO total e solúvel, cujos k' foram $0,308\ d^{-1}$ e $0,174\ d^{-1}$ respectivamente. Já em termos de DBO particulada, o ajuste foi melhor com o modelo de segunda ordem, cujo k'' foi de $0,000995\ L\ mgO_2^{-1}\ d^{-1}$. Por fim, os coeficientes de desoxigenação determinados no presente trabalho se mostraram representativos, podendo ser utilizados no projeto de estações aeróbias de tratamento de águas residuárias de cervejaria.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods: for the examination of water and wastewater. 22. ed. Washington, D.C.: APHA - American Public Health Association, 2012.
2. 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.
3. EMILIANO, P. C. *et al.* Foundations and Comparison of Information Criteria: Akaike and Bayesian. *Rev. Bras. Biom.*, v. 27, n. 3, p. 394–411, 2009.
4. ENITAN, A. M. *et al.* Characterization of Brewery Wastewater Composition. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, v. 9, n. 9, p. 1043–1046, 2015.
5. GONZALEZ, A. C. Macrófitas Aquáticas e Efluente de Cervejaria: Dinâmica e Perspectivas. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná., 2015.
6. JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. Tratamento de Esgotos Sanitários. 4a ed. Rio de Janeiro: Editora ABES, 2005.
7. KOTHIYAL, M. Performance Evaluation of Brewery Biological Wastewater Treatment Plant. *MOJ Ecology & Environmental Sciences*, v. 3, n. 1, p. 7–10, 2018.
8. MARSKE, D. M.; POLKOWSKI, L. B. Evaluation of methods for estimating biochemical oxygen demand parameters. *Journal Water Pollution Control Federation*, p. 1987–2000, 1972.
9. MATOS, M. P. DE *et al.* Modelagem da progressão da DBO obtida na incubação de esgoto doméstico sob diferentes temperaturas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 5, p. 821–828, 2017.
10. MENKITI, M. *et al.* Adsorptive treatment of brewery effluent using activated Chrysophyllum albidum seed shell carbon. *SpringerPlus*, v. 3, n. 1, p. 213, 30 abr. 2014.
11. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: UFMG, 2006.