

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CAMPUS CASCAVEL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA DE TRATAMENTO
BIOLÓGICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE
MANDIOCA**

LEANDRO FLECK

CASCAVEL - PARANÁ

FEVEREIRO - 2018

LEANDRO FLECK

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA DE TRATAMENTO
BIOLÓGICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE
MANDIOCA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng

CASCADEL - PARANÁ

FEVEREIRO – 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Sistema de Bibliotecas - UNIOESTE)

F619o Fleck, Leandro.
Otimização das condições operacionais do sistema de tratamento biológico da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca / Leandro Fleck. -- Cascavel (PR), 2018.
xiv,102 f.:il.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares.
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Eyng.
Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2018, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.
Inclui Bibliografia

1. Digestão anaeróbia. 2. Biogás. 3. Nitrificação. 4. Modelos matemáticos. I. Tavares, Maria Hermínia Ferreira. II. Eyng, Eduardo. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 633.682

Rosângela A. A. Silva – CRB 9º/1810

LEANDRO FLECK

Otimização das condições operacionais do sistema de tratamento biológico da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Maria Herminia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Eduardo Eyng

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)


Laercio Mantovani Frare

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)


Simone Damasceno Gomes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Divair Christ

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 1 de fevereiro de 2018

BIOGRAFIA RESUMIDA

Leandro Fleck nasceu no dia 30 de novembro de 1990, sendo natural da cidade de Missal, PR. No ano de 2012 obteve o título de Tecnólogo Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira. Foi bolsista de Iniciação Científica pela Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná no período de 2010 a 2011, participando do projeto de pesquisa intitulado: Monitoramento da qualidade da água do Rio Alegria - Medianeira/PR: primeira etapa para modelagem via redes neurais artificiais, da potencialidade de autodepuração do corpo hídrico. Em 2014 obteve o título de Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Campus Cascavel. Foi bolsista pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), desenvolvendo o projeto de pesquisa intitulado: Modelagem matemática da cinética da decomposição aeróbia da matéria orgânica. Em 2014, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, nível de Doutorado, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Campus Cascavel. Foi Bolsista da Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná em parceria com a Fundação Parque Tecnológico Itaipu (FA-FPTI), desenvolvendo o projeto de pesquisa intitulado: Otimização das condições operacionais do sistema de tratamento biológico da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”

John F. Kennedy

*Dedico esta, assim como todas as demais
conquistas, a minha família e a Izabel
Melz, pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Especial agradecimento aos meus orientadores, à Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares e ao Prof. Dr. Eduardo Eyng, pela orientação, amizade, confiança e incentivo;

À minha família, pelo apoio incondicional;

À UTFPR, pela disponibilização de laboratórios para a realização dos procedimentos experimentais;

Ao PGEAGRI, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação;

À Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná e à Fundação Parque Tecnológico Itaipu, pela concessão de bolsa de estudos;

A Deus, por ter permitido concluir mais uma etapa em minha vida;

A todos que de maneira direta ou indireta colaboraram para que esse trabalho fosse realizado.

Muito obrigado.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE FÉCULA DE MANDIOCA

RESUMO

Como consequência direta do desenvolvimento industrial, a geração de resíduos orgânicos supera os níveis da capacidade natural de degradação biológica. No âmbito da produção de alimentos, as fecularias de mandioca se destacam, pois a água residuária proveniente do processamento da mandioca, quando não adequadamente tratada, resulta na deterioração do equilíbrio ecológico. O presente estudo teve como objetivo otimizar as principais condições operacionais que influenciam na eficiência dos processos de biodigestão anaeróbia, nitrificação e desnitrificação da água residuária proveniente do processamento da mandioca. Para o processo de biodigestão anaeróbia utilizou-se um reator de 20 L, operando em sistema de batelada. Foram avaliados os efeitos da temperatura e dos sólidos totais voláteis do inóculo (STV_i) sobre a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais voláteis do reator (STV_r), utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sendo as variáveis respostas avaliadas simultaneamente pela função de desejabilidade. O efluente proveniente do processo de biodigestão anaeróbia foi utilizado como afluente para a nitrificação da água residuária. Nesta etapa utilizou-se um reator aerado, com volume útil de 4 L e controle de aeração por rotâmetro. Foram controlados os parâmetros fluxo de ar e tempo de ciclo, avaliando-se seus efeitos sobre a remoção de nitrogênio amoniacal e a conversão a nitrato, utilizando-se um DCCR. A água residuária previamente tratada em condições anaeróbias e aeróbias otimizadas foi utilizada como afluente para o processo de desnitrificação, realizado em condições anóxicas em um reator com volume útil de 2 L, operando em sistema de batelada. Foram controlados os parâmetros temperatura e relação DQO:N, sendo seus efeitos sobre a remoção de nitrito e nitrato avaliados utilizando-se um DCCR, com etanol como fonte externa de carbono. A otimização simultânea das variáveis-respostas foi realizada utilizando a técnica da função de desejabilidade. Para o tratamento anaeróbio da água residuária a remoção mais elevada de DQO (96,82%) ocorreu a 42 °C e 12,0% de STV_i . A maior remoção de STV_r (69,31%) foi registrada a 45 °C e 10,0% de STV_i . As equações representativas do processo são estatisticamente significativas a um intervalo de confiança de 90%. Com base na função de desejabilidade, observa-se que a condição operacional ótima para o reator anaeróbio é de 39,7 °C e 10,8% de STV_i . As eficiências de remoção de DQO e STV_r estimadas nestas condições operacionais foram de 90,45 e 63,12%, respectivamente. Em condições aeróbias, a maior remoção de nitrogênio amoniacal, de 96,62%, ocorreu nas condições de 24 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, e a menor remoção, de 24,48%, ocorreu nas condições 7,08 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. A maior conversão a nitrato, de 24,81%, ocorreu nas condições de 40,92 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, e a menor conversão, de 11,65%, ocorreu nas condições 7,08 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. Os valores ótimos de operação do reator aerado, obtidos pela função de desejabilidade, são de 29,25 horas e $0,22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. As eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato estimadas nestas condições operacionais foram de 94,66 e 23,49%, respectivamente. Em condições anóxicas as maiores remoções de nitrito e nitrato, de 97,38 e 98,70%, ocorreram nas condições de 22,50 °C e relações DQO:N de 5,00 e 8,00, respectivamente. Os modelos matemáticos representativos do processo são estatisticamente significativos para remoção de nitrito e nitrato. Os valores ótimos de temperatura e relação DQO:N que resultam em maiores eficiências de remoções de nitrito e nitrato, simultaneamente, são de 24,32 °C e 5,81, respectivamente. As eficiências de remoção de nitrito e nitrato estimadas nestas condições operacionais foram de 97,46 e 98,70%, respectivamente. A otimização do tratamento biológico do efluente de fecularia, considerando a interdependência entre as etapas, mostrou-se viável e com remoção satisfatória dos diferentes constituintes de interesse para o processo.

Palavras-chave: digestão anaeróbia; biogás; desnitrificação; modelos matemáticos; nitrificação; nutrientes.

OPTIMIZATION OF THE OPERATIONAL CONDITIONS OF THE SYSTEM BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER FROM CASSAVA STARCH PRODUCTION

ABSTRACT

As a direct consequence of industrial development, the generation of organic waste exceeds the levels of the natural capacity for biological degradation. In the field of food production, the cassava starch stands out, because the wastewater coming from the processing of cassava, when not properly treated, results in a deterioration of the ecological balance. The present study aimed to optimize the main operating conditions that directly influence the efficiency of the processes of anaerobic biodigestion, nitrification and denitrification of the wastewater coming from cassava processing. For the anaerobic biodigestion process, an anaerobic reactor of 20 L, operating in a batch system was used. The effects of temperature and total volatile solids from the inoculum (TVSi) on the removal of chemical oxygen demand (COD) and total volatile solids of the reactor (TVSr) were evaluated using a Central Composite Rotational Design (CCRD), being the variables responses simultaneously evaluated by the desirability function. The effluent from the anaerobic biodigestion process was used as affluent for the nitrification of the wastewater. In this stage, an aerated reactor was used, with a useful volume of 4 L and aeration control by rotameter. The air flow and cycle time parameters were controlled, and their effects on the removal of ammoniacal nitrogen and conversion to nitrate were evaluated using a CCRD. The wastewater previously treated under anaerobic and aerobic optimized conditions was used as affluent for the denitrification process, performed under anoxic conditions in a reactor with a useful volume of 2 L, operating in a batch system. The temperature and COD:N ratio were monitored, and their effects on nitrite and nitrate removal were evaluated using a CCRD, with ethanol as the external carbon source. Simultaneous optimization of the response variables were performed using the desirability function technique. For the anaerobic treatment of wastewater, the highest COD removal (96.82%) occurred at 42 °C and 12.0% TVSi. The highest TVSr removal (69.31%) was recorded at 45 °C and 10.0% TVSi. The representative equations of the process are statistically significant at a confidence interval of the 90%. Based on the desirability function, it is observed that the optimum operating condition for the anaerobic reactor is 39.7 °C and 10.8% TVSi. The COD and TVSr removal efficiencies estimated under these operating conditions were 90.45 and 63.12%, respectively. In aerobic conditions, the highest ammoniacal nitrogen removal, of 96.62%, occurred under 24 hours conditions and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$, and the lowest removal, of 24.48%, occurred under conditions of 7.08 hours and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The highest conversion to nitrate, of 24.81%, occurred under conditions of 40.92 hours and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$, and the lowest conversion, of 11.65%, occurred under the conditions 7.08 hours and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The optimum operating values of the aerated reactor, obtained by the desirability function, are 29.25 hours and $0.22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The efficiencies of ammoniacal nitrogen removal and conversion to nitrate estimated under these operating conditions were 94.66 and 23.49%, respectively. In anoxic conditions, the highest removals of nitrite and nitrate, 97.38 and 98.70%, occurred under the conditions of 22.50 °C and COD:N ratios of 5.00 and 8.00, respectively. The mathematical models representative of the process are statistically significant for the removal of nitrite and nitrate. The optimum values of temperature and COD:N ratio which result in higher efficiencies of nitrite and nitrate removals, simultaneously, are 24.32 °C and 5.81, respectively. The nitrite and nitrate removal efficiencies estimated under these operating conditions were 97.46 and 98.70%, respectively. The optimization of the biological treatment of the starch wastewater, considering the interdependence between the steps, proved to be feasible and with satisfactory removal of the different constituents of interest for the process.

Key-words: anaerobic digestion; biogas; denitrification; mathematical models; nitrification; nutrients.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Produção e processamento de mandioca e geração de água residuária	4
3.2 Biodigestores	7
3.3 Biodigestão Anaeróbia.....	8
3.3.1 Etapas do processo de biodigestão anaeróbia.....	10
3.3.2 Parâmetros que influenciam no processo de biodigestão anaeróbia.....	12
3.3.3 Produção de biogás	14
3.3.4 Purificação do biogás.....	15
3.3.5 Utilização do biogás	16
3.3.6 Situação energética do biogás no Brasil	18
3.3.7 Produção de biogás a partir de diferentes substratos.....	19
3.4 Eutrofização e autodepuração dos cursos hídricos	22
3.5 Remoção biológica de nutrientes	25
3.6 Reatores aerados	26
3.7 Nitrificação	27
3.7.1 Principais fatores ambientais que interferem na nitrificação.....	28
3.8 Desnitrificação	30
3.8.1 Principais fatores ambientais que interferem na desnitrificação	32
3.9 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	32
3.10 Otimização simultânea dos parâmetros de um processo (função de desejabilidade) ...	34
4 REFERÊNCIAS	35
5 ARTIGOS	45
5.1 ARTIGO 1 - Otimização do tratamento anaeróbio da água residuária proveniente do processamento da mandioca	45
5.1.1 Introdução.....	45
5.1.2 Material e métodos	47
5.1.2.1 Módulo experimental.....	47
5.1.2.2 Substrato	48

5.1.2.3 Inóculo	48
5.1.2.4 Otimização do processo de biodigestão anaeróbia	49
5.1.2.5 Quantificação do biogás gerado.....	51
5.1.3 Resultados e discussão	52
5.1.3.1 Caracterização da água residuária.....	52
5.1.3.2 Remoção de DQO e STV_r	53
5.1.3.3 Produção e caracterização do biogás	54
5.1.3.4 Efeitos dos fatores estudados na remoção de DQO e STV_r	56
5.1.3.5 Validade estatística dos modelos matemáticos propostos	58
5.1.4 Conclusão.....	60
5.1.5 Referências.....	61
5.2 ARTIGO 2 - Otimização do processo de nitrificação da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca	65
5.2.1 Introdução.....	65
5.2.2 Material e métodos	67
5.2.2.1 Módulo experimental.....	67
5.2.2.2 Caracterização do substrato	68
5.2.2.3 Inicialização do reator	69
5.2.2.4 Alimentação	69
5.2.2.5 Amostragem e análises.....	70
5.2.2.6 Monitoramento do processo.....	70
5.2.2.7 Otimização do processo de nitrificação	70
5.2.3 Resultados e discussão	72
5.2.3.1 Caracterização do substrato	72
5.2.3.2 Remoção de nitrogênio amoniacal	73
5.2.3.3 Análise dos efeitos das variáveis independentes	74
5.2.3.4 Análise de variância para remoção de nitrogênio amoniacal.....	75
5.2.3.5 Modelos matemáticos representativos do processo	76
5.2.3.6 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos.....	76
5.2.3.7 Superfícies de respostas para remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato	77
5.2.3.8 Aplicação da função de desejabilidade	78
5.2.3.9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos	78
5.2.4 Conclusão.....	79
5.2.5 Referências.....	79
5.3 ARTIGO 3 - Otimização do processo de desnitrificação da água residuária da produção de fécula de mandioca.....	82
5.3.1 Introdução.....	82

5.3.2 Material e métodos	84
5.3.2.1 Módulo experimental.....	84
5.3.2.2 Caracterização do substrato	85
5.3.2.3 Inicialização do reator	86
5.3.2.4 Operação do reator anóxico.....	87
5.3.2.5 Amostragem e análises.....	88
5.3.2.6 Otimização do processo de desnitrificação	88
5.3.3 Resultados e discussão	90
5.3.3.1 Caracterização do substrato	90
5.3.3.2 Eficiência de remoção de nitrito e nitrato.....	91
5.3.3.3 Análise dos efeitos das variáveis independentes	92
5.3.3.4 Análise de variância para a remoção de nitrito e nitrato	93
5.3.3.5 Modelos matemáticos representativos do processo.....	94
5.3.3.6 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos.....	95
5.3.3.7 Superfícies de respostas para eficiência de remoção de nitrito e nitrato	95
5.3.3.8 Aplicação da função de desejabilidade	96
5.3.3.9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos	97
5.3.4 Conclusão.....	98
5.3.5 Referências.....	98
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	102

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 Caracterização dos parâmetros físico-químicos da água residuária proveniente do processamento da mandioca estudada por diferentes autores	5
Tabela 2 Composição do biogás de diferentes fontes.....	15
Tabela 3 Tratamento de RSU a partir da biodigestão anaeróbia.....	22
Tabela 4 Formas predominantes do nitrogênio	22

ARTIGO 1

Tabela 1 Metodologias utilizadas na caracterização da água residuária	48
Tabela 2 Delineamento de tratamentos	49
Tabela 3 Caracterização da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca	53
Tabela 4 Remoção da demanda química de oxigênio e sólidos totais voláteis no reator	53
Tabela 5 Produção e caracterização do biogás	55
Tabela 6 Análise de variância para a remoção de DQO e STV_r	56
Tabela 7 Análise de efeitos para a remoção de DQO e STV_r	57
Tabela 8 Resumo da ANOVA para remoção de DQO e STV_r	59
Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos.....	60

ARTIGO 2

Tabela 1 Métodos utilizados para a caracterização da água residuária	69
Tabela 2 Delineamento de tratamentos	71
Tabela 3 Caracterização do substrato	72
Tabela 4 Eficiência de remoção de $N-NH_4^+$	73
Tabela 5 Conversão para nitrato.....	74
Tabela 6 Análise de efeitos para remoção de $N-NH_4^+$ e conversão para $N-NO_3^-$	75
Tabela 7 Análise de variância para remoção de $N-NH_4^+$ e conversão para $N-NO_3^-$	76
Tabela 8 Resumo da ANOVA para os modelos matemáticos propostos.....	77
Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos.....	79

ARTIGO 3

Tabela 1 Métodos utilizados para a caracterização da água residuária	86
Tabela 2 Valores médios de nitrito e nitrato em função do tempo.....	86
Tabela 3 Delineamento de tratamentos	89

Tabela 4 Caracterização do substrato	90
Tabela 5 Eficiências de remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^-	91
Tabela 6 Análise de efeitos para remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^-	93
Tabela 7 Análise de variância para remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^-	94
Tabela 8 Resumo da ANOVA para os modelos matemáticos propostos.....	95
Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos.....	98

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 Fluxograma do processo de extração de fécula de mandioca.....	5
Figura 2 Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de águas residuárias	7
Figura 3 Esquema do processo de biodigestão anaeróbia.....	11
Figura 4 Zonas do processo de autodepuração	25
Figura 5 Representação de um DCC (5a) e de um DCCR (5b).....	34

ARTIGO 1

Figura 1 Módulo experimental.....	47
Figura 2 Superfície de resposta para a remoção de DQO (a) e STV_r (b)	59
Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade	60

ARTIGO 2

Figura 1 Módulo experimental.....	68
Figura 2 Superfície de resposta para remoção de $N-NH_4^+$ (a) e conversão para $N-NO_3^-$ (b)	77
Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade	78

ARTIGO 3

Figura 1 Módulo experimental.....	85
Figura 2 Superfícies de resposta para remoção de nitrito (a) e nitrato (b)	96
Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade	97

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
Al	Alcalinidade Intermediária
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de Variância
AP	Alcalinidade Parcial
BOA	Bactérias Oxidadoras de Amônia
BON	Bactérias Oxidadoras de Nitrito
C	Carbono
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CG	Cromatografia Gasosa
CH ₄	Metano
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₆ O	Etanol
C ₂ H ₃ O ₂	Acetato
CH ₃ OOH	Ácido Acético
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose
C:N	Carbono : Nitrogênio
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO ₂	Dióxido de Carbono
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCC	Delineamento Composto Central
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO:N	Demanda Química de Oxigênio : Nitrogênio
FO-RSU	Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCN	Ácido Cianídrico
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio Molecular

NaHCO_3	Bicarbonato de Cálcio
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Sódio Decahidratado
NDS	Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas
NH_3	Amônia
NH_4^+	Amônio
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
NT	Nitrogênio Total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
O_2	Oxigênio Molecular
OD	Oxigênio Dissolvido
PCI	Poder Calorífico Inferior
pH	Potencial de Hidrogênio Iônico
P	Fósforo
PT	Fósforo Total
PVC	Policloreto de Vinila
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
STV_i	Sólidos Totais Voláteis provenientes do inóculo
STV_r	Sólidos Totais Voláteis do reator
SV	Sólidos Voláteis
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a preocupação com a manutenção da integridade química, física e biológica dos recursos naturais intensificou-se devido aos valores social, econômico e ambiental agregados. No âmbito da produção de alimentos, a cultura de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) vem aumentando consideravelmente no Brasil, especialmente na região oeste paranaense. Em 2017 a estimativa da produção nacional de mandioca alcançou 20.901.44 toneladas. Os estados de São Paulo e Paraná, cuja produção destina-se às indústrias de farinha e fécula de mandioca, devem produzir 1.043.222 e 2.762.797 toneladas, respectivamente.

Como resultado direto do processamento da produção nacional de mandioca ocorre a geração de elevada quantidade de água residuária, um potencial agente poluidor dos cursos hídricos e do solo, o que exige o desenvolvimento constante de técnicas sustentáveis ao longo da cadeia produtiva, principalmente para a correta gestão dos resíduos líquidos gerados.

Dentre as principais características da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, merece especial destaque a carga orgânica constituinte e as elevadas concentrações de nutrientes como, por exemplo, o nitrogênio (N). Quando lançada em um curso hídrico sem prévio tratamento, a água residuária causa alterações significativas no equilíbrio ecológico, devido ao consumo excessivo de oxigênio dissolvido para a oxidação biológica do material orgânico constituinte.

O lançamento de efluentes em cursos hídricos receptores com elevadas concentrações de nitrogênio tem como consequência direta o fenômeno conhecido como eutrofização, caracterizado pela proliferação de algas na superfície da água, criando uma camada espessa que impede a entrada de luz solar em regiões mais profundas e, por consequência, a realização de fotossíntese, desestabilizando o sistema ecológico.

O tratamento biológico de águas residuárias tem sido amplamente utilizado como uma técnica eficaz e econômica para a redução dos impactos ambientais associados aos seus constituintes, sendo constituído por diferentes etapas, com remoção de poluentes específicos ao longo do processo. De maneira generalizada, o tratamento biológico é constituído pelas fases anaeróbia, aeróbia e anóxica, tendo como peculiaridades os poluentes removidos e o metabolismo dos microrganismos responsáveis pelo processo.

Na etapa anaeróbia do tratamento biológico ocorre, principalmente, a remoção de matéria orgânica carbonácea e, por consequência, a produção de metano (CH₄), o qual pode ser utilizado como fonte renovável de energia, para a produção de eletricidade ou calor. A remoção de carbono (C) por mecanismo anaeróbio é essencial para a etapa do tratamento biológico aeróbio, uma vez que a presença de carbono favorece a reprodução de bactérias

heterotróficas, as quais competem com as bactérias autotróficas, responsáveis pelo processo de nitrificação.

A nitrificação é um processo biológico no qual ocorre a conversão de amônia (NH_3) a nitrito (NO_2^-) e posteriormente a nitrato (NO_3^-), sendo o oxigênio dissolvido (OD) o fator ambiental limitante do processo. Desta forma, após a remoção de carbono pelo processo de digestão anaeróbia, realiza-se o processo de nitrificação em condições aeróbias. Por fim, em condições anóxicas, ocorre a liberação de nitrogênio gasoso (N_2). Desta forma, a desnitrificação ocorre em condições restritas de oxigênio molecular, em que as bactérias desnitrificantes utilizam o nitrato proveniente do processo de nitrificação como receptores de elétrons no processo respiratório.

Diante da elevada geração diária de efluente proveniente do processamento da mandioca tem-se a necessidade de otimizar as condições operacionais das estações de tratamento, a fim de reduzir o tempo e os custos envolvidos no processo. Além disso, ao otimizar as condições operacionais dos reatores aplicados ao tratamento da água residuária, maximiza-se a eficiência de tratamento, reduzindo o potencial poluidor do efluente lançado em cursos hídricos receptores.

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo otimizar os principais fatores que influenciam diretamente na eficiência do tratamento biológico da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, em suas diferentes etapas: anaeróbia, aeróbia e anóxica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Propor um sistema completo de tratamento biológico da água residuária proveniente do processamento da mandioca, com interdependência entre as diferentes etapas.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência do tratamento biológico da água residuária proveniente do processamento da mandioca;
- Otimizar as condições operacionais de reatores aeróbios, anaeróbios e anóxicos aplicados ao tratamento da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca;
- Avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre o processo de tratamento biológico da água residuária da produção de fécula de mandioca.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção e processamento de mandioca e geração de água residuária

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) se constitui como um importante alimento para as populações de menor renda, devido a sua riqueza nutricional (DIALLO et al., 2013). Entretanto, uma de suas deficiências nutricionais é a toxicidade potencial devido aos glicosídeos cianogênicos constituintes, conhecidos como linamarina e lotaustralina (proporção de 93:7 no tubérculo) (RIVADENEYRA-DOMÍNGUEZ; RODRÍGUEZ-LANDA, 2016).

Após a ruptura da estrutura celular da raiz da mandioca, os glicosídeos cianogênicos entram em contato com as enzimas linamarases, as quais degradam estes compostos. Como consequência, ocorre a liberação de ácido cianídrico (HCN), que é o princípio tóxico da mandioca e cuja ingestão ou inalação pode resultar em casos extremos de envenenamento (CAGNON et al., 2002; PEREIRA et al., 2017) e bloquear o transporte de oxigênio em seres vivos.

A estimativa da produção de mandioca em 2017 alcança 20.901.444 de toneladas, redução de 11,8% em relação ao ano de 2016. A produção deve diminuir 17,2% na Região Norte, com destaques para o Amazonas (-50,0%), Tocantins (-20,5%), Pará (-14,3%), Acre (-0,5%) e Rondônia (-0,4%). Estimativa de crescimento da produção é esperado apenas no Amapá (+12,1%). Na Região Nordeste, a expectativa é de crescimento de 1,5%, em função do aumento de 6,5% no rendimento médio da produção (IBGE, 2017).

São Paulo e Paraná, cujas produções destinam-se principalmente às indústrias de farinha e fécula, devem produzir 1.043.222 toneladas e 2.762.797 toneladas, respectivamente, apresentando quedas de 14,5 e 26,2%, respectivamente, em relação ao ano anterior. Esses estados possuem as lavouras mais tecnificadas do país, obtendo rendimentos médios superiores a 26 toneladas por hectare. O preço da tonelada de raízes voltou a subir a partir do segundo semestre de 2016, entretanto o investimento em tecnologias e novas áreas para plantio continuam reduzidos (IBGE, 2017).

Dentre os fatores que influenciam na redução da produção de mandioca está o clima, principalmente devido aos períodos chuvosos logo após o plantio em algumas regiões. Para 2018, observa-se uma tendência de melhora gradativa, devido a preços mais satisfatórios aos produtores e novas áreas cultivadas.

O aumento da produção nacional de mandioca é necessário, tendo em vista a sua aplicação em diferentes setores como, por exemplo: utilização de folhas e hastes para alimentação animal, utilização da raiz para alimentação humana e animal, produção de bolos, biscoitos, pães, tortas, roscas, cremes e pudins, utilização na indústria têxtil, papel e celulose, farmacêutica, explosivos, calçados, tintas e embutidos.

O processamento industrial da produção nacional de mandioca tem como consequência direta a geração de elevada quantidade de efluente impactante aos recursos naturais. De acordo com Torres et al. (2009), para processar uma tonelada de raízes de mandioca para a produção de fécula, são necessários aproximadamente 3000 L de água. Nos últimos anos, extensas pesquisas relacionadas ao tratamento de águas residuais provenientes do processamento da mandioca, conhecida popularmente como manipueira, vêm sendo realizadas como forma de diminuir os impactos causados ao ambiente natural (WANG et al., 2012; PAULO et al., 2013; KUCZMAN et al., 2014).

Embora a água residuária do processamento da mandioca seja altamente diluída, é uma fonte de poluição em potencial, impactando principalmente a qualidade da água dos cursos hídricos, devido à alta concentração de matéria orgânica, expressa em termos de Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO). As características finais da água residuária são altamente dependentes da eficiência das máquinas utilizadas no processamento do amido (COLIN et al., 2007; ZHANG et al., 2011).

O efluente gerado possui elevada carga orgânica devido às altas concentrações de açúcares, proporcionando o desenvolvimento de bactérias fermentativas, necessárias ao tratamento biológico da água residuária (TORRES et al., 2009). A composição química da água residuária do processamento da mandioca é muito variável, dependendo de diferentes fatores, como, por exemplo: variedade da mandioca, processo adotado pela indústria, condições climáticas locais e época do ano em que a mandioca foi cultivada (SCHLLEMER, 2013). Diante desta variabilidade, dados da literatura são contrastantes no que se refere a sua composição, como pode ser observado na Tabela 1, o que se deve principalmente à finalidade do processamento da mandioca: produção de farinha (maior carga orgânica) ou produção de fécula (menor carga orgânica).

Tabela 1 Caracterização dos parâmetros físico-químicos da água residuária proveniente do processamento da mandioca estudada por diferentes autores

Parâmetro	Sun et al. (2012)	Colin et al. (2007)	Mélo et al. (2005)
DQO (mg L ⁻¹)	10.496,0	5.100,0	16.020,0
DBO (mg L ⁻¹)	6.300,0	1.730,0	8.844,0
Nitrogênio Total (mg L ⁻¹)	524,5	112,0	229,0
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	-	3.670	1.190,0
Cianeto Total (mg L ⁻¹)	2,3	3,5	0,8
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	94,0	28,0	311,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,50-4,92	5,5	3,7
Turbidez (NTU)	3.910,0	-	-

De maneira simplificada o processo produtivo padrão do amido de mandioca pode ser dividido em 6 etapas básicas: recepção, lavagem e descascamento, trituração, extração da

fécua, acondicionamento e armazenamento, moagem e secagem. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma completo do processamento da mandioca.

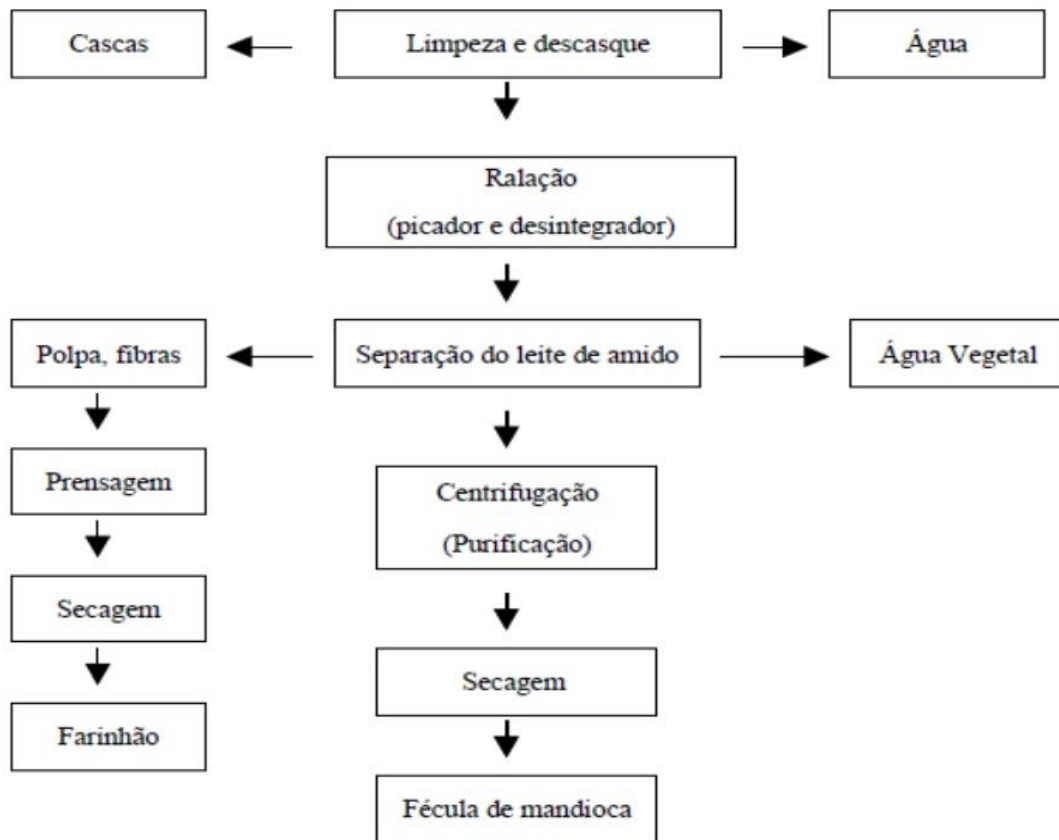


Figura 1 Fluxograma do processamento da mandioca.

Resumidamente, de acordo com Petrikoski (2013):

- 1- Inicialmente, a mandioca é recepcionada na indústria, lavada para remoção de impurezas e descascada. Em seguida, as raízes passam pela etapa de trituração, que deve ser com granulometria reduzida para maximizar o rendimento da matéria-prima;
- 2- A extração da fécula é feita em tanques equipados com agitadores e peneiras, em que a água misturada à fécula é separada do material fibroso pelos processos de decantação e rotação centrífuga;
- 3- A secagem da fécula pode ser feita pelo calor da luz solar ou em secadores artificiais, os quais garantem maior pureza do produto;
- 4- Por fim, a fécula deve ser embalada em plástico ou papel e armazenada em local seco e arejado.

Além da indústria alimentícia (humana e animal), a fécula de mandioca é utilizada também em diversos outros setores industriais, como, por exemplo, produção de massas, biscoitos, panificação, papel, papelão, frigoríficos, varejistas, indústrias químicas e setor têxtil (SCHLLEMER, 2013). Esta ampla aplicação industrial justifica a elevada produção atual de mandioca, contribuindo positivamente para a economia nacional.

Como alternativa para o tratamento da água residuária proveniente do processamento das raízes de mandioca tem-se o processo de biodigestão anaeróbia (KUCZMAN et al., 2014; INTANOO et al., 2014), uma vez que este efluente líquido é biodegradável e apresenta elevado potencial de geração de gás metano (CH_4), podendo ser utilizado como fonte de eletricidade e/ou calor nas fecularias.

Como pode ser observado na Figura 2, de acordo com Sun et al. (2012) e Jardim e Canela (2004), se a relação DQO/DBO de um efluente é $< 2,5$, o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação é $5,0 > \text{DQO/DBO} > 2,5$, é necessária a escolha correta do processo biológico para que se tenha a redução desejável da matéria orgânica (e consequente produção de metano), e se $\text{DQO/DBO} > 5$, o processo biológico será ineficiente, e a oxidação química surge como um processo alternativo.

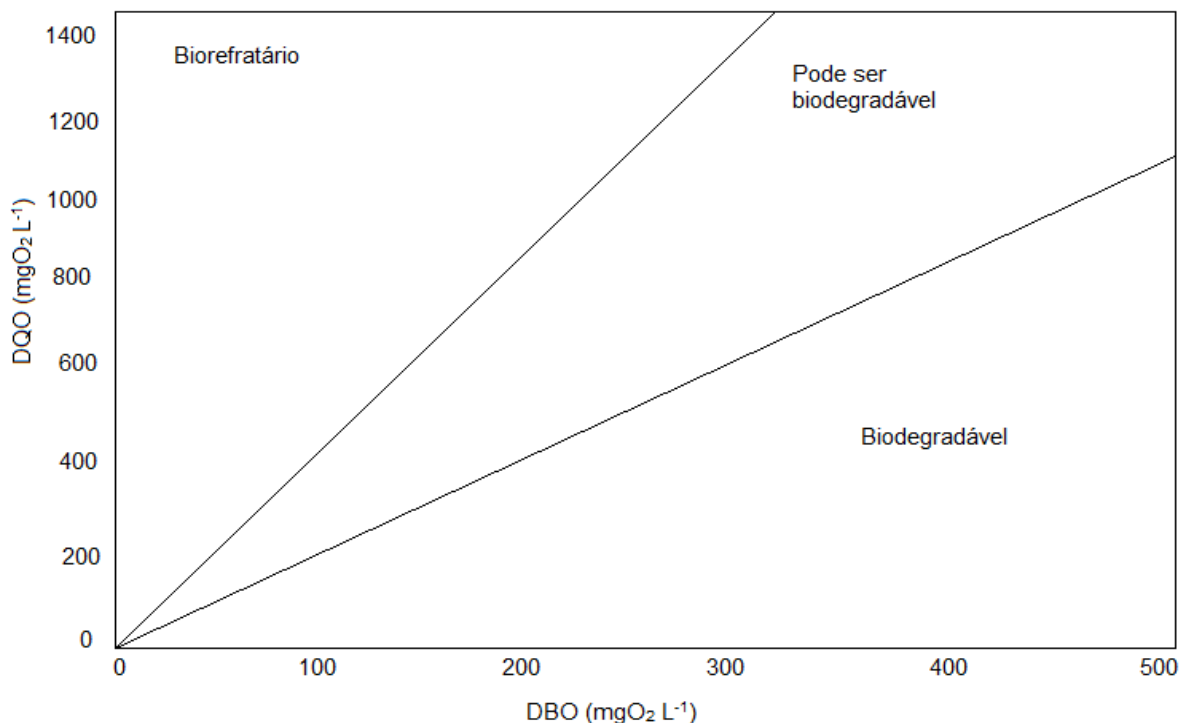


Figura 2 Valores de DQO e DBO indicativos das alternativas de tratamento de águas residuárias.

Fonte: Jardim e Canela (2004).

3.2 Biodigestores

Os biodigestores são compostos pela câmara de fermentação, onde os dejetos sofrem o processo de fermentação, e o gasômetro, que armazena o biogás produzido. A escolha do biodigestor adequado para um determinado resíduo é de extrema importância para a eficiência do processo (MACHADO, 2011).

Os reatores podem apresentar diferentes formatos (LEITE et al., 2009), sendo cilíndricos ou prismático-retangulares, configurando-se basicamente em três tipos: com câmara única, com câmaras em série ou com câmaras sobrepostas. As configurações com

câmaras em série e com câmaras sobrepostas têm como principal objetivo maximizar a eficiência do sistema na retenção de sólidos. Nos reatores com câmaras em série, a primeira câmara retém a maior parte dos sólidos orgânicos sedimentáveis e flutuantes, e na segunda câmara ocorre uma remoção complementar e mais efetiva dos sólidos suspensos que escaparam da primeira câmara. Na configuração com câmaras sobrepostas, verifica-se a inserção de um compartimento de decantação na parte superior do tanque, o que favorece a sedimentação dos sólidos, sem a interferência dos gases gerados no compartimento de digestão, situado logo abaixo (CHERNICHARO, 1997).

Existem diferentes tipos de biodigestores em operação no mundo, os quais diferem entre si principalmente quanto a sua alimentação. As principais configurações de biodigestores, segundo Bonturi e Van Dijk (2012), são: biodigestor modelo indiano, biodigestor modelo chinês e biodigestor modelo batelada.

No Brasil, no início da propagação dos biodigestores difundiu-se muito o modelo indiano, o qual consiste em uma estrutura de alvenaria escavada no solo, apresentando grande expansão e adaptabilidade (COSTA, 2012). Este modelo de biodigestor caracteriza-se por possuir uma campânula como gasômetro, a qual pode estar mergulhada sobre a biomassa em fermentação, ou em um selo d'água externo, e uma parede central que divide o tanque de fermentação em duas câmaras, a qual tem como função fazer com que o material circule por todo o interior da câmara de fermentação (BONTURI; VAN DIJK, 2012).

O biodigestor modelo chinês é formado por uma câmara cilíndrica em alvenaria, na qual ocorre o processo de fermentação, com teto impermeável, destinado ao armazenamento do biogás. Este biodigestor funciona com base no princípio de prensa hidráulica, de modo que aumentos de pressão em seu interior, resultantes do acúmulo de biogás, resultarão em deslocamentos do efluente da câmara de fermentação para a caixa de saída, e em sentido contrário quando ocorre descompressão (BONTURI; VAN DIJK, 2012).

A classificação dos biodigestores varia de acordo com o modo de operação, podendo operar em sistema de batelada ou contínuo. No sistema de operação em batelada (COLUSSI et al., 2014; LI et al., 2014), o substrato a ser tratado é adicionado de uma única vez no interior do biodigestor, permanecendo por um tempo e posteriormente retirado. No sistema contínuo (ZHONG et al., 2013), ocorrem abastecimentos periódicos e contínuos durante o funcionamento do biodigestor, assim como a saída do substrato já tratado (MACHADO, 2011). Neste mesmo sentido, Bonturi e Van Dijk (2012) afirmam que o biodigestor modelo batelada apresenta algumas vantagens, pois consiste em um sistema de operação simples e de custo relativamente baixo.

3.3 Biodigestão Anaeróbia

Com o acelerado crescimento demográfico e agroindustrial, a geração de resíduos orgânicos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, chegando a níveis superiores

à capacidade natural de reciclagem através da biosfera terrestre. Neste contexto, o desenvolvimento e o aprimoramento das técnicas de tratamento desses resíduos se tornam necessários (MARCOS et al., 2010).

De acordo com Miranda et al. (2012), a técnica da biodigestão anaeróbia, aplicada ao tratamento de resíduos impactantes aos recursos naturais, merece especial destaque devido à geração do biogás, com elevado poder energético. Entretanto, Budzianowski (2016) salienta que atualmente existem alguns fatores que limitam a expansão das tecnologias produtoras de biogás, dentre as quais: (i) alto custo de matéria-prima de fácil digestão em alguns países; e (ii) disponibilidade limitada de inovações que tornem a utilização do biogás economicamente atraente.

Salomon e Lora (2009) afirmam que o biogás inicialmente foi tratado como um subproduto da decomposição anaeróbia de resíduos orgânicos. No entanto, a crise ambiental, a ratificação do Protocolo de Quioto e o aumento do preço dos combustíveis tradicionais motivaram o desenvolvimento de pesquisas, objetivando potencializar a produção de biogás como uma fonte alternativa de energia.

Kpata-Konan et al. (2013) e Chen et al. (2008) afirmam que a biodigestão anaeróbia consiste em um ecossistema em que diferentes grupos de microrganismos, em condições anaeróbias, trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), água, sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3) e novas células bacterianas.

Neste sentido, de acordo com Ye et al. (2013), a digestão anaeróbia consiste em uma tecnologia eficaz para o tratamento de resíduos orgânicos, tais como: resíduos sólidos urbanos, resíduos agroindustriais, dejetos animais e resíduos agrícolas. A principal vantagem deste processo é que o produto gerado pode ser utilizado como combustível para veículos ou para cogeração de eletricidade e calor, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa à atmosfera. De acordo com Garfí et al. (2016), é necessário o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias que possibilitem a redução das emissões de gases de efeito estufa, em que a biodigestão anaeróbia merece especial destaque.

O sucesso do tratamento de efluentes líquidos, resíduos agropecuários ou agroindustriais por intermédio da técnica de biodigestão anaeróbia, depende de alguns fatores ambientais. Kwietniewska e Tys (2014) afirmam que os principais fatores são: composição do substrato, teor de água, temperatura, pH, relação C:N, carga orgânica, tempo de retenção hidráulica e presença de nutrientes, os quais estão relacionados ao desenvolvimento e à sobrevivência dos microrganismos envolvidos no processo.

Miranda et al. (2012) afirmam que a biodigestão anaeróbia, além de representar uma fonte alternativa de energia, representa uma ação de saneamento em áreas rurais. De acordo com resultados obtidos por Côté et al. (2006), a biodigestão anaeróbia de dejetos suínos

possibilitou a redução significativa de microrganismos patogênicos como, por exemplo, populações de *Salmonella*, *Cryptosporidium*, *Giardia*, *E. coli* e coliformes.

Com o tratamento anaeróbio e a consequente geração do biogás tem-se inúmeros benefícios ambientais, dentre os quais: redução da emissão de gases de efeito estufa, redução da lixiviação de nutrientes, redução da eutrofização dos cursos hídricos (HOLM-NIELSEN, 2009) e, principalmente, a produção de energia renovável.

3.3.1 Etapas do processo de biodigestão anaeróbia

Em termos do processo metabólico, a biodigestão anaeróbia envolve etapas sequenciais de metabolismos complexos. Inicialmente, na etapa denominada hidrólise/acidogênese (EBNER et al., 2016), ocorre a conversão de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em compostos mais simples (ácidos orgânicos), por meio da hidrólise e fermentação. Neste processo, ocorre a transformação da matéria orgânica mais complexa em materiais dissolvidos, pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Este material dissolvido é mais facilmente assimilado pelos microrganismos (BRITO, 2011). Chernicharo (1997) salienta que a etapa acidogênica só será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisável e descreve os principais gêneros de bactérias com capacidade hidrolítica:

- a) *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*: gêneros produtores de lipases, para a degradação de lipídios e ácidos graxos;
- b) *Bacteroides*, *Butyvirbio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas*, *Streptococcus*, *Proteus*, *Peptococcus* e *Bacillus*: gêneros produtores de proteases, para degradação de proteínas e aminoácidos;
- c) *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Acetivibrio*, *Eubacterium*: gêneros produtores de amilases, para degradação de polissacarídeos e açúcares menores.

Após a hidrólise, os compostos solúveis são metabolizados no interior das células bacterianas, por meio do metabolismo fermentativo. Posteriormente, na etapa denominada de acetogênese, as bactérias sintróficas realizam a conversão de compostos orgânicos intermediários (propionato, butirato) em compostos mais simples como, por exemplo, acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Estes compostos servirão como substrato aos microrganismos metanogênicos (BRITO, 2011).

A etapa final do processo de biodigestão anaeróbia é denominada de metanogênese, na qual ocorre a conversão de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono, pela ação de microrganismos metanogênicos (BRITO, 2011), classificados dentro do domínio *Archea*. Esses microrganismos são divididos em dois grupos: a) arqueas metanogênicas acetoclásticas: utilizam acetato como fonte de carbono e energia para a produção de gás carbônico e metano, sendo responsáveis por aproximadamente 70% da produção de metano, a partir do metil do ácido acético (MACHADO, 2011); b) arqueas metanogênicas

hidrogenotróficas: utilizam gás carbônico como fonte de carbono eceptor final de elétrons e hidrogênio como fonte de energia. Este grupo de microrganismos são procaríotas estritamente anaeróbios (CHERNICHARO, 1997).

A metanogênese é uma forma de respiração anaeróbia em que o gás carbônico – ou o grupo metil de compostos C1, ou o carbono do grupo metil do acetato – configura-se como receptor de elétrons. Ecologicamente, as arqueas metanogênicas são de extrema importância por removerem o excesso de hidrogênio e os produtos da fermentação, produzidos nas fases anteriores. Com isso, a pressão parcial do hidrogênio é reduzida no meio, tornando possíveis as reações efetivas pelas bactérias acetogênicas (CHERNICHARO, 1997).

As etapas sequenciais do processo de biodigestão anaeróbia são apresentadas na Figura 3.

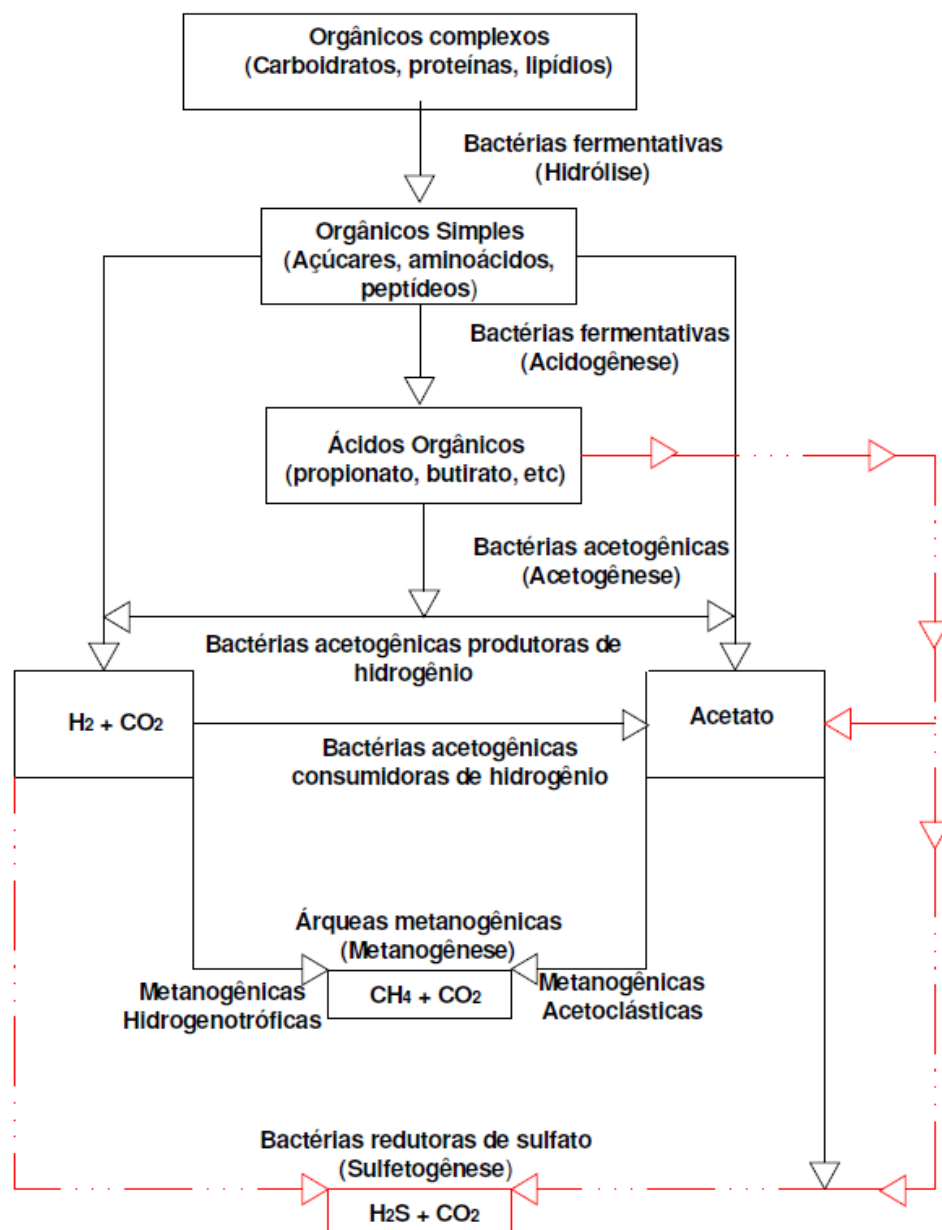


Figura 3 Esquema do processo de biodigestão anaeróbia.
Fonte: Chernicharo (1997).

3.3.2 Parâmetros que influenciam no processo de biodigestão anaeróbia

O sucesso do tratamento anaeróbio de efluentes líquidos, resíduos agropecuários ou agroindustriais depende diretamente de alguns fatores ambientais como, por exemplo, temperatura (LIU et al., 2016), pH (LATIF et al., 2017) e presença de nutrientes (NGES et al., 2015), os quais estão relacionados ao desenvolvimento e sobrevivência dos microrganismos envolvidos no processo. Além disso, a presença de alguns elementos tóxicos pode inviabilizar o tratamento biológico (BRITO, 2011). Neste sentido, Torres (2009) afirma que é necessário um rigoroso controle das condições ambientais do sistema, com atenção especial às bactérias metanogênicas, devido a sua vulnerabilidade às mudanças operacionais.

Para que os processos biológicos de tratamento de águas residuárias sejam operados com sucesso, os nutrientes inorgânicos, responsáveis pelo crescimento microbiano devem ser supridos adequadamente. São os seguintes nutrientes, em ordem decrescente de importância, necessários à estimulação nutricional dos microrganismos metanogênicos: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂ (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com Chernicharo (1997), embora a estimativa dos requisitos de nutrientes, com base na concentração do efluente, não seja a mais indicada, a literatura atual refere-se à suplementação de nutrientes, com base na demanda química de oxigênio. Assumindo-se que os nutrientes presentes no efluente estejam numa forma disponível para os microrganismos, as seguintes relações podem ser utilizadas:

a) Biomassa com baixo coeficiente de produção celular ($Y \sim 0,05 \text{ gSSV gDQO}^{-1}$):

DQO : N : P = 1000 : 5 : 1

C : N : P = 330 : 5 : 1

b) Biomassa com elevado coeficiente de produção celular ($Y \sim 0,15 \text{ gSSV gDQO}^{-1}$):

DQO : N : P = 350 : 5 : 1

C : N : P = 130 : 5 : 1

Se a relação C:N for muito elevada (superior a 30), o nitrogênio será consumido rapidamente pelos microrganismos metanogênicos e, por consequência, a produção de biogás será reduzida. Entretanto, se a relação C:N for muito baixa (inferior a 20), pode ocorrer o acúmulo de nitrogênio na forma de amônia, aumentando o pH do meio, inviabilizando a ação biológica (LEKE, 2013).

Dos fatores que afetam o crescimento dos microrganismos durante o processo de biodigestão anaeróbia, a temperatura é um dos mais importantes, pois a temperatura do interior da célula microbiana é determinada pela temperatura ambiente externa. De acordo com Leite et al. (2004), em temperaturas mais elevadas o processo ocorre com maior velocidade, podendo aumentar a eficiência do tratamento.

O tratamento anaeróbio pode ser desenvolvido em temperaturas a nível psicrófilo (4 a 15 °C), mesófilo (20 a 40 °C), ou termófilo (45 a 70 °C, ou superior). A formação microbiana do metano pode ocorrer em temperaturas que variam de 0 a 97 °C, entretanto dois níveis ótimos de temperaturas têm sido associados à digestão anaeróbia: 30 a 35 °C e 50 a 55 °C, sendo a maior aplicabilidade observada atualmente em faixas mesófilas (CHERNICHRO, 1997).

Em relação à carga orgânica, foram realizados estudos testando diferentes cargas para diferentes tipos de reatores e substratos (KUNZLER et al., 2013; KUCZMAN et al., 2014). Em comparação com outros tipos de tratamentos, o processo anaeróbio responde satisfatoriamente às variações de carga, principalmente quando os reatores já estão operando em estado de equilíbrio dinâmico (LEITE et al., 2004).

Quando as populações de bactérias acetogênicas e de arqueas metanogênicas estão em quantidade suficiente e as condições ambientais do reator são adequadas, estas utilizam os ácidos intermediários (principalmente o acético e o propiônico) conforme são formados. Como consequência, os ácidos não se acumulam e o pH do meio permanece em uma faixa adequada à ação das bactérias metanogênicas. Entretanto, se as bactérias acetogênicas e as arqueas metanogênicas não estiverem em número suficiente no reator, ou estiverem expostas a condições ambientais desfavoráveis, ocorrerá o acúmulo de ácidos no sistema. Nestas condições, a alcalinidade é consumida rapidamente e os ácidos livres, não neutralizados, provocam a queda do pH (CHERNICHARO, 1997).

Os microrganismos produtores de metano apresentam crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,8 e 7,8 (CHEN et al., 2015), embora se consiga estabilidade em uma faixa ampla, variando de 6,0 a 8,0. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados (CHERNICHARO, 1997), uma vez que pH superior a 8,5 pode exercer efeito tóxico sobre a população metanogênica, inibindo completamente a ação biológica (LEKE et al., 2013). O pH ótimo depende do tipo de microrganismo e do tipo de substrato utilizado. A relação entre alcalinidade e pH é dada de acordo com a Equação 1:

$$pH = pK_1 + \log \left[\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3^*} \right] \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que:

pK_1 - $\log (1/K_1)$;

K_1 - constante de ionização aparente ($4,45 \times 10^{-7}$, a 25 °C), que se relaciona com todo o CO_2 dissolvido no líquido.

A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis durante o processo de biodigestão anaeróbia corresponde a capacidade da alcalinidade do sistema em neutralizar os ácidos oriundos do processo e tamponar o pH (XUE et al., 2017). A alcalinidade e os ácidos voláteis

derivam da decomposição dos compostos orgânicos durante a digestão do substrato, conforme descrito:

a) conversão de ácidos orgânicos intermediários.



b) Conversão de proteínas e aminoácidos, com formação de amônia (NH_4^+). A combinação da amônia com o ácido carbônico, em solução, leva à formação do bicarbonato de amônia.



De acordo com recomendações de Chernicharo (1997) e Xue et al. (2017), a verificação da alcalinidade torna-se mais importante que a avaliação do pH, uma vez que pequenas reduções do pH implicam em um elevado consumo de alcalinidade, diminuindo a capacidade de tamponamento do meio. Diferentes produtos químicos podem ser utilizados para o controle dos sistemas anaeróbios como, por exemplo: cal hidratada, cal virgem, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio e bicarbonato de amônia.

Vários estudos relatam a importância do monitoramento da alcalinidade em sistemas anaeróbios (AYMERICH et al., 2013; SUN et al., 2016; XUE et al., 2017). Entretanto, o estudo desenvolvido por Jenkins et al. (1991) tem sido base para muitas pesquisas atuais. A alcalinidade parcial deve ser no mínimo 1200 mg L^{-1} , em termos de $CaCO_3$ (Carbonato de Cálcio), para que o processo de biodigestão anaeróbia ocorra. Entretanto, de acordo com Rapaso et al. (2012), valores de alcalinidade entre $2.500\text{-}5.000 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ promovem maior capacidade de tamponamento, permitindo a acumulação de ácidos graxos voláteis (AGV) com pequena queda no pH.

Além disso, de acordo com Ripley et al. (1986), relação AI:AP (alcalinidade intermediária : alcalinidade parcial) superior a 0,3 indica estresse nos biodigestores. A alcalinidade parcial pode ser aproximada à alcalinidade a bicarbonato, uma vez que compreende 80% de bicarbonato e 20% de sais de ácidos orgânicos voláteis. A alcalinidade intermediária pode ser aproximada àquela devido a sais de ácidos voláteis.

Dentre os diferentes parâmetros monitorados durante o processo de biodigestão anaeróbia, a DQO merece especial destaque, pois é um indicador de estabilização da matéria orgânica (CHEN et al., 2008). Quanto maior sua eficiência de remoção, maior será a degradação do resíduo (SGORLON, 2011).

3.3.3 Produção de biogás

A biodigestão anaeróbia tem como principal objetivo converter resíduos orgânicos em dois produtos de valor econômico agregado: o biogás e o biofertilizante, chamado atualmente

de digestato (HOLM-NIELSEN, 2009). O biometano é considerado como um combustível de origem renovável utilizado como “eletricidade verde”, fonte de calor ou combustível para veículos (MARCOS et al., 2010). Por outro lado, o digestato pode ser amplamente empregado em atividades agrícolas (HOLM-NIELSEN, 2009).

Chernicharo (1997) afirma que a composição global do biogás varia de acordo com as condições ambientais presentes no reator. Para reatores operando de maneira estável, a composição do biogás é razoavelmente uniforme. Entretanto, a proporção de gás carbônico em relação ao metano varia de acordo com as características do substrato.

No processo de biodigestão anaeróbia de esgotos domésticos as proporções típicas de metano e dióxido de carbono no biogás são: a) metano: 70 a 80%; e b) dióxido de carbono: 20 a 30%. Entretanto, de acordo com Chernicharo (1997), outros gases, como o sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono, também podem compor o biogás, mas em menor concentração.

Neste sentido, Persson et al. (2006) afirmam que a composição geral do biogás, conforme apresentado na Tabela 2, depende do material orgânico e do processo utilizado, podendo ser denominado de gás de aterro, gás do lixo, gás de esgotos, gás de lodo, gás de dejetos, dentre outros.

Tabela 2 Composição do biogás de diferentes fontes

Parâmetros	Biogás de Aterro	Biogás de Biodigestão
Poder calorífico Inferior (MJ nm ⁻³)	16	23
Densidade (kg Nm ⁻³)	1,3	1,2
CH ₄ (%)	35-65	53-70
CO ₂ (%)	15-50	30-47
H ₂ S (ppm)	0-100	0-1000
Nitrogênio (%)	5-40	-
Amônia (ppm)	5	<100
Hidrogênio (%)	0-3	0
Oxigênio (%)	0-5	-

Fonte: Persson et al. (2006).

3.3.4 Purificação do biogás

A tecnologia produtora de biogás tem relação direta com a sua qualidade. A utilização do biogás vai ditar a qualidade deste e o grau de purificação necessário a fim de evitar danos a equipamentos e aumentar o poder calorífico (AWE et al., 2017). De acordo com Holm-Nielsen et al. (2009), uma maneira eficiente de integrar o biogás ao setor energético é a melhoria de sua qualidade, possibilitando o transporte para as áreas de elevada demanda energética, normalmente situadas longe das instalações de produção.

A ideia básica dos processos de purificação do biogás é isolar o metano da mistura gasosa, removendo principalmente o dióxido de carbono (CO₂) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S).

De acordo com Iovane et al. (2014), a presença do dióxido de carbono reduz o poder calorífico do biogás e o sulfeto de hidrogênio provoca corrosão em tubulações e motores, além de ser tóxico aos seres humanos.

Dentre as principais tecnologias utilizadas para a purificação do biogás podem ser citadas:

- (i) purificação por membrana (ZHOU et al., 2014, IOVANE et al., 2014): alguns componentes do biogás podem ser transportados através de uma membrana fina (<1 mm), enquanto outros ficam retidos;
- (ii) purificação utilizando Water Scrubbing (WS) (NIE et al., 2013): é um método de lavagem. Biogás comprimido é alimentado no sentido ascendente da base de uma coluna de absorção e água sob pressão é pulverizada em sentido contrário. Desta forma, o CO₂ e o H₂S são dissolvidos na água e recolhidos no fundo da torre de absorção;
- (iii) purificação utilizando Pressure Swing Adsorption (PSA) (ALONSO-VICARIO et al., 2010): possibilita a separação de componentes indesejáveis do biogás sob pressão, devido às características moleculares e à capacidade de serem captados pelos materiais adsorventes, tais como: carvão ativado, sílica gel ou alumina. Na coluna de adsorção os gases CO₂, N₂, e O₂ são retidos, fazendo com que na saída da coluna o biogás contenha aproximadamente 97% de metano;
- (iv) processos biológicos (MUÑOZ et al., 2015): possibilitam a produção de biomassa no processo de fixação de CO₂ por intermédio da fotossíntese algal, agregando valor ao processo. Ao final do tratamento obtém-se aproximadamente 90% de metano na mistura gasosa. De acordo com Holm-Nielsen et al. (2009), o tratamento biológico do biogás reduz os teores de sulfeto de hidrogênio a níveis inferiores a 100 ppm;
- (v) purificação utilizando tecnologia criogénica (TUINIER; ANNALAND, 2012): envolve a separação dos constituintes do biogás por condensação e destilação fracionada a baixas temperaturas. Em temperaturas próximas a -190 °C, ocorre a condensação do metano, originando biogás líquido, o qual pode ser utilizado como combustível em motores de combustão interna.

3.3.5 Utilização do biogás

Após devidamente purificado o biogás pode ser utilizado para diferentes fins (HOLM-NIELSEN et al., 2009; UUSITALO et al., 2013), dentre os quais se destacam:

- (i) utilização como fonte de calor: constitui-se como o uso mais simples do biogás, podendo ser utilizado principalmente em granjas de animais. Em aviários, o biogás pode ser utilizado para o aquecimento dos pintainhos, através de equipamentos onde ocorre a queima do gás e consequente produção de calor;

(ii) produção de vapor: indústrias de diferentes setores utilizam o biogás gerado pela biodigestão anaeróbia de seus resíduos orgânicos para a geração de vapor em caldeiras, economizando outras fontes de energia como, por exemplo, óleo combustível e lenha;

(iii) geração de energia elétrica: o biogás pode ser utilizado como fonte de energia primária para fornecer energia mecânica em motores, os quais, acoplados a geradores elétricos, são capazes de produzir energia elétrica;

(iv) matéria-prima para a indústria: o metano pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de compostos orgânicos como, por exemplo, o metanol;

(v) combustível veicular: é uma alternativa atraente quando a produção de biogás é elevada, apresentando interesse crescente devido aos benefícios ambientais, em especial a ausência das emissões de monóxido de carbono e hidrogênio. Entretanto, para ser utilizado como combustível veicular, o biogás deve ser previamente tratado para a remoção do CO_2 e H_2S , aumentando o poder calorífico do combustível e evitando problemas de corrosão interna do motor, respectivamente.

As políticas da União Europeia em torno dos sistemas de energia renovável têm fixado que 20% das necessidades energéticas europeias deverão ser supridas por fontes renováveis até o ano de 2020. Em média, 25% de toda a bioenergia pode se originar do biogás produzido a partir de materiais orgânicos úmidos altamente biodegradáveis (HOLM-NIELSEN et al., 2009).

Poeschl et al. (2010) avaliaram as perspectivas para expansão da utilização do biogás na Alemanha, identificando os fatores operacionais e políticos que afetam sua produção e utilização. Embora a Lei de Energias Renováveis e benefícios fiscais possibilitem a expansão da utilização do biogás, principalmente para a geração de eletricidade, grande parte do potencial energético renovável é desperdiçado, o que sugere que as tecnologias, políticas e incentivos fiscais existentes precisam ser melhorados.

Hosseini e Wahid (2013) realizaram um estudo da viabilidade da produção de biogás como fonte alternativa de energia na Malásia, um importante polo de desenvolvimento de tecnologias em pesquisas sobre biocombustíveis. A elevada produção de óleo de palma no país gera efluentes altamente impactantes aos recursos naturais. Diante disso, a biodigestão anaeróbia surge como uma alternativa promissora para o tratamento desse efluente, uma vez que a alta capacidade de geração de metano tem motivado o governo a investir em infraestrutura para produção de biogás.

Avaci et al. (2013) determinaram o custo de instalação e a viabilidade da cogeração de energia elétrica a partir do biogás gerado na atividade suinícola, levando em consideração a venda de créditos de carbono e os custos de implementação do sistema. Observou-se que a geração isolada de energia elétrica a partir do biogás não é economicamente viável; entretanto, esta atividade apresenta viabilidade quando há renda com a venda de créditos de

carbono. Quando os créditos de carbono são vendidos, a partir de uma geração de 10 h d⁻¹, o custo de produção torna-se viável ao produtor, proporcionando renda com a venda da energia elétrica excedente.

3.3.6 Situação energética do biogás no Brasil

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2010), no Brasil, devido ao elevado potencial hidrelétrico, a busca por novas fontes de geração de energia elétrica tornou-se limitada. Os investimentos em energia renovável apresentam, em sua maioria, custos iniciais superiores aos necessários para a adoção de fontes tradicionais. Entretanto, investimentos na geração de energia a partir do biogás podem ser viáveis economicamente devido à apropriação de receitas oriundas da venda da energia elétrica excedente.

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), no ano de 2012 a capacidade instalada de geração de energia elétrica, utilizando o biogás como combustível, era de 76.308 KW, representando 0,06% da energia gerada no país. Entretanto, de acordo com Ritter et al. (2013), esse número é inexpressivo se comparado a outras formas de geração de energia, porém, com o avanço dos estudos e implementação de novas tecnologias voltadas à técnica de biodigestão anaeróbia, o biogás tem potencial para aumentar a produção de energia nos próximos anos.

São Paulo foi a primeira cidade do Brasil a utilizar biogás como fonte de energia. No ano de 2013, vinte e quatro geradores de alta potência queimavam todo o biogás proveniente da decomposição da parte orgânica do lixo gerado pela população local. O biogás, transformado em energia elétrica, era suficiente para abastecer 35 mil domicílios da cidade.

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE resalta alguns pontos importantes em relação à produção de biogás no Brasil, destacando-se:

- i- o potencial para geração de eletricidade pelas unidades de destinação de resíduos no Brasil é de mais de 280 MW, volume suficiente para abastecer uma população de 1,5 milhões de pessoas;
- ii- o Brasil conta com 22 projetos que preveem o aproveitamento energético do biogás, o que equivale a uma capacidade instalada de 254 MW. Essas unidades de destinação final de resíduos têm potencial para redução de emissões de gases de efeito estufa na ordem de 12 milhões de toneladas de CO₂ equivalentes por ano.
- iii- Dos 46 projetos de MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) brasileiros relacionados a resíduos sólidos registrados na ONU, 33 estão localizados no Sudeste do País, cujo potencial energético pode atingir, até 2039, 170 MW;
- iv- As regiões Nordeste, Sul e Norte possuem 7, 4 e 2 projetos MDL, respectivamente. O potencial de geração de energia e percentual de emissão de gases de efeito estufa

em cada uma dessas regiões são, respectivamente: Nordeste, 49 MW e 18%; Sul, 23 MW e 8%; e Norte, 18 MW e 6%.

3.3.7 Produção de biogás a partir de diferentes substratos

O biogás pode ser produzido a partir de uma ampla diversidade de matérias-primas biológicas, sendo a maior fonte representada por dejetos animais provenientes de unidades produtoras de suínos, bovinos, aves e peixes (HOLM-NIELSEN, 2009) e seus abatedouros (MARCOS et al., 2012), resíduos líquidos com elevadas concentrações de gorduras (CHERIF et al., 2014) e matéria orgânica, como a água residuária proveniente do processamento da mandioca (RIBAS; BARANA, 2003; KUCZMAN et al., 2014; SÁNCHEZ et al., 2017).

Kpata-Konan et al. (2013) avaliaram a codigestão anaeróbia do efluente líquido proveniente do processamento da mandioca, ácido e com baixas concentrações de nitrogênio, com urina humana e esterco bovino. O volume de biogás produzido em reatores contendo urina humana foi significativamente superior ao volume produzido em reatores sem codigestão. Diante dos resultados obtidos, infere-se que a urina humana, com pH alcalino, pode substituir os produtos químicos utilizados para a correção de pH no processo de biodigestão anaeróbia da água residuária de fecularias.

Kullavanijaya e Thongduang (2012) adicionaram os resíduos provenientes da produção de biodiesel, nas proporções de 0,5 a 3,0% (v/v), a um reator utilizado para o tratamento da água residuária do processamento da mandioca. Os resultados mostraram que a suplementação com os resíduos da produção de biodiesel, na proporção de 0,5-2,0%, pode aumentar a produção de biogás e metano de 19,4 a 96,2% e 13,4 a 56,7%, respectivamente.

Kunzler et al. (2013) avaliaram o processo de biodigestão anaeróbia, em dois reatores com comprimentos e diâmetros distintos (15 cm de diâmetro e 90 cm de comprimento, para o reator 1, e 20 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento, para o reator 2), com meio suporte de bambu, aplicado ao tratamento da água residuária oriunda de fecularia. As cargas orgânicas aplicadas aos sistemas foram 0,519; 1,156; 1,471; 3,049; 4,347; 4,708 e 5,601 g L⁻¹ d⁻¹. Os reatores apresentaram tendência à manutenção da produção de biogás em função da DQO consumida, para as cargas de 4,347; 4,708 e 5,601 g L⁻¹ d⁻¹, indicando a capacidade de suportar cargas orgânicas superiores. Para a carga orgânica de 5,601 g L⁻¹ d⁻¹ obteve-se a produção de 0,559 e 4,419 L biogás⁻¹ gDQO_{consumida}⁻¹, para os reatores 1 e 2, respectivamente.

Estudo similar foi desenvolvido por Kuczman et al. (2014), ao realizarem o tratamento de efluente de fecularia em reator anaeróbio tubular horizontal piloto, tendo como meio suporte, peças de bambu. As cargas orgânicas utilizadas, em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), foram: 0,556; 0,670; 0,678 e 0,770 g L⁻¹, e em termos de Sólidos Voláteis (SV): 0,659; 0,608; 0,570 e 0,761 g L⁻¹, com Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de 13,0; 11,5; 10,0 e 7,0 dias, respectivamente. Obtiveram-se reduções médias de DQO de 88,0; 80,0;

88,0 e 67,0% e de SV de 76,0; 77,0; 65,0 e 61,0%, respectivamente. As produções de biogás obtidas foram de 0,368; 0,795; 0,891 e 0,91 L gDQO_{consumida}⁻¹.

Outra fonte potencial para a produção de biogás como fonte alternativa de energia são os dejetos provenientes das granjas de suínos, os quais apresentam elevada carga orgânica biologicamente degradável (MIRANDA et al., 2012; ASTALS et al., 2012; YE et al., 2013).

Miranda et al. (2012) avaliaram a produção e a qualidade do biogás obtidos em biodigestores alimentados com dejetos suínos, nas fases inicial, crescimento e terminação, alimentados com milho ou sorgo. Os dejetos provenientes de animais em fase inicial e de crescimento, alimentados com dietas à base de milho, apresentaram maior potencial de produção de biogás. Os potenciais médios de produção obtidos foram 0,033; 0,181; 0,685; 0,788 e 1,132 m³ kg⁻¹ de afluente, estrume, sólidos totais adicionados, sólidos voláteis adicionados e sólidos voláteis reduzidos, respectivamente. Não ocorreram diferenças quanto ao teor médio de metano no biogás entre as diferentes dietas e fases.

O glicerol bruto proveniente da produção do biodiesel, devido à elevada concentração de material orgânico, pode ser utilizado como cosubstrato no tratamento de dejetos animais a partir do processo de biodigestão anaeróbia. De acordo com Astals et al. (2012), a adição de 4% de glicerol bruto ao dejetos suíno tratado em condições anaeróbias possibilita um aumento de 400% na produção de biogás.

Ye et al. (2013) avaliaram a codigestão de palha de arroz, com resíduos de cozinha e dejetos suíno, para a produção de biogás. Os resultados obtidos mostraram que a proporção ótima de mistura do processo foi de 0,4:1,6:1, para resíduos de cozinha, dejetos suíno e palha de arroz, respectivamente. A produção máxima de biogás foi de 674,4 L kg⁻¹ SV_{adicionados}, com produção de metano de 383,9 L kg⁻¹ SV_{adicionados}, em um TRH de 45 dias.

Outra fonte potencial para a produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia são os dejetos bovinos, utilizando-os como único substrato ou em processos de codigestão (RECEBLI et al., 2015; KORZENIEWSKA et al., 2014; GILROYED et al., 2010; WESTERHOLM et al., 2012; CASTRILLÓN et al., 2013), uma vez que estes resíduos sofrem um pré-tratamento no trato digestivo dos animais, facilitando o tratamento final.

Castrillón et al. (2013) otimizaram a produção de biogás a partir de dejetos bovinos, adicionando glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel. Utilizando um reator com homogeneização contínua dos substratos, por intermédio de agitação e com alimentação de 5,4 kg de DQO m⁻³ dia⁻¹, obtiveram uma produção de 53,2 m³ de biogás por tonelada de dejetos úmidos e 80,7% de remoção de DQO. Neste contexto, obteve-se uma eficiente degradação biológica do dejetos bovino suplementado com 6% (v/v) de glicerina bruta, sendo o reator operado em condições termofílicas.

A exemplo dos dejetos bovinos, os dejetos oriundos da criação avícola podem ser utilizados como substrato principal ou em processos de codigestão para a geração de biogás a partir da biodigestão anaeróbia (AFAZELI et al., 2014; MARKOU, 2015; BOROWSKI;

WEATHERLEY, 2013; ALFA et al., 2014). Recebli et al. (2015) estudaram separadamente o potencial de produção de biogás a partir de dejetos bovino e avícola. Para o dejetos bovino utilizou-se 175 kg de dejetos e 175 kg de água, e para o dejetos avícola, utilizou-se 50 kg de dejetos e 325 kg de água. O dejetos bovino apresentou uma quantidade diária de produção de biogás de 6,33 m³ e o dejetos avícola uma quantidade diária de 0,83 m³. A estimativa de metano para ambos os dejetos é de 62%, com um Poder Calorífico Inferior (PCI) de 21.000 kJ m⁻³.

Markou (2015) avaliou o desempenho do processo de biodigestão anaeróbia aplicado ao tratamento da cama de frango com baixo teor de nitrogênio. Para isso, a cama de frango foi previamente tratada para reduzir a concentração de nitrogênio, a partir de uma fase inicial de anaerobiose, seguida por uma fase de separação da amônia por aquecimento. Utilizou-se como substrato a cama de frango in natura e previamente tratada, com quatro cargas de Sólidos Totais (ST): 5, 10, 15 e 20%. A produção de metano para o substrato previamente tratado foi de 193, 196, 215 e 147 L_{CH4} kg_{DQOadicionada}⁻¹, para 5, 10, 15 e 20% de ST, respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram que as reduções do teor de nitrogênio na cama de frango aumentam o rendimento da produção de metano de 8 a 124%.

Borowski e Weatherley (2013) avaliaram a codigestão do lodo de esgoto municipal com dejetos avícolas, considerando a produção de biogás, redução de sólidos voláteis, liberação de amônia e produção de ácidos graxos voláteis. A adição de 30% de dejetos avícolas ao lodo de esgoto municipal aumentou a produção total de biogás em aproximadamente 50%, e o processo de codigestão resultou em maior remoção de sólidos voláteis quando comparado à biodigestão do lodo de esgoto municipal como único substrato do processo.

Objetivando comparar a produção de biogás a partir de diferentes substratos, Alfa et al. (2014) utilizaram capim-limão, dejetos bovino e avícola como material orgânico para o processo de biodigestão anaeróbia, em três reatores distintos, A, B e C, respectivamente, durante 30 dias. Aproximadamente 6 kg de cada substrato foram diluídos em água na proporção de 1:1 (v:v). Observou-se a produção de 0,125, 0,191 e 0,211 m³ de biogás para os três substratos utilizados, respectivamente.

Além dos resíduos provenientes das atividades agroindustriais, os resíduos sólidos urbanos (RSU) e, em especial, a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FO-RSU) têm se mostrado uma importante fonte produtora de biogás por intermédio da biodigestão anaeróbia, tendo em vista a sua elevada biodegradabilidade. Como consequência do processo de tratamento, tem-se também a redução do percentual de sólidos e matéria orgânica dos resíduos, sendo esta uma ação de saneamento ambiental (NASIR et al., 2012), conforme pôde ser observado em diferentes pesquisas, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Tratamento de RSU a partir da biodigestão anaeróbia

Pesquisadores	Alimentação	Temperatura (°C)	TRH (dias)	Redução de SV (%)	Produção CH ₄ (m ³ kg ⁻¹ SV _{adicionados})
Torres e Lloréns (2008)	*FO-RSU	25	***NR	94,0	0,15
Fernández et al. (2008)	FO-RSU	35	15	NR	0,11
Rao e Singh (2004)	**RSU	25	15	76,3	NR

*FO-RSU - fração orgânica de resíduos sólidos urbanos; **RSU - resíduos sólidos urbanos; ***NR - não relatado.

3.4 Eutrofização e autodepuração dos cursos hídricos

O ciclo do nitrogênio na biosfera possibilita sua conversão para várias formas e estados de oxidação, como resultado de diferentes processos bioquímicos. Na Tabela 4 são apresentadas as formas de nitrogênio normalmente encontradas em sistemas aquáticos.

Tabela 4 Formas predominantes do nitrogênio

Forma	Estado de Oxidação
Nitrogênio molecular	0
Nitrogênio orgânico	variável
Amônia livre	-3
Íon amônio	-3
Íon nitrito	+3
Íon nitrato	+5

Fonte: Von Sperling (2007).

Em um curso hídrico, a forma predominante do nitrogênio indica o estágio de poluição ocasionada pelo lançamento de poluentes orgânicos a montante do ponto de análise. Se a poluição é recente, o nitrogênio apresenta-se na forma de nitrogênio orgânico ou amônia. O nitrogênio orgânico corresponde a grupamentos amina e a amônia tem sua principal origem na uréia. Se a poluição é antiga, o nitrogênio apresenta-se basicamente na forma de nitrato, uma vez que as concentrações de nitrito são normalmente inferiores (VON SPERLING, 2007).

De acordo com Von Sperling (1996), a primeira grande divisão da matéria nitrogenada que adentra uma estação de tratamento de esgotos é quanto ao estado orgânico:

- a) matéria nitrogenada inorgânica: é representada pela amônia livre (NH₃) e ionizada (NH₄⁺);
- b) matéria nitrogenada orgânica: divide-se em duas frações quanto à biodegradabilidade: inerte e biodegradável. A fração inerte divide-se em duas frações, relacionadas ao estado físico: solúvel e particulada. A fração biodegradável pode ser subdividida em três componentes: rapidamente biodegradável, lentamente biodegradável e amônia.

O desenvolvimento da sociedade moderna tem alterado consideravelmente os ciclos biogeoquímicos, em especial o ciclo do nitrogênio, o que se deve principalmente ao uso de

fertilizantes em cultivos agrícolas, queima de combustíveis fósseis, atividades de mineração e desenvolvimento de atividades industriais (MA et al., 2014). Segundo Seitzinger et al. (2010), grande parte desses nutrientes é reciclada através da biosfera terrestre após os consumos humano e animal. Entretanto, a porcentagem remanescente, quando não adequadamente gerenciada, tem causado impactos significativos aos sistemas ambientais.

De acordo com Greene et al. (2011), a poluição dos cursos hídricos por nutrientes tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Diante disso, Henrique et al. (2010) afirmam que a remoção de nitrogênio no processo de tratamento de efluentes industriais tem fundamental importância na redução do impacto eutrofizante sobre os cursos hídricos receptores.

Em síntese, o lançamento de nutrientes em cursos hídricos receptores resulta na proliferação de algas na superfície da água, impedindo a entrada de luz solar em regiões mais profundas e, por consequência, a realização de fotossíntese, causando morte das algas, aumento da DBO e geração de ambientes de decomposição anaeróbia, com liberação de gases tóxicos.

O fósforo é considerado o nutriente determinante do estado trófico de lagos. Entretanto, a razão (em massa) entre as concentrações de nitrogênio total (NT) e de fósforo total (PT) é tida como indicativa da produtividade de clorofila "a", presente em plantas verdes. Geralmente quando a razão entre NT e PT é maior que 10, o fósforo é tido como o fator limitante. Em reservatórios de acumulação, a maior perda de nitrogênio é resultante do processo de desnitrificação (cerca de 40%) e da acumulação em sedimentos (AGOSTINHO et al., 2012).

Von Sperling (2007) afirma que o processo de eutrofização ocorre principalmente em ambientes aquáticos lênticos. Estes sistemas geralmente apresentam características mais adequadas para o crescimento de algas como, por exemplo, menor turbidez, advinda de condições ideais para uma melhor sedimentação de partículas do solo, o que favorece a fotossíntese algal.

A eutrofização de ambientes lênticos é um processo natural causada pelo aumento gradual da concentração de nutrientes. No entanto, as atividades antrópicas impulsionam este processo (MEDEIROS et al., 2013), tendo como consequências diretas: redução do oxigênio dissolvido no meio aquático, aumento do teor de fósforo no sedimento, aumento da biomassa de fitoplâncton, zooplâncton e macrófitas, mudanças nas cadeias alimentares, proliferação de bactérias patogênicas, aumento da cor e turbidez da água, liberação de odores indesejáveis e elevação dos custos de tratamento de água para abastecimento.

Neste sentido, Ruggeri Júnior (2011) afirma que, do ponto de vista ambiental, a eutrofização deve ser vista como um problema sério, pois resulta na degradação química dos ecossistemas, com problemas de ordem estética, recreacional e de navegabilidade. A presença de nitrogênio amoniacal em pH elevado pode provocar a mortandade de peixes,

devido à toxicidade deste elemento, mesmo em concentrações reduzidas, para uma grande maioria de espécies.

Em termos ecológicos, a consequência direta da contaminação dos mananciais por material orgânico é a queda nos níveis de oxigênio dissolvido, causado pela respiração dos microrganismos responsáveis pela oxidação biológica da carga orgânica constituinte. O impacto é estendido a toda a comunidade aquática, e cada redução nos teores de oxigênio dissolvido é seletiva para determinadas espécies (VON SPERLING, 2007). Entretanto, de acordo com Salla et al. (2013), os cursos hídricos possuem a capacidade de restabelecerem o equilíbrio ecológico através de mecanismos naturais, após as alterações oriundas do despejo de efluentes, pelo processo denominado de autodepuração.

A autodepuração corresponde à capacidade natural que um curso hídrico tem de voltar às condições anteriores a algum tipo de influência externa como, por exemplo, o lançamento de efluentes resultantes das atividades humanas. A autodepuração é realizada por microrganismos presentes na água que degradam a matéria orgânica lançada, consumindo o oxigênio dissolvido do meio aquático. Após a total degradação da matéria orgânica, o curso hídrico tende a se recuperar naturalmente, voltando às condições anteriores ao lançamento da carga poluente (TELES; SILVEIRA, 2006).

Por ser a autodepuração um processo desenvolvido ao longo do tempo, os estágios da sucessão ecológica podem ser associados a quatro zonas fisicamente identificáveis: zona de degradação, zona de decomposição ativa, zona de recuperação e zona de águas limpas. De acordo com a Figura 4, a jusante do lançamento de um despejo orgânico tem-se as características de cada zona, sendo localizada a montante do ponto de lançamento da carga poluente a zona de águas limpas, caracterizada pelo equilíbrio ecológico e pela elevada qualidade da água (VON SPERLING, 2007).

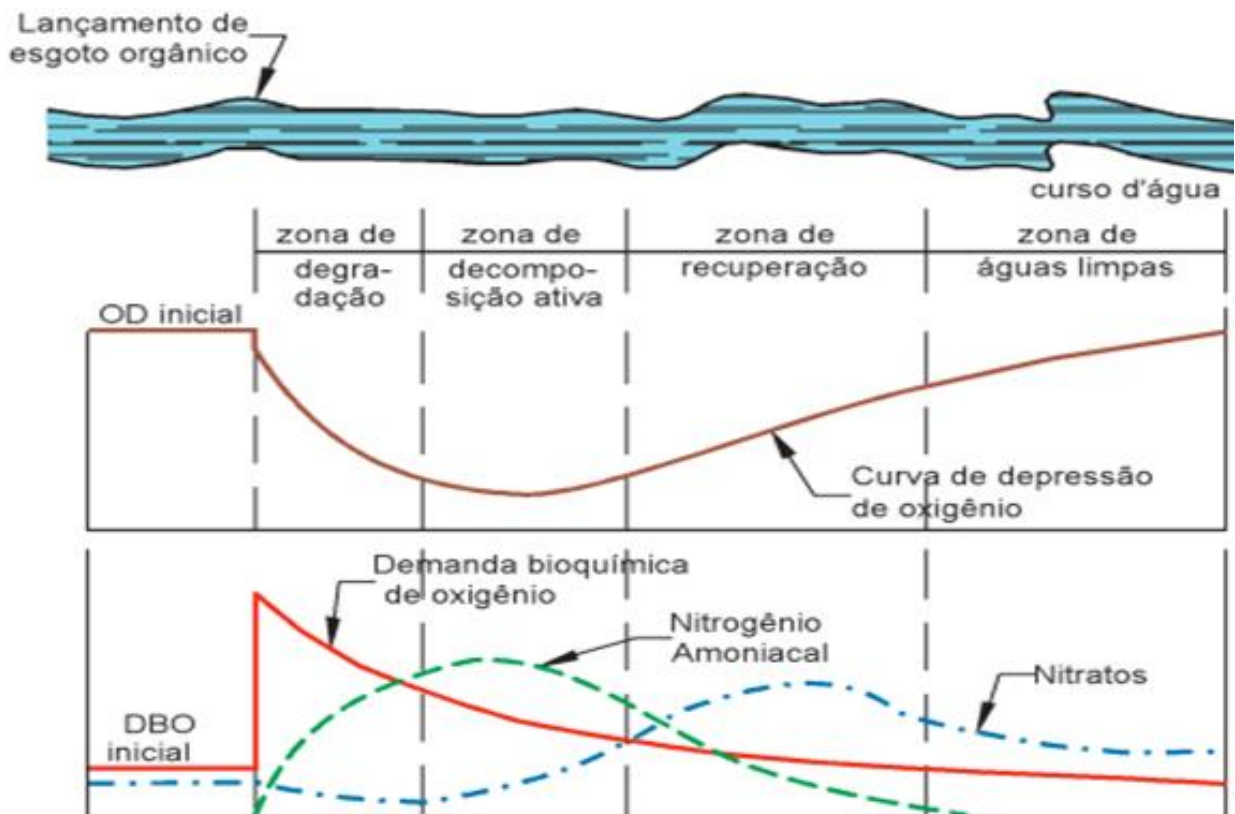


Figura 4 Zonas do processo de autodepuração.

Fonte: Adaptado de Mota (1995).

A zona de degradação tem início logo após o lançamento do efluente no curso hídrico receptor, apresentando elevada quantidade de material orgânico, ainda em estágio complexo. Na zona de decomposição ativa os microrganismos estão mais adaptados à nova condição do meio aquático, passando a oxidar o material orgânico constituinte e, por consequência, consumir o oxigênio dissolvido. Nesta etapa, a qualidade da água atinge o seu estágio mais deteriorado. Após intenso processo de decomposição da matéria orgânica, o curso hídrico tende a se recuperar gradativamente, caracterizando a zona de recuperação. Por fim, na zona de águas limpas as características iniciais voltam a ser atingidas, em relação ao oxigênio dissolvido, concentração de matéria orgânica e diversidade biológica.

3.5 Remoção Biológica de Nutrientes

A remoção de nitrogênio durante o tratamento de efluentes agroindustriais se faz necessária devido ao impacto adverso, principalmente da amônia, sobre o ecossistema (HU et al., 2013). A remoção de nutrientes de águas residuais por processos biológicos é uma alternativa viável e com uso crescente devido a questões de favorecimento econômico quando comparados aos processos físicos e químicos de tratamento (SCHEEREN et al., 2011).

Os resíduos carbonáceos são removidos na primeira etapa do tratamento de efluentes, pelo processo de biodigestão anaeróbia, seguido por sistemas de remoção de nitrogênio (HU et al., 2013). A remoção de nitrogênio pela ação biológica é possível através de uma série de

reatores, onde ocorrem os processos de nitrificação e desnitrificação. Em geral, são utilizados dois tipos de combinações de reatores para a realização de ambos os processos. No primeiro caso, ocorre a nitrificação seguida da desnitrificação, com a adição de uma fonte externa de carbono. No segundo caso, a desnitrificação precede a nitrificação, quando uma elevada quantidade do efluente nitrificado é recirculada para o primeiro reator, tendo como principal vantagem a utilização de matéria orgânica do afluente como fonte de carbono na desnitrificação (DERKS, 2007).

Há um crescente interesse para o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a remoção biológica do nitrogênio presente em efluentes industriais, utilizando baixos níveis de oxigênio dissolvido para o processo de nitrificação parcial, uma vez que, de acordo com HU et al. (2013), para a realização de ambos os processos, nitrificação e desnitrificação, é necessário um alto consumo de energia, resultando em custos relativamente elevados para os sistemas de tratamento.

3.6 Reatores aerados

Reatores biológicos utilizados para o tratamento de esgotos podem ter diversas configurações (VON SPERLING, 2007). A evolução dos sistemas de tratamento de efluentes não disponibiliza tecnologias consideradas completamente eficientes para a remoção de nutrientes. Ainda há necessidade de se aprimorar alternativas de incremento e melhoria dos resultados, levando em consideração a viabilidade econômica do processo (SARAIVA; KOETZ, 2002).

De acordo com Von Sperling (1996), a aeração é uma operação unitária importante para os processos aeróbios de tratamento de efluentes. Desde que o meio esteja deficiente de oxigênio, há uma tendência natural deste gás passar da fase gasosa para a fase líquida, em que existe um déficit. O oxigênio é um gás que apresenta baixa solubilidade em um líquido, o que remete à necessidade de aceleração do processo natural de oxigenação, para que a concentração de oxigênio do meio esteja de acordo com a taxa de seu consumo pelas bactérias responsáveis pela oxidação aeróbia da matéria orgânica. Dentre os processos de tratamento de efluentes a utilizarem a aeração artificial encontram-se as lagoas aeradas, lodos ativados e reatores aerados.

Há duas formas principais de se produzir a aeração artificial (VON SPERLING, 1996):

- a) aeração por ar difuso, em que ar ou oxigênio é introduzido no líquido;
- b) aeração superficial ou mecânica, em que se realiza uma grande turbulência, expondo o líquido, na forma de gotículas, ao ar, resultando na entrada de ar atmosférico no meio líquido.

Em várias estações de tratamento de efluentes, segundo o processo de lodos ativados, a taxa de transferência de oxigênio pode ser variada, de forma a se adequar às variações das

taxas de consumo deste gás. A variação pode ser manual ou automatizada por meio de temporizadores ou sensores de oxigênio dissolvido no reator. O sistema de aeração por ar difuso é composto por difusores submersos no líquido, tubulações distribuidoras de ar, tubulações de transporte de ar e outras unidades por onde o ar passa. O ar é introduzido próximo ao fundo do tanque, e o oxigênio é transferido ao meio líquido à medida que a bolha se eleva à superfície (VON SPERLING, 1997).

3.7 Nitrificação

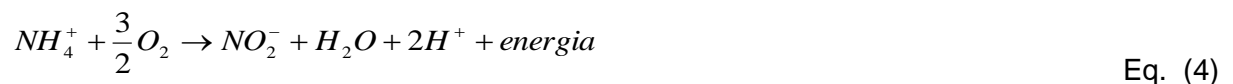
De acordo com Derks (2007), o nitrogênio se altera de várias formas e estados de oxidação durante o seu ciclo na biosfera. Em efluentes (domésticos ou agroindustriais), as formas mais comuns de nitrogênio são: nitrogênio orgânico, amoniacal e, em menor quantidade, nitrato e nitrito.

A nitrificação é um processo biológico no qual ocorre a conversão de amônia em nitrito e posteriormente a nitrato (LIU, 2007; RAHMAN et al., 2011), exigindo o suprimento de oxigênio dissolvido suficiente para manter as condições adequadas ao desenvolvimento de bactérias nitrificantes (DERKS, 2007; ZENATTI et al., 2009).

Desta forma, a nitrificação ocorre em duas etapas sequenciais: nitrificação, com oxidação da amônia a nitrito pela ação de bactérias oxidadoras de amônia (BOA) e nitratação, com a oxidação do nitrito a nitrato, pela ação de bactérias oxidadoras de nitrito (BON) (COURTENS et al., 2014; VAN KESSEL et al., 2015). Estes dois grupos de microrganismos são filogeneticamente distintos, não podendo realizar a oxidação de ambas as formas nitrogenadas (DAIMS et al., 2015).

De acordo com Zheng et al. (2013), as tecnologias que possibilitam a realização da nitrificação parcial ou nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) têm recebido especial destaque nas pesquisas atuais, uma vez que oferecem vantagens em relação ao processo convencional de remoção biológica do nitrogênio, tais como: redução do consumo de oxigênio dissolvido (nitrificação) e fonte externa de carbono (desnitrificação).

As etapas do processo de nitrificação podem ser descritas sequencialmente pelas Equações estequiométricas 4 e 5:



A reação global do processo é a soma das duas equações:



De acordo com Von Sperling (1997), a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes pode ser expressa em termos da relação de Monod, da seguinte forma:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \left[\frac{NH_4^+}{K_N + NH_4^+} \right] \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que,

μ - taxa de crescimento específica das bactérias nitrificantes (d^{-1});

μ_{\max} - taxa de crescimento específica máxima (d^{-1});

NH_4^+ - concentração de amônia, expressa em termos de nitrogênio ($mg L^{-1}$);

K_N - concentração de saturação ($mg L^{-1}$).

Usualmente os valores aplicados para a taxa de crescimento específica máxima, a 20 °C, estão entre 0,3 e 0,7 d^{-1} , e os valores para a concentração de amônia, expressa em termos de nitrogênio, estão entre 0,5 e 1,0 $mgNH_4^+ L^{-1}$.

3.7.1. Principais fatores ambientais que interferem na nitrificação

De acordo com Von Sperling (1997), diferentes fatores ambientais influenciam diretamente na taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes:

a) temperatura: para cada acréscimo de aproximadamente 7 °C, a taxa de crescimento dos organismos nitrificantes dobra e, inversamente, cada queda de 7 °C implica na redução da taxa de crescimento à metade. Wef et al. (2005) afirmam que o processo de nitrificação pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, com valores ótimos entre 35 e 42 °C.

Fontenot et al. (2007) testaram diferentes temperaturas (22, 28, 37 e 45 °C) em um Reator Batelada Sequencial (RBS) aplicado ao tratamento do efluente proveniente da atividade de aquicultura de camarão, objetivando a remoção de nitrogênio e carbono. Os resultados obtidos demonstram que na faixa de 22 a 37 °C ocorre desempenho satisfatório na remoção das espécies nitrogenadas avaliadas, sendo estas superiores a 89%.

De acordo com Downing (1978), a temperatura influencia diretamente na taxa de crescimento máxima dos microrganismos nitrificantes, o que pode ser descrito por:

$$\mu_{\max(T)} = \mu_{\max(20^\circ C)} \cdot \theta^{(T-20)} \quad \text{Eq. (8)}$$

Em que,

$\mu_{\max(T)}$ - taxa de crescimento máxima a uma temperatura T (d^{-1});

θ - coeficiente de temperatura;

T - temperatura (°C).

O coeficiente de temperatura θ é descrito numa faixa de 1,08 a 1,13, com aplicação usual de 1,10 (VON SPERLING, 2002).

b) pH: a taxa de nitrificação apresenta faixa ótima de pH entre 7,2 a 8,0. Em pH inferior a 6,0 a taxa de nitrificação diminui consideravelmente. Neste sentido, Jeschke et al. (2013) afirmam que o acúmulo de amônia observado em ambientes naturais ou sistemas de tratamento se deve à inibição do processo causada por valores ácidos de pH no meio de reação.

Downing (1978) afirma que em pH inferior a 7,2 a taxa de crescimento máxima das bactérias nitrificantes decresce com o pH, de acordo com a Equação 9, a qual tem faixa de validade entre pH 6,0 e 7,2.

$$\mu_{m\acute{a}x(pH)} = \mu_{m\acute{a}x} [1 - 0,83(7,2 - pH)] \quad \text{Eq. (9)}$$

Em que,

$\mu_{m\acute{a}x(pH)}$ - taxa de crescimento máxima das bactérias nitrificantes para um dado pH (d^{-1});

$\mu_{m\acute{a}x}$ - taxa de crescimento máxima das bactérias nitrificantes em pH de 7,2 (d^{-1}).

Relacionada ao pH tem-se a alcalinidade, a qual representa a capacidade tampão do meio de reação. Muitas vezes o monitoramento da alcalinidade se torna mais importante que o monitoramento do pH, uma vez que pequenas quedas de pH podem representar elevado consumo de alcalinidade.

c) oxigênio dissolvido: a concentração crítica, abaixo da qual a nitrificação não se processa, encontra-se em torno de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, valores mais elevados devem ser mantidos no tanque de aeração, para que em todas as regiões a concentração de oxigênio dissolvido seja superior à concentração crítica (VON SPERLING, 1997).

Zenatti et al. (2009), ao avaliarem o efeito da aeração, com dois níveis de ar comprimido (3 e 6 L min^{-1}), na eficiência do processo de nitrificação da água residuária do abate de tilápia em um reator operando em batelada sequencial com biofilme, observaram que a maior vazão de ar comprimido aplicado ao processo, com um tempo de reação de 12 h, resulta em maior remoção de nitrogênio amoniacal do efluente líquido tratado biologicamente.

d) substâncias tóxicas ou inibidoras: podem inibir o crescimento das bactérias nitrificantes. Diante disso, muitas vezes é necessário um pré-tratamento para a eliminação de substâncias indesejáveis ao tratamento biológico, viabilizando o processo (VON SPERLING, 1997).

3.8 Desnitrificação

O oxigênio é o aceptor de elétrons no processo de nitrificação, realizado por mecanismos aeróbios (FLECK et al., 2015). Entretanto, na ausência de oxigênio passam a predominar organismos que têm a capacidade de utilizar outros ânions inorgânicos como aceptores de elétrons, como os nitratos, sulfatos e carbonatos. Será utilizado primeiramente aquele que estiver disponível no meio e cuja reação libere a maior quantidade de energia. Para o tratamento de efluentes, ambos os requisitos podem ser satisfeitos pelos nitratos, oriundos do processo de nitrificação (VON SPERLING, 1997).

A desnitrificação ocorre em condições restritas de oxigênio molecular, onde as bactérias desnitrificantes utilizam o nitrato e outras formas de nitrogênio como receptores de elétrons no processo respiratório. Entre os fatores que afetam esse processo, podem ser citados: a concentração de oxigênio dissolvido, a temperatura, o pH e a qualidade e quantidade das fontes de carbono (TONETTI et al., 2013).

Diante disso, na ausência de oxigênio, os nitratos são utilizados por microrganismos heterotróficos como aceptores de elétrons na respiração, sendo reduzidos a nitrogênio gasoso (N₂). A desnitrificação resulta em efetiva remoção de nitrogênio da massa líquida, uma vez que o nitrogênio gasoso é liberado para a atmosfera (VON SPERLING, 2007). Como já existe uma elevada quantidade deste gás na atmosfera, sua liberação pelo processo de desnitrificação não representa um problema ambiental (HOSSAKA et al., 2012).

Para que o processo de desnitrificação ocorra é necessária uma fonte de carbono orgânico que atuará como doador de elétrons, a qual pode ser adicionada ao efluente ou estar naturalmente disponível. Para o carbono orgânico do esgoto doméstico, a reação de desnitrificação é dada por:



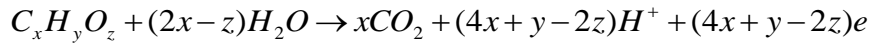
Em que:

C₅H₇NO₂ - composição típica da célula bacteriana. Incluindo assimilação, o consumo é de aproximadamente 3 mg C₅H₇NO₂ / mg NO₃⁻ - N, ou 4,5 mg DBO₅ / mg NO₃⁻ - N.

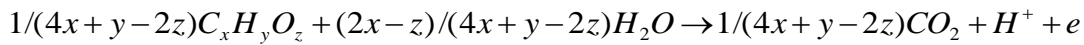
De maneira mais detalhada, Bueno (2011) afirma que a desnitrificação corresponde à redução de nitrato para nitrogênio molecular, tendo material orgânico como agente redutor. Desta forma, ao considerar a fórmula geral estrutural C_xH_yO_z para o material orgânico utilizado como redutor no processo desnitrificante, as reações de redução e oxidação podem ser descritas da seguinte forma:

Oxidação:

Eq. (11)

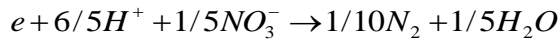


Ou:

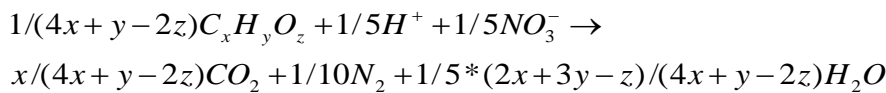


Redução no caso de nitrato:

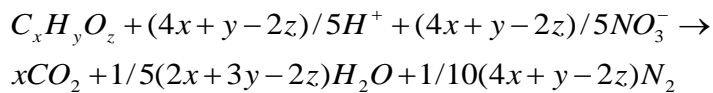
Eq. (12)



Redox:

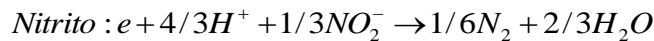


Ou:

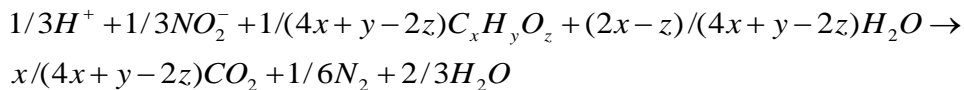


Redução no caso de nitrito:

Eq. (13)



Redox:



De acordo com Bueno (2011), é mais vantajoso usar a nitrificação ao invés da nitratação para a remoção do nitrogênio presente em efluentes líquidos, uma vez que o consumo de oxigênio dissolvido é 25% inferior. No processo de desnitrificação, a demanda de fonte externa de carbono para a redução de nitrito é 60% da demanda para o processo de redução de nitrato.

Quando uma fonte externa de carbono é adicionada, esta deve ter baixo custo, não ser tóxica, não causar danos ao ambiente e estimular a completa redução do nitrato sem a necessidade de adaptação da microbiota. O composto suplementar deve ainda ser facilmente disponível durante todo o ano e ter uma cinética adequada ao processo (TONETTI et al., 2013).

Kummer et al. (2011) avaliaram o processo de desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia, utilizando como fonte externa de carbono a água residuária proveniente do processamento da mandioca em fecularia. Foram avaliados cinco níveis de relação DQO:N (0,1; 1,0; 3,2; 5,4 e 6,3). Os resultados obtidos mostraram que a relação DQO:N teve influência

significativa sobre o processo de remoção de nitrato e nitrito, com faixa ótima de operação entre 3,2 e 5,4, cujas eficiências de remoção de nitrogênio foram de 100%.

3.8.1. Principais fatores ambientais que interferem na desnitrificação

De acordo com Von Sperling (1997), comparadas com as bactérias nitrificantes, as bactérias desnitrificantes são menos sensíveis às condições ambientais. Entretanto, alguns fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo:

- a) oxigênio dissolvido: a ausência de oxigênio dissolvido é um pré-requisito para a ocorrência da desnitrificação. A necessidade é que haja condições anóxicas no floco. Desta maneira, pode ser que haja reduzidos teores de oxigênio dissolvido no meio líquido, e mesmo assim ocorra a desnitrificação, pelo fato de as bactérias estarem num microambiente anóxico no floco. Essa condição foi constatada no estudo realizado por Kummer et al. (2011), que ao avaliarem diferentes condições de agitação (20, 32, 60, 88 e 100 rpm) sobre o processo de desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia não observaram efeito significativo sobre a remoção das formas oxidadas de nitrogênio: nitrito e nitrato;
- b) Temperatura: o efeito da temperatura manifesta-se na taxa de crescimento das bactérias desnitrificantes. A reação de desnitrificação ocorre em uma faixa de 0 a 50 °C, com valores ótimos entre 35 e 50 °C. Henze et al. (2001) afirmam que em temperaturas inferiores a 5 °C a taxa de desnitrificação é reduzida, a qual aumenta com o aumento gradativo da temperatura, até aproximadamente 35 °C. Entretanto, temperaturas entre 20 e 30 °C são amplamente empregadas em estações de tratamento de efluentes líquidos;
- c) pH: deve situar-se próximo à neutralidade, evitando-se valores inferiores a 6,0 e superiores a 8,0. Entretanto, de acordo com Henze et al. (2001), em valores de pH inferiores a 7,0 ocorre a produção de óxidos de nitrogênio, tóxicos ao processo;
- d) Substâncias tóxicas ou inibidoras: a desnitrificação ocorre após o processo de nitrificação. Como as bactérias nitrificantes são mais sensíveis a substâncias tóxicas do que as bactérias heterotróficas responsáveis pela desnitrificação, caso haja a presença destas substâncias no meio de reação, é bem provável que a desnitrificação seja reduzida pela simples razão da nitrificação ter sido inibida.

3.9 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

O número de ensaios experimentais necessários para a realização de uma pesquisa científica depende principalmente do número de fatores a serem estudados. A escolha do planejamento adequado é função direta do número de fatores envolvidos no estudo, da disponibilidade de matéria-prima, da viabilidade do número de ensaios a serem realizados e

do custo envolvido no processo. Entretanto, existe um número mínimo de ensaios que devem ser realizados conforme o número de fatores que se deseja estudar, para que a análise estatística e a interpretação dos resultados não fiquem comprometidas (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Na maioria dos estudos por superfície de resposta, a relação entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes é desconhecida. Entende-se por variável independente os fatores avaliados no estudo, relacionados ao processo e que influenciam diretamente na variável analisada ou variável resposta (variáveis dependentes). A qualidade de estimativa dos parâmetros depende basicamente do método de estimação utilizado (mínimos quadrados ou máxima verossimilhança) e da correta coleta dos dados experimentais (MENDONÇA, 2012).

De acordo com Mateus et al. (2001), tem-se desenvolvido várias técnicas que permitem a redução do número de pontos experimentais em pesquisas científicas, nas quais a técnica que utiliza os delineamentos compostos merece especial destaque. Conforme Yi et al. (2010), o DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) foi descrito por Box e Wilson no ano de 1951, sendo atualmente o método mais empregado para a montagem de modelos de segunda-ordem. O número total de ensaios necessários para o DCCR é $2^k + 2k + n$, sendo que 2^k corresponde aos ensaios fatoriais, $2k$ aos pontos axiais e n as réplicas do ponto central, com k sendo o número de variáveis independentes (fatores) avaliados no estudo. Neste sentido, Shen et al. (2012) afirmam que os pontos centrais são repetidos para calcular o erro puro da experiência e possibilitam verificar a qualidade da repetibilidade do processo.

Quando o objetivo do estudo não for a otimização do processo, ou seja, objetiva-se apenas avaliar o efeito dos fatores sobre as variáveis dependentes, o número de ensaios da matriz de tratamentos é reduzido consideravelmente, sendo esta composta por $2^k + n$ ensaios, com k sendo o número de fatores e n as réplicas do ponto central (no mínimo 3). Neste caso, ao invés de ter-se um DCCR, tem-se um DCC (Delineamento Composto Central), o que pode ser visualizado nas Figuras 5a (DCC) e 5b (DCCR), considerando 2 fatores e 2 níveis (-1 e 1). Entende-se por níveis as condições controladas dos fatores avaliados no estudo, as quais normalmente são utilizadas em valores codificados (normalizados), com o objetivo de evitar a influência da diferença de ordem de grandezas entre os fatores avaliados sobre as conclusões do estudo realizado.

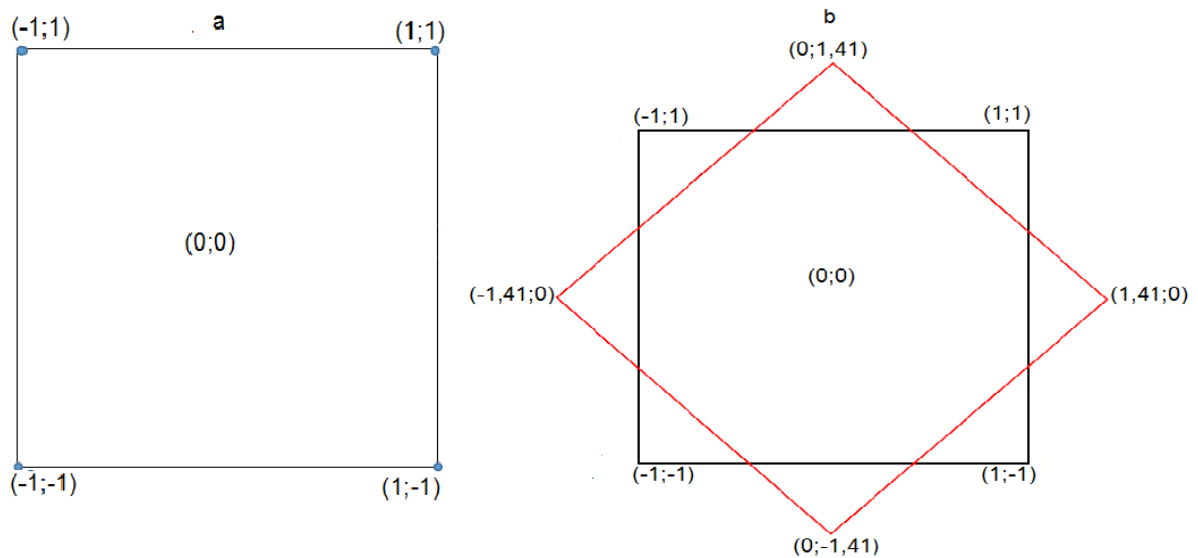


Figura 5 Representação de um DCC (5a) e de um DCCR (5b).

O número mínimo de ensaios a serem realizados em um estudo depende do número de fatores avaliados, praticamente inviabilizando a utilização de esquemas fatoriais completos para 6 ou mais fatores com 2 níveis, onde tem-se a necessidade de realizar no mínimo 79 ensaios (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Um atenuante para este problema pode ser obtido selecionando-se (Screening Designs) os fatores que realmente levam a respostas experimentais ótimas, por intermédio de delineamentos prévios executados com base em frações de fatoriais (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Com base na técnica do Screening Designs é possível selecionar, dentre todos os fatores analisados, os que influenciam de forma significativa o estudo. Com essas informações é possível realizar um novo DCCR somente com as variáveis independentes selecionadas na etapa anterior, reduzindo consideravelmente o número de ensaios em um experimento científico.

3.10 Otimização simultânea dos parâmetros de um processo (função de desejabilidade)

A ideia básica da função de desejabilidade, citada por Zhang, Jiang e Guo (2009), é transformar um problema de várias respostas em uma única resposta, utilizando transformações matemáticas (CARNEIRO et al., 2005; DERRINGER; SUICH, 1980). A primeira etapa desta transformação consiste em tornar cada resposta em funções normalizadas que possuem valores de imagem entre 0 (resposta mínima) e 1 (resposta máxima). As funções de normalização ou conveniência são dadas como:

$$dm = \left[\frac{y_m - y_{\min m}}{y_{\max m} - y_{\min m}} \right]^r \quad \text{Eq. (14)}$$

Se $y_m(X) \leq y_{\min m}$

Se $y_{\min m} < y_m(X) < y_{\max m}$

Se $y_m(X) \geq y_{\max m}$

Para a busca unilateral e para a busca bilateral:

$$dm = \left[\frac{y_m - y_{\min m}}{T_m - y_{\min m}} \right]^s \quad \text{Eq. (15)}$$

$$dm = \left[\frac{y_m - y_{\max m}}{T_m - y_{\max m}} \right]^t \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde:

$y_{\min m}$ - valor mínimo para a resposta y_m ;

$y_{\max m}$ - valor máximo para a resposta y_m ;

T_m - valor alvo para a resposta y_m , s e t : parâmetros de subjetividade;

m - respostas (1,...,p).

Para minimização, na otimização unilateral, os limites superiores e inferiores são invertidos, o que equivale a um complemento ($1 - d_m$) para a função de conveniência. Todas as funções de conveniência individuais são combinadas numa função global, que é definida como a média geométrica das funções individuais:

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_p)^{\frac{1}{p}} \quad \text{Eq. (17)}$$

Quanto maior o valor de D , mais conveniente é a resposta do sistema, sendo que o valor máximo de D corresponde à solução otimizada.

4. REFERÊNCIAS

AFAZELI, H.; JAFARI, A.; RAFIEE, S.; NOSRATI, M.; ALMASI, F. Investigation Yield and Energy Balances for Biogas Production from Cow and Poultry Manure. **International Journal of Renewable Energy Research**, Kabat, v. 4, n. 2, p. 312-320, 2014.

AGOSTINHO, L. C. L.; NASCIMENTO, L.; CAVALCANTI, B. F. Processo de mitigação de eutrofização do Açude Velho pela eletrólise. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 16, n. 2, p. 98-107, 2012.

ALFA, I. M.; DAHUNSI, S. O.; IORHEMEN, O. T.; OKAFOR, C. C.; AJAYI, S. A. Comparative evaluation of biogas production from Poultry droppings, Cow dung and Lemon grass. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 155, n. 1, p. 270-277, 2014.

ALONSO-VICARIO, A.; OCHO-GÓMEZ, J. R.; GIL-RÍO, S.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; TORECILLA-SORIA, J.; DOMINGUÉZ, A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 100-107, 2010.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDÈVOL, V.; MATA-ALVAREZ, J. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 110, n. 1, p. 63-70, 2012.

AVACI, A. B.; SOUZA, S. N. M.; WERNCKE, I.; CHAVES, L. I. Financial economic scenario for the microgeneration of electric energy from swine culture-originated biogas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 25, n. 1, p. 272-276, 2013.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHO, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 8, n. 2, p. 267-283, 2017.

AYMERICH, E.; ESTEBAN-GUTIÉRREZ, M.; SANCHO, L. Analysis of the stability of high-solids anaerobic digestion of agro-industrial waste and sewage sludge. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 144, p. 107-114, 2013.

BONTURI, G. L.; VAN DIJK, M. Instalação de biodigestores em pequenas propriedades rurais: análise de vantagens socioambientais. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 88-95, 2012.

BOROWSKI, S.; WEATHERLEY, L. Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 142, n. 1, p. 345-352, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de resíduos de saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável**. São Paulo: MMA, 2010.

BRITO, F. L. S. **Biodigestão anaeróbia em duplo estágio do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de biogás**. 2011. 184 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2011.

BUDZIANOWSKI, W. M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 1148-1171, 2016.

BUENO, R. F. **Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CAGNON J. R.; CEREDA, M. P.; PANTAROTTO, S. Glicosídeos cianogênicos da cassava: biossíntese, distribuição, destoxificação e métodos de dosagem. In: CEREDA, M.P. (Coord.). **Tuberosas amiláceas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. p. 83-99.

CARNEIRO, R. L.; SILVA, R. S. S. F.; BORSATO, D.; BONA, E. Métodos de gradiente para otimização simultânea: estudo de casos de sistemas alimentares. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 26, n. 3, p. 353-362, 2005.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ORMAECHEA, P.; MARAÑÓN, E. Methane production from cattle manure supplemented with crude glycerin from the biodiesel industry in CSTR and IBR. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 127, n. 1, p. 312-317, 2013.

CHEN, S.; ZHANG, J.; WANG, X. Effects of alkalinity sources on the stability of anaerobic digestion from food waste. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 11, p. 1033-1040, 2015.

- CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource technology**, Oxford, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.
- CHERIF, S.; ALOUI, F.; CARRIÈRE, F.; SAYADI, S. Lipase pre-hydrolysis enhance anaerobic biodigestion of soap stock from an oil refining industry. **Journal of Oleo Science**, v. 63, n. 2, p. 109-114, 2014.
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2a. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997. 380 p.
- COLIN, X.; FARINET, J. L.; ROJAS, O.; ALAZARD, D. Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 8, p. 1602-1607, 2007.
- COLUSSI, I.; CORTESI, A.; GALLO, V.; FERNANDEZ, A. S. R.; VITANZA, R. Methane production from solid potatoes by a procedure simulating a bench-scale sequencing batch reactor anaerobic process. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 28, n. 1, 135-141, 2014.
- COSTA, L. V. C. **Produção de biogás utilizando cama de frango diluída em água e em biofertilizante de dejetos suínos**. 2012. 90 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2012.
- CÔTÉ, C.; MASSÉ, D. I.; QUESSY, S. Reduction of indicator and pathogenic microorganisms by psychrophilic anaerobic digestion in swine slurries. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 4, p. 686-691, 2006.
- COURTENS, E. N. P.; BOON, N.; DE SCHRYVER, P.; VLAEMINCK, S. E. Increased salinity improves the thermotolerance of mesophilic nitrification. **Environmental Biotechnology**, v. 98, p. 4691-4699, 2014.
- DAIMS, H.; LEBEDEVA, E. V.; PJEVAC, P.; HAN, P.; HERBOLD, C.; ALBERTSEN, M.; JEHLICH, N.; PALATINSZKY, M.; VIERHEILIG, J.; BULAEV, A.; KIRKEGAARD, R. H.; VON BERGEN, M.; RATTEI, T.; BENDINGER, B.; NIELSEN, P. H. WAGNER, M. Complete nitrification by Nitrospira bacteria. **Nature**, v. 528, p. 504-509, 2015.
- DERKS, Y. M. **Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação**. 2007. 103 f. Dissertação (Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- DIALLO, Y.; GUEYE, M. T.; SAKHO, M.; DARBOUX, P. G.; KANE, A.; BARTHELEMY, J. P.; LOGNAY, G. Nutritional importance of cassava and perspectives as a staple food in Senegal. A review. **Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement**, Gembloux, v. 17, n. 4, p. 634-643, 2013.
- DOWNING, A. L. **Selected subjects in waste treatment**. 3a. ed. DELFT, IHE. 1978.
- EBNER, J. H.; LABATUT, R. A.; LODGE, J. S.; WILLIAMSON, A. A.; TRABOLD, T. A. Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. **Waste Management**, v. 52, p. 286-294, 2016.
- FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ, M.; ROMERO, L. I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 14, p. 6075-6080, 2008.

- FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Remoção biológica de nitrogênio em efluentes líquidos: uma revisão. **Revista Eixo**, Brasília, v. 4, n. 2, p. 77-88, 2015.
- FONTENOT, Q.; BONVILLAIN, C.; KILGEN, M.; BOOPATHY, R. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, p. 1700-1703, 2007.
- GARFÍ, M.; MARTÍ-HERRERO, J.; GARWOOD, A.; FERRER, I. Household anaerobic digesters for biogas production in Latin America: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 60, p. 599-614, 2016.
- GILROYED, B. H.; REUTER, T.; CHU, A.; HAO, X.; XU, W.; McALLISTER, T. A. Anaerobic digestion of specified risk materials with cattle manure for biogas production. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 15, p. 5780-5785, 2010.
- GREENE, S.; TAYLOR, D.; McELARNEY, Y. R.; FOY, R. H.; JORDAN, P. An evaluation of catchment-scale phosphorus mitigation using load apportionment modelling. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 221-2221, 2011.
- HENRIQUE, I. N.; SOUSA, J. T.; CEBALLOS, O.; BRASIL, D. P. Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 2, p. 197-204, 2010.
- HENZE, M.; HARREMÖES, P.; ARVIN, E.; La COUR, J. **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. 3a. ed. Springer, Berlin, Germany, 2001.
- HOLM-NIELSEN, J. B.; SEADI, T. A.; OLESKOWICZ, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 100, n. 1, p. 5478-5484, 2009.
- HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P.; LOPES, D. D. Evaluation of nitrite accumulation in biological treatment systems, aiming at shortcut denitrification. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 3, p. 261-267, 2012.
- HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Feasibility study of biogas production and utilization as a source of renewable energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 454-462, 2013.
- HU, Z.; LOTTI, T.; KREUK, M.; KLEERBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M.; KRUIT, J.; JETTEN, M. S. M.; KARTAL, B. Nitrogen removal by a nitrification-anammox bioreactor at low temperature. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 8, p. 2807-2812, 2013.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores IBGE – Estatística da Produção Agrícola**. São Paulo, 2017.
- INTANOO, P.; RANGSANVIGIT, P.; MALAKUL, P.; CHAVADEJ, S. Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 173, p. 256-265, 2014.
- IOVANE, P.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; MOLINO, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. **Fuel**, London, v. 135, n. 1, p. 352-358, 2014.
- JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 1, p. 1-11, 2004.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; ZHANG, X. Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 63, n. 1, p. 28-34, 1991.

JESCHKE, C.; FALAGÁN, C.; KNÖLLER, K.; SCHULTZE, M.; KOSCHORRECK, M. No Nitrification in Lakes Below pH 3. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 24, p. 14018-14023, 2013.

KORZENIEWSKA, E.; ZIELINSKI, M.; FILIPKOWSKA, Z.; DEBOWSKI, M.; KWIATKOWSKI, R. Methanogenic archaeon as biogas producer in psychrophilic conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 76, n. 1, p. 190-195, 2014.

KPATA-KONAN, N. E.; TEÓPHILE, G.; FÉLIX, K. K.; YVES, B. K.; MARTIN, K. K.; FRANCIS, K. Y.; KABLAN, T. Improving anaerobic biodigestion of manioc wastewater with human urine as co-substrate. **International Journal of Innovation and Applied Studies**, Kabat, v. 2, n. 3, p. 335-343, 2013.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

KULLAVANIJAYA, P.; THONGDUANG, P. Enhanced Biogas Production in Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater Through Supplementation of Biodiesel Waste as Co-Substrate. **International Journal of Renewable Energy Research**, Kabat, v. 2, n. 3, p. 510-515, 2012.

KUMMER, A. C. B.; ANDRADE, L.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; HASAN, S. D. M.; MACHADO, F. Tratamento de efluente de abatedouro de tilápia com adição de manipueira na fase anóxica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 150-157, 2011.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PIANA, P. A.; TORRES, D. G. B.; VILAS BOAS, M. A.; TAVARES, M. H. F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 33, n. 4, p. 612-624, 2013.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 34, p. 491-500, 2014.

LATIF, M. A.; MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, Oxford, v. 113, p. 42-49, 2017.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 280-284, 2004.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S.; SILVA, S. A. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 2, p. 190-196, 2009.

LEKE, L.; OGBANJE, A. A.; TERFA, D. H.; IKYAAGBA, T. Production of biogas from maize cobs. **International Journal of Energy and Environment**, v. 4, n. 1, p. 153-160, 2013.

LI, Y.; ZHANG, R.; HE, Y.; ZHANG, C.; LIU, X.; CHEN, C.; LIU, G. Anaerobic co-digestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR). **Bioresource Technology**, Oxford, v. 156, p. 342-347, 2014.

LIU, D.; ZHANG, L.; CHEN, S.; BUISMAN, C.; HEIJNE, A. Bioelectrochemical enhancement of methane production in low temperature anaerobic digestion at 10 °C. **Water Research**, Oxford, v. 99, p. 281-287, 2016.

LIU, S. X. **Food and Agricultural Wastewater utilization and Treatment**. 1a. ed. USA: Blackwell Publishing, 2007. 277 p.

MA, L.; GUO, J.; VELTHOF, G. L.; LI, Y.; CHEN, Q.; MA, W.; OENEMA, O.; ZHANG, F. Impacts of urban expansion on nitrogen and phosphorus flows in the foods system of Beijing from 1978 to 2008. **Global Environmental Change**, v. 28, p. 192-204, 2014.

MACHADO, C. R. **Biodigestão anaeróbia de dejetos bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de exposição ao ar**. 2011. 53 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Paulista Júlio Mesquita Filho, Botucatu/SP, 2011.

MARCOS, A.; AL-KASSIR, A.; LÓPEZ, F.; CUADROS, F.; BRITO, P. Environmental treatment of slaughterhouse wastes in a continuously stirred anaerobic reactor: Effect of flow rate variation on biogas production. **Fuel Processing Technology**, v. 103, n. 1, p. 178-182, 2012.

MARCOS, A.; AL-KASSIR, A.; MOHAMAD, A. A.; CUADROS, F.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, F. Combustible gas production (methane) and biodegradation of solid and liquid mixtures of meat industry wastes. **Applied Energy**, v. 87, n. 5, p. 1729-1735, 2010.

MARKOU, G. Improved anaerobic digestion performance and biogas production from poultry litter after lowering its nitrogen contented. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 196, n. 1, p. 726-730, 2015.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de Uso do Delineamento Composto Central. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MEDEIROS, A. M. A.; SOUSA, C. E.; CRISPIM, M. C.; MONTENEGRO, A. K. A. Effects of experimental eutrophication on zooplankton community, **Acta Limnologica Brasiliensia**, Rio Claro, v. 25, n. 2, p. 183-191, 2013.

MÉLO, R. F.; FERREIRA, P. A.; RUIZ, AH. A.; MATOS, A. T. de; OLIVEIRA, L. B. de. Alterações físicas e químicas em três solos tratados com água residuária de mandioca. **Irriga**, Botucatu, v. 10, n. 4, p. 383-392, 2005.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação**. 2012. 138 f. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MIRANDA, A. P.; LUCAS JUNIOR, J.; THOMAZ, M. C.; PEREIRA, G. T.; FUKAYAMA, E. H. Anaerobic biodigestion of pigs feces in the initial, growing and finishing stages fed with diets formulated with corn or sorghum. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 32, n. 1, p. 47-56, 2012.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2a. edição Rio de Janeiro: ABES, 1995. 200 p.

MUÑOZ, R.; MEIER, L.; DIAZ, I.; JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 1, p. 727-759, 2015.

NASIR, I. M.; GHAZI, T. I. M.; OMAR, R. Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: a review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 2, p. 321-329, 2012.

NGES, I. A.; WANG, B.; CUI, Z.; LIU, J. Digestate liquor recycle in minimal nutrients-supplemented anaerobic digestion of wheat straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 94, p. 106-114, 2015.

NIE, H.; JIANG, H.; CHONG, D.; WU, Q.; XU, C.; ZHOU, H. Comparasion of water scrubbing and propylene carbonate absorpction for biogas upgrading process. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 6, p. 3239-3245, 2013.

PAULO, P. L.; COLMAN-NOVAES, T. A.; OBREGÃO, L. D. S.; BONCZ, M. Á. Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater Pre-treated by Fungi. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 169, n. 8, p. 2457-2466, 2013.

PEREIRA, L. C.; ITAVO, L. C.V.; MATEUS, R. G.; LEAL, E. S.; ABREU, U. G. P.; NOGUERA, E.; BARBOSA-FERREIRA, M.; CARVALHO, C. M. E. Aerial parts of cassava as partial replacement for feed concentrates in the diet of lambs raised in semi-confinement. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 38, n. 2, p. 943-956, 2017.

PERSSON, M.; JÖNSSON, O.; WELLINGER, A. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**. IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas, 2006.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

POESCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. Prospects for expanded utilization of biogas in Germany. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 14, n. 7, p. 1782-1797, 2010.

RAHMAN, M. S.; ENCARNACION, G.; CAMPER, A. K. Nitrification and potential control mechanisms in simulated premises plumbing. **Water Research**, Oxford, v. 45, n. 17, p. 5511-5522, 2011.

RAO, M. S.; SINGH, S. P. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield–organic loading relationships for process optimisation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 95, n. 2, p. 173-185, 2004.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 16, n. 1, p. 861-887, 2012.

RECEBLI, Z.; SELIMLI, S.; OZKAYMAK, M.; GONC, O. Biogas production from animal manure. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 722-729, 2015.

- RIBAS, M. M. F.; BARANA, A. C. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (Manipueira) treatment. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 2, p. 223-229, 2003.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal water pollution control federation**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.
- RITTER, C. M.; SANTOS, F. R.; CURTI, S. Potencial de produção de biogás com dejetos da suinocultura: sustentabilidade e alternativa energética em Santa Catarina. **Tópos**, Presidente Prudente, v. 7, n. 1, p. 32-40, 2013.
- RIVADENEYRA-DOMÍNGUEZ, E.; RODRÍGUEZ-LANDA, J. F. Motor impairments induced by microinjection of linamarin in the dorsal hippocampus of Wistar rats. **Neurología (English Edition)**, v. 31, n. 8, p. 516-522, 2016.
- RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2a. ed. São Paulo: Cárita, 2009.
- RUGGERI JÚNIOR, H. C. **Pós-Tratamento de efluente de lagoa facultativa visando à remoção de nitrogênio amoniacal**. 2011. 336 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- SALLA, M. R.; PEREIRA, C. E.; ALAMY FILHO, J. E.; PAULA, L. M.; PINHEIRO, A. M. Estudo da autodepuração do Rio Jordão, localizado na bacia hidrográfica do Rio Dourados. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 105-114, 2013.
- SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 33, n. 9, p. 1101-1107, 2009.
- SÁNCHEZ, A. S.; SILVA, Y. L.; KALID, R. A.; COHIM, E.; TORRES, E. A. Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1265-1275, 2017.
- SARAIVA, L. B.; KOETZ, P. R. Avaliação da remoção de nutrientes em efluente de parboilização de arroz. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 8, n. 3, p. 259-264, 2002.
- SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DRESSLER, V. L. O processo anammox como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 12, p. 1289–1297, 2011.
- SCHLLEMER, M. A. **Preparação e caracterização de biofilmes à base de manipueira para a imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco/PR, 2013.
- SEITZINGER, S. P.; MAYORGA, E.; BOUWMAN, A. F.; KROEZE, C.; BEUSEN, A. H. W.; BILLEN, G.; VAN DRECHT, G.; DUMONT, E.; FEKETE, B. M.; GARNIER, J.; HARRISON, J. A. Global river nutrient export: a scenario analysis of past and future trends. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 24, p. 1-16, 2010.
- SGORLON, J. G.; RIZK, M. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Avaliação da DQO e da relação C/N obtidas no tratamento anaeróbio de resíduos fruti-hortícolas. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 4, p. 421-424, 2011.

SHEN, X.; ZHANG, G.; BJERG, B. Investigation of response surface methodology for modelling ventilation rate of a naturally ventilated building. **Building and Environment**, v. 54, p. 174-175, 2012.

SUN, H.; WU, S.; DONG, R. Monitoring Volatile Fatty Acids and Carbonate Alkalinity in Anaerobic Digestion: Titration Methodologies. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 599-610, 2016.

SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobical biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, Oxford v. 104, p. 280-288, 2012.

TELES, R. B.; SILVEIRA, A. Autodepuração de Escoamentos Naturais de Águall Estudo de Caso: de Modelagem Matemática em um Trecho do Ribeirão Preto, Ribeirão Preto- SP. XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. **Anais...** Punta del Este, 2006.

TONETTI, A. L.; CORAUCCI FILHO, M B.; GUIMARÃES, J. R.; FADINI, P. S.; NICOLAU, C. E. Desnitrificação em um sistema simplificado de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 381-392, 2013.

TORRES, D. G. B. **Meios suporte no tratamento anaeróbio da manipueira**. 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel/PR, 2009.

TORRES, M. L.; LLORÉNS, M. C. E. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste management**, v. 28, n. 1, p. 2229-2234, 2008.

TUINIER, M. J.; ANNALAND, M. V. S. Biogas purification using cryogenic packed-bed technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 15, p. 5552-5558, 2012.

UUSITALO, V.; SOUKKA, R.; HORTTANAINEN, M.; NISKANEN, A.; HAVUKAINEN, J. Economics and greenhouse gas balance of biogas use systems in the Finnish transportation sector. **Renewable Energy**, v. 51, p. 132-140, 2013.

VAN KESSEL, M. A. H. J.; SPETH, D. R.; ALBERTSEN, M.; NIELSEN, P. H.; CAMP, H. J. M.; KARTAL, B.; JETTEN, M. S. M.; LÜCKER, S. Complete nitrification by a single microorganism. **Nature**, v. 528, p. 555-559, 2015.

VON SPERLING, M. **Estudos e Modelagem da Qualidade da Água**. 1a. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Minas Gerais: 2007. 588 p.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 2a. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Minas Gerais: 1997. 428 p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 1a. ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Minas Gerais: 1996. 211 p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 2a. ed. Belo Horizonte. DESA-UFMG. p. 428, 2002.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q.; LU, Q. Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 120, n. 1, p. 165-172, 2012.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. American Society of Civil Engineers – ASCE.; Environmental Water Resource Institute – EWRI. (2005). **Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants (Asce Manual and reports on Engineering Practice)**. McGraw-Hill, New York.

WESTERHOLM, M.; HANSSON, M.; SCHÜRER, A. Improved biogas production from whole stillage by co-digestion with cattle manure. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 114, n. 1, p. 314-319, 2012.

XUE, B.; ZIFU, L.; XUEMEI, W.; XI, H.; SHIKUN, C.; XIAOFENG, B.; RUILING, G. Online measurement of alkalinity in anaerobic co-digestion using linear regression method. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 10, n. 1, p. 176-183, 2017.

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2653-2658, 2013.

Yi, S.; SU, Y.; QI, B.; SU, Z.; WAN, Y. Application of response surface methodology and central composite rotatable design in optimizing the preparation conditions of vinyltriethoxysilane modified silicalite/polydimethylsiloxane hybrid pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 71, n. 2, p. 252-262, 2010.

ZENATTI, D. C.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; COSTANZI, R. N.; HASAN, S. D. M. GENTELINI, A. L. Nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em função da aeração e tempo de reação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 6, p. 750-754, 2009.

ZHANG, H.; JIANG, Z.; GUO, C. Simulation-based optimization of dispatching rules for semiconductor wafer fabrication system scheduling by the response surface methodology. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 41, p. 110-121, 2009.

ZHANG, Q.; HE, J.; TIAN, M.; MAO, Z.; TANG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 19, p. 8899-8906, 2011.

ZHENG, M.; LIU, Y.-C.; XU, K.-N.; WANG, C.-W.; HE, H.; ZHU, W.; DONG, Q. Use of low frequency and density ultrasound to stimulate partial nitrification and simultaneous nitrification and denitrification. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 146, p. 537-542, 2013.

ZHONG, W.; CHI, L.; LUO, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; WU, W. Enhanced methane production from Taihu Lake blue algae by anaerobic co-digestion with corn straw in continuous feed digesters. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 134, p. 264-270, 2013.

ZHOU, J.; CAO, X.; YONG, X.; WANG, S.; LIU, X.; CHEN, Y.; ZHENG, T.; OUYANG, P. Effects of various factors on biogas purification and Nano-CaCO₃ synthesis in a membrane reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1702-1706, 2014.

5 ARTIGOS

5.1 ARTIGO 1 - Otimização do tratamento anaeróbico da água residuária proveniente do processamento da mandioca

RESUMO

A principal contribuição desta pesquisa é a otimização das condições operacionais de um reator anaeróbico aplicado ao tratamento de águas residuais provenientes da produção de fécula de mandioca. Utilizou-se um reator anaeróbico de 20 L, operando em batelada, com controle de temperatura. Foram avaliados os efeitos da temperatura e dos sólidos totais voláteis do inóculo (STV_i) sobre a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais voláteis do reator (STV_r), utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Doze ensaios experimentais foram analisados simultaneamente pela aplicação da função de desejabilidade. A remoção mais elevada de DQO (96,82%) ocorreu a 42 °C e 12,0% de STV_i . A maior remoção de STV_r (69,31%) foi registrada a 45 °C e 10,0% de STV_i . As equações representativas do processo foram obtidas a partir do ajuste estatístico dos resultados de remoção de DQO e STV_r a um modelo matemático de segunda ordem, sendo estatisticamente significativos a um intervalo de confiança de 90%. Com base na função de desejabilidade, observa-se que a condição operacional ótima para o reator anaeróbico é de 39,70 °C e 10,75% de STV_i . As eficiências de remoção de DQO e STV_r estimadas nestas condições operacionais foram de 90,45 e 63,12%, respectivamente.

Palavras-chave: biogás, função de desejabilidade, modelagem matemática, reator anaeróbico.

ABSTRACT

The main contribution of this research is to optimize the operating conditions of an anaerobic reactor applied to the treatment of wastewater from cassava starch production. It was used an anaerobic reactor, operating in batch system, with a volume of 20 L and temperature control. The variables temperature and the percentage of total volatile solids from the inoculum (TVS_i) were controlled, and its effects on the removal of chemical oxygen demand (COD) and total volatile solids reactor (TVS_r), were evaluated using a Central Composite Rotational Design (CCRD). In total, 12 trials were carried out and analyzed simultaneously by the technique of desirability function. The higher COD removal (96.82%) occurred at 42 °C and 12.0% of TVS_i , and the highest TVS_r removal (69.31%) occurred at 45 °C and 10.0% of TVS_i . With the variable responses data, equations representative of the process were obtained, which are statistically significant with a 90% confidence interval. Based on the application of the desirability function, it can be concluded that the optimal condition of operation of the anaerobic reactor is 39.7 °C and 10.8% of TVS_i . The estimated removal efficiencies of COD and TVS_r in these operating conditions are 90.45 and 63.12%, respectively.

key-words: biogas, desirability function, mathematical modeling, anaerobic reactor.

5.1.1 Introdução

Como resultado direto do acelerado desenvolvimento industrial, geram-se grandes quantidades de resíduos orgânicos (JIA et al., 2013), excedendo a capacidade natural de reciclagem através da biosfera terrestre. Esta questão sugere a necessidade de desenvolver e aprimorar as técnicas de tratamento de resíduos agroindustriais.

No âmbito da produção de alimentos, as fecularias de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) merecem especial destaque, tendo em vista o elevado potencial poluidor dos resíduos líquidos oriundos do processamento das raízes para a extração da fécula (ZHANG et al., 2011). No entanto, de acordo com Wang et al. (2012), somente nos últimos anos, estudos relacionados ao tratamento das águas residuárias provenientes do processamento da mandioca foram realizados como forma de reduzir o potencial de poluição.

Uma das possibilidades de tratamento é o uso da biodigestão anaeróbia (FERRAZ et al., 2009; KUCZMAN et al., 2014; INTANOO et al., 2014), a qual, de acordo com Miranda et al. (2012), tem como principal vantagem a geração do biogás, com elevado poder energético. A biodigestão anaeróbia consiste em um ecossistema em que diferentes grupos de microrganismos, em condições restritas de oxigênio, trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano (CH₄), gás carbônico (CO₂), água, sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃⁺) e novas células bacterianas (KPATA-KONAN et al., 2013; SCHIRMER et al., 2014).

Para maximizar a produção de biogás e manter a estabilidade da técnica de biodigestão anaeróbia, são necessários o monitoramento e a otimização de fatores que influenciam diretamente no processo (AHLBERG-ELIASSON et al., 2017) como, por exemplo, temperatura, pH, composição do substrato, relação carbono/nitrogênio (C/N) alcalinidade e concentração de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (KUMAR; LIN, 2013; KWIETNIEWSKA; TYS, 2014; DOBRE et al., 2014).

Três faixas de temperatura podem ser utilizadas em biodigestores anaeróbios: psicrófila, mesófila e termófila. Os microrganismos psicrófilos operam em temperaturas próximas a 20 °C, mesofílicos em torno de 35 °C e termofílicos próximos a 55 °C (JAIN et al., 2015). O aumento da temperatura tem um efeito positivo na taxa metabólica dos microrganismos e o processo é mais rápido (KARAGIANNIDIS; PERKOULIDIS, 2009). Outro fator que influencia no processo de fermentação é o pH (MÉNDEZ-ACOSTA et al., 2013), com 6,8-7,2 sendo o intervalo mais favorável para a biodigestão anaeróbia (WARD et al., 2008).

A biodigestão anaeróbia pode ser utilizada para o tratamento das águas residuais provenientes da produção de fécula de mandioca, com o objetivo de controlar vários fatores ambientais de interesse para o processo (KPATA-KONAN et al., 2013; KUNZLER et al., 2013; KUCZMAN et al., 2014). De acordo com Zeng et al. (2010), para processos descontínuos e com base em sólidos voláteis, a razão substrato/inóculo adequada é um fator chave para a biodigestão anaeróbia, aumentando a eficiência do tratamento. Entretanto, existem poucos estudos desenvolvidos para avaliar a influência dessa variável no tratamento de efluentes.

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal contribuição a otimização das condições operacionais de um reator anaeróbio em batelada aplicado ao tratamento da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, quanto a temperatura de operação do sistema e percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (STV_i), com foco

nas remoções de matéria orgânica carbonácea e concentração de sólidos totais voláteis do reator (STV_r).

5.1.2 Material e métodos

5.1.2.1 Módulo experimental

Na Figura 1 é apresentada a ilustração do módulo experimental, constituído por um reator anaeróbio (a), operando em sistema de batelada. O reator anaeróbio encamisado é construído em PVC (Policloreto de Vinila), com volume útil de 20 L. O controle da temperatura foi realizado pela recirculação da água contida no interior de um sistema de aquecimento (b), utilizando-se uma bomba de recirculação d'água (c).

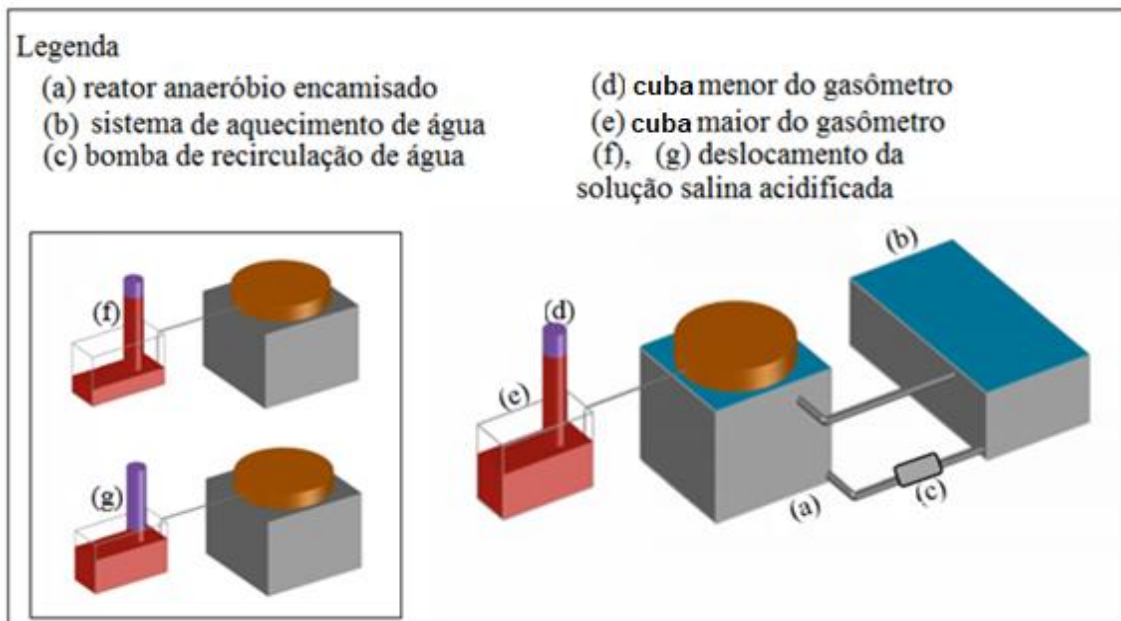


Figura 1 Módulo experimental.

O reator era ligado a um gasômetro localizado externamente ao sistema, onde foi adaptada uma mangueira de silicone que teve como função conduzir o biogás produzido até o gasômetro. As cubas constituintes do gasômetro (d) e (e) foram preenchidas com solução salina acidificada, composta por ácido sulfúrico (H_2SO_4) (30 mL) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (88,2126 g), com a finalidade de evitar a dissolução dos gases oriundos do processo, permitindo-se a quantificação mais precisa do biogás gerado.

O biogás produzido no reator, conduzido ao gasômetro, promovia o deslocamento da solução salina acidificada presente no tubo menor (d) para o tubo maior (e) do gasômetro, de acordo com a Lei dos Vasos Comunicantes, permitindo desta forma a quantificação diária do biogás gerado. A Figura 1 (g) ilustra o deslocamento da solução salina acidificada em função da produção de biogás. Em comparação, a Figura 1 (f) mostra o sistema funcionando quando não há produção de biogás.

5.1.2.2 Substrato

Utilizou-se como substrato para o processo de biodigestão anaeróbia a água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca de uma fecularia localizada na Região Oeste do Paraná/Brasil (Latitude: -24.427466; Longitude: -53,979081; Elevação: 346 m). O efluente foi previamente caracterizado pela análise dos parâmetros Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Fósforo (P), Alcalinidade Total, Sólidos Totais, Fixos e Voláteis, pH e concentração de amido, seguindo as metodologias apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Metodologias utilizadas na caracterização da água residuária

Parâmetro	Metodologia
DBO	Método 5210B (APHA, 2012)
DQO	Método 5220B (APHA, 2012)
NTK	Método 4500-Norg-C (APHA, 2012)
P	Método 4500E (APHA, 2012)
Alcalinidade Total	Método 2320B (APHA, 2012)
Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	Método 2540G (APHA, 2012)
pH	Método 4500 B (APHA, 2012)
Amido	Digestão ácida em micro-ondas (CEREDA et al., 2004)

As águas residuais foram pré-tratadas para determinar a quantidade de amido e impurezas presentes no final do processo de extração da fécula de mandioca. Para este fim, o amido foi separado por decantação e os resíduos sólidos grosseiros, como a casca de mandioca, por peneiramento. No entanto, o conteúdo de amido e sólidos grosseiros foi baixo, possibilitando a biodigestão anaeróbia da água residuária sem qualquer remoção de impurezas.

5.1.2.3 Inóculo

Utilizou-se como inóculo para o processo de biodigestão anaeróbia o lodo de um biodigestor anaeróbio aplicado ao tratamento da água residuária da produção de fécula de mandioca, localizado na mesma unidade em que foi coletada a água residuária para os ensaios experimentais. Para cada temperatura do delineamento de tratamentos realizou-se a aclimatação da biomassa às novas condições de operação.

Antes da realização dos ensaios experimentais avaliou-se a concentração de sólidos totais voláteis do inóculo (STV_i), de acordo com o método Gravimétrico – 2540G (APHA, 2012), uma vez que a concentração de STV é um indicador da biomassa biologicamente ativa, responsável pelo tratamento da água residuária.

5.1.2.4 Otimização do processo de biodigestão anaeróbia

Foram controlados os parâmetros temperatura e percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (STV_i), sendo seus efeitos sobre a remoção de matéria orgânica carbonácea em termos de DQO e STV_r (sólidos totais voláteis do reator, correspondente à soma dos sólidos totais voláteis provenientes do inóculo e do substrato), avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), ou seja, um esquema fatorial de tratamentos 2^2 , incluindo 4 ensaios fatoriais, 4 ensaios axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios. Na Tabela 2 observa-se a matriz do delineamento de tratamentos com os valores codificados e reais dos fatores. Para cada ensaio do delineamento de tratamentos, realizou-se a mistura de inóculo e água residuária, de forma a se obter as condições de STV_i estabelecidas pela matriz do DCCR.

Tabela 2 Delineamento de tratamentos

Ensaio	Temperatura		$STV_{inóculo}$	
	Valor codificado	Valor real (°C)	Valor codificado	Valor real (%)
1	-1	28	-1	8,0
2	-1	28	1	12,0
3	1	42	-1	8,0
4	1	42	1	12,0
5	-1,41	25	0	10,0
6	1,41	45	0	10,0
7	0	35	-1,41	7,2
8	0	35	1,41	12,8
9	0	35	0	10,0
10	0	35	0	10,0
11	0	35	0	10,0
12	0	35	0	10,0

O Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) da água residuária no processo de oxidação anaeróbia foi fixado em 15 dias para todos os ensaios do delineamento de tratamentos, sendo este definido a partir de ensaios preliminares. O revolvimento do lodo gerado no reator foi realizado de maneira contínua por meio de agitação mecânica.

Amostras foram coletadas no início e ao final de cada ensaio do delineamento de tratamentos, para análise dos parâmetros DQO e STV_r , conforme metodologias apresentadas na Tabela 1. A partir dos dados obtidos determinou-se a eficiência de oxidação da matéria orgânica carbonácea, em termos de DQO, e remoção de STV_r , de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\text{Remoção DQO (\%)} = \left(\frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{Remoção STV}_r (\%) = \left(\frac{\text{STV}_{r\text{inicial}} - \text{STV}_{r\text{final}}}{\text{STV}_{r\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Quando necessário utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) (1 M) para a correção do pH da água residuária a valores próximos a $7,0 \pm 0,5$, necessários às condições de tamponamento e estabilidade do reator.

Para cada variável resposta gerou-se um modelo matemático quadrático representativo do processo, obtido a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento de tratamentos, utilizando o software Statística (versão 11.0). O modelo matemático codificado ajustado a partir dos dados experimentais, para o percentual de remoção de DQO e STV_r , é apresentado na Equação 3.

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que:

y - variável resposta;

β - coeficientes de regressão;

x_1 - valor codificado de temperatura;

x_2 - valor codificado do percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo;

e - erro.

O uso de modelos quadráticos permite a otimização do processo, através de modelos de superfície de segunda ordem, que relacionam os fatores analisados às variáveis respostas (JUMBRI et al., 2015). Vários estudos visam a otimização do tratamento de resíduos orgânicos, controlando fatores ambientais que exercem influência sobre a eficiência da biodigestão anaeróbia, com o objetivo de encontrar uma configuração ótima dos fatores avaliados, baseada em modelos quadráticos (CHAN et al., 2015, DAHUNSI et al., 2016).

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes controladas no sistema, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980), utilizando o software Statística (versão 11.0) (STATSOFT, 2011).

A significância estatística dos modelos matemáticos foi testada pela Análise de Variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 90%, sendo posteriormente validada com base em dados de eficiência de remoção de DQO e STV_r , obtidos em um ensaio de validação conduzido em condições de temperatura e percentual de STV_i dentro dos limites em que foram gerados, considerando os valores ótimos obtidos pela aplicação da função de desejabilidade.

5.1.2.5 Quantificação do biogás gerado

Diariamente foram registradas as seguintes informações: volume de biogás produzido (mL); temperatura ambiente (Termômetro TFA Dostmann); temperatura da solução salina acidificada (Termômetro TFA Dostmann); diferença (altura) entre a solução salina acidificada contida no tubo maior e no tubo menor do gasômetro (Figura 1), a fim de quantificar a pressão interna; e pressão atmosférica (Barômetro de Torricelli). A padronização da produção de biogás para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) foi realizada a partir da Equação 4:

$$V_p = V_L \frac{T_p}{T_A} \left(\frac{P_{int} - P_w}{P_p} \right) \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que:

V_p - volume de biogás padronizado (mL);

V_L - volume de biogás registrado no gasômetro (mL);

T_p - temperatura padronizada (273 K);

T_A - temperatura Ambiente (K);

P_{int} - pressão interna (mbar);

P_w - pressão de vapor d'água (mbar);

P_p - pressão padronizada (1.013,25 mbar).

O cálculo da pressão interna do gasômetro foi realizado com base na Equação 5.

$$P_{int} = (P_{atm} + \rho gh) \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que:

P_{int} - pressão interna (mbar);

P_{atm} - pressão atmosférica (mbar);

ρ - densidade da solução salina acidificada (kg m^{-3});

g - gravidade (m s^{-2});

h - diferença (altura) entre a solução salina acidificada contida no tubo maior e no tubo menor do gasômetro (m).

O vapor de água gera valores superestimados de 2 a 8% do volume do biogás lido em condições normais de temperatura e pressão atmosférica. Assim, a pressão de vapor d'água (P_w) foi considerada visando obter medidas mais exatas da produção de biogás, por intermédio da Equação 6 (STRÖMBERG et al., 2014).

$$P_w = 10^{8,1962 - \frac{1730,63}{T_A - 39,724}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Em que:

P_w - pressão de vapor (mbar);

T_A - temperatura ambiente (K).

A composição do biogás gerado foi determinada por meio de Cromatografia Gasosa (CG), com amostragem semanal. Em cada análise foram coletados 0,5 mL do biogás gerado, em uma seringa de vidro de 2,5 mL (Hamilton- Gastight), para a determinação do percentual de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

A análise foi realizada por meio de CG, com Detector de Condutividade Térmica (TCD), coluna empacotada Plot Q, com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm, utilizando hélio como gás de arraste. Determinou-se a composição do biogás a partir de curvas de calibração, construídas utilizando-se padrões de referência (biogás sintético), através de diferentes diluições.

Foram construídas curvas de calibração para a concentração de CH_4 , CO_2 e H_2S , em que, por intermédio de regressão linear, obteve-se a equação da reta para todos os constituintes analisados. Para cada análise semanal, em triplicata, foram inseridos nas equações da reta os valores das áreas dos picos do cromatograma, como forma de determinar o percentual de cada constituinte do biogás gerado no tratamento.

A produção de biogás foi monitorada até o momento em que o volume diário gerado não fosse superior a 1% do volume total acumulado, conforme proposto por Mondardo et al. (2016). Diariamente, a estabilidade do processo foi monitorada pela análise dos parâmetros pH, STV_r e DQO, de acordo com as metodologias apresentadas na Tabela 1. Além disso, seguindo recomendações de Ripley et al. (1986), monitorou-se a relação AI/AP (alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial), de modo a garantir que esta relação ficasse próxima a 0,3. Quando necessário adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) (1 M) no reator anaeróbio para fornecer alcalinidade ao meio.

5.1.3 Resultados e discussão

5.1.3.1 Caracterização da água residuária

As principais características físico-químicas da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca são apresentadas na Tabela 3. Como a relação DQO/DBO é 4,2, o efluente pode ser considerado biodegradável somente se os fatores que influenciam no processo de biodigestão anaeróbia forem adequados ao metabolismo microbiano. Se a proporção for $5,0 > DQO/DBO > 2,5$, deve-se escolher um processo biológico adequado para alcançar uma redução desejável de matéria orgânica carbonácea (LOURES et al., 2014).

Tabela 3 Caracterização da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca

Parâmetro	Unidade	Valor*
DQO	mg L ⁻¹	6.014,00 (±78,14)
DBO	mg L ⁻¹	1.400,00 (±23,17)
Amido	%	3,20 (±0,08)
Nitrogênio Total	mg L ⁻¹	247,00 (±7,35)
Fósforo	mg L ⁻¹	82,50 (±1,23)
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹	2.020,50 (±33,54)
pH	-	4,02 (±0,02)
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	6.581,21 (±83,52)
Sólidos Totais Fixos	mg L ⁻¹	1.430,65 (±18,74)
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	5.150,56 (±44,78)

*valor médio considerando todos os ensaios experimentais.

O pH da água residuária é de 4,02, próximo ao valor de 4,37, encontrado por Kuczman et al. (2011). Inversamente, a concentração de sólidos totais voláteis é de 5.150,56 mg L⁻¹, valor inferior ao encontrado pelos mesmos autores, de 7.510,00 mg L⁻¹. A concentração de amido da água residuária é de 3,20%, inferior ao valor de 6,30% encontrado por Suman et al. (2011). Um baixo teor de amido é importante porque sua estrutura molecular, formada por açúcares de fácil decomposição, gera ácidos que se tornam substratos impróprios para desenvolvimento das bactérias metanogênicas.

5.1.3.2 Remoção de DQO e STV_r

As eficiências de remoção de DQO e STV_r são apresentadas na Tabela 4. É possível observar que as maiores remoções de DQO ocorreram nas condições de 42 °C e 12,0% de STV_i, sendo esta de 96,82%, e 35 °C e 10,0% de STV_i, sendo estas de 95,09, 90,10, 94,51 e 88,50%. Resultado semelhante foi obtido por Ferraz et al. (2009), que, ao avaliar o desempenho de um reator anaeróbio compartimentado (RAC), aplicado ao tratamento da água residuária proveniente do processamento da mandioca, na condição de 35 °C, obtiveram remoções de DQO que variaram de 83 a 92%. A menor remoção de DQO ocorreu nas condições de 42 °C e 8,0% de STV_i, sendo esta de 12,44%.

Tabela 4 Remoção da demanda química de oxigênio e sólidos totais voláteis no reator

Ensaio	Temperatura (°C)	STV _i (%)	Remoção DQO (%)	Remoção STV _r (%)	Relação AI:AP final
1	28	8,0	41,53	21,90	0,35
2	28	12,0	32,01	55,10	0,32
3	42	8,0	12,44	40,52	0,33
4	42	12,0	96,82	68,90	0,26
5	25	10,0	31,70	18,51	0,30
6	45	10,0	58,49	69,31	0,40
7	35	7,2	14,14	27,97	0,32

Continuação Tabela 4

Ensaio	Temperatura (°C)	STV _i (%)	Remoção DQO (%)	Remoção STV _r (%)	Relação AI:AP final
8	35	12,8	26,71	33,56	0,29
9	35	10,0	95,09	63,10	0,30
10	35	10,0	90,10	60,30	0,28
11	35	10,0	94,51	57,60	0,38
12	35	10,0	88,50	59,10	0,33

A maior remoção de sólidos totais voláteis do reator (STV_r), de 69,31%, ocorreu a 45 °C e 10,0% de STV_i, e a menor remoção, de 18,51%, ocorreu a 25 °C e 10,0% de STV_i. A maior e a menor remoção de STV_r ocorreram, respectivamente, na maior e na menor temperatura aplicadas no sistema, o que é um forte indício de que a temperatura pode influenciar significativamente no processo de remoção de STV_r.

Kuczman et al. (2014) avaliaram o tratamento das águas residuárias do processamento da mandioca utilizando um reator anaeróbio tubular horizontal piloto preenchido com pedaços de bambu, registrando remoção de 75,56% de sólidos voláteis para uma TRH de 13 dias, sendo superior à eficiência alcançada no presente estudo. Esses resultados estão relacionados ao uso de meio suporte no reator anaeróbio, o que aumenta a área de contato dos microrganismos com a água residuária, proporcionando maior atividade e crescimento da biomassa microbiana (ADU-GYAMFI et al., 2012).

De acordo com Ripley et al. (1986), valores de AI/AP superiores a 0,3 podem indicar distúrbios no processo de biodigestão anaeróbia, uma vez que a alcalinidade parcial está relacionada aos íons bicarbonato, responsáveis por manter o pH sem grandes alterações, favorecendo a atividade biológica. É possível observar que em alguns ensaios do DCCR a relação AI/AP ao final do processo foi superior ao limite estabelecido. Entretanto, de acordo com Pereira et al. (2009), devido às particularidades de cada efluente, é possível ocorrer estabilidade no processo em valores diferentes de 0,3.

Neste contexto, diante da elevada eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea, em termos de DQO, mesmo em valores de AI/AP superiores a 0,3, houve estabilidade do reator anaeróbio. Além disso, em todos os ensaios experimentais, o pH permaneceu dentro da faixa ótima para a biodigestão anaeróbia (6,8-7,2) (WARD et al., 2008), demonstrando a capacidade do sistema em neutralizar a geração de ácidos (PEREIRA et al., 2013).

5.1.3.3 Produção e caracterização do biogás

Na Tabela 5 é possível observar que a maior produção de biogás ocorreu em um dos ensaios conduzidos na condição de 35 °C e 10,0% de STV_i, sendo esta de 0,200 L metano g⁻¹ DQO consumida, próximo à produção de 0,368 L biogás g⁻¹ DQO removida

(TRH de 13 dias) encontrada por Kuczman et al. (2014), e a menor produção ocorreu em um ensaio conduzido nas mesmas condições de temperatura e percentual de STV_i .

Tabela 5 Produção e caracterização do biogás

Ensaio	Condições Experimentais	Produção de Biogás (L metano g ⁻¹ DQO consumida)	Caracterização do Biogás (%)			
			CH ₄	CO ₂	H ₂ S	Outros
1	28 °C e 8,0% STV_i	0,097	63,25	32,81	-	3,94
2	28 °C e 12,0% STV_i	0,040	61,00	20,00	-	19,00
3	42 °C e 8,0% STV_i	0,161	55,23	22,30	0,02	22,45
4	42 °C e 12,0% STV_i	0,001	57,20	33,51	0,01	9,28
5	25 °C e 10,0% STV_i	0,041	58,25	20,12	-	21,63
6	45 °C e 10,0% STV_i	0,090	57,23	21,26	-	21,51
7	35 °C e 7,2% STV_i	0,138	71,00	29,00	-	-
8	35 °C e 12,8% STV_i	0,103	65,00	35,00	-	-
9	35 °C e 10,0% STV_i	0,200	63,21	20,32	-	16,47
10	35 °C e 10,0% STV_i	0,000	-	-	-	-
11	35 °C e 10,0% STV_i	0,106	65,11	14,09	0,01	20,79
12	35 °C e 10,0% STV_i	0,044	62,52	30,67	0,24	3,57

De acordo com Rodrigues e lemma (2014), existe grande variabilidade associada aos processos biológicos. Neste sentido, uma das prováveis explicações para a produção discrepante de biogás, nas condições acima mencionadas, é a variabilidade intrínseca aos processos biológicos de tratamento de efluentes. Além disso, de acordo com Kwietniewska e Tys (2014), existem outros fatores, desconsiderados no presente estudo, que podem influenciar diretamente na produção de biogás em processos anaeróbios, como, por exemplo, a presença de substâncias tóxicas. O principal objetivo foi avaliar o tratamento das águas residuárias provenientes da produção de fécula de mandioca por meio da quantificação das remoções de DQO e STV_i , sendo a produção de biogás uma das vantagens adicionais do processo de biodigestão anaeróbia. Como pode ser observado na Tabela 4, os resultados foram satisfatórios e com boa repetibilidade, permitindo a modelagem matemática das variáveis-respostas.

Em todas as condições do delineamento de tratamentos obteve-se biogás com concentração de metano superior a 50%, evidenciando a qualidade do biogás gerado em termos de poder calorífico. A concentração de sulfeto de hidrogênio (H₂S) foi baixa em todos os ensaios, o que, de acordo com Iovane et al. (2014) é de extrema importância, tendo em vista que o H₂S provoca corrosão em tubulações e motores, além de ser tóxico aos seres humanos.

Além de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, outros compostos químicos foram encontrados em diferentes amostras de biogás, os quais não foram quantificados separadamente por cromatografia gasosa como, por exemplo, vapor de água, ar, hidrogênio, etano, propano, butano e monóxido de carbono. Noor et al. (2014) descrevem

a presença desses componentes no biogás em concentrações inferiores ao metano e dióxido de carbono. Neste contexto, Awe et al. (2017) afirmam que o biogás deve ser purificado para aumentar os seus padrões de qualidade e aplicabilidade. Em resumo, estes compostos constituíam no máximo 22,45% da composição do biogás. A inserção de ar no biogás pode ter ocorrido no momento da coleta, embora uma seringa de vidro com alta capacidade de isolamento tenha sido utilizada (Hamilton-Gastight).

5.1.3.4 Efeitos dos fatores estudados na remoção de DQO e STV_r

Como pode ser observado na Tabela 6, todos os fatores analisados influenciaram significativamente na remoção da demanda química de oxigênio para o processo de biodigestão anaeróbia da água residuária proveniente do processamento da mandioca, uma vez que o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado, de 10%. Devido à grande variabilidade inerente ao processo de tratamento de efluentes envolvendo microrganismos, consideram-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% ($p < 0,1$).

Tabela 6 Análise de variância para a remoção de DQO e STV_r

	Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor
Remoção de DQO	Temperatura (L)	677,18	1	677,18	0,0637*
	Temperatura (Q)	1260,50	1	1260,50	0,0212*
	STV _{inóculo} (L)	1074,66	1	1074,66	0,0289*
	STV _{inóculo} (Q)	6741,78	1	6741,78	0,0003*
	TxSTV _{inóculo}	2204,30	1	2204,30	0,0064*
	Resíduo	789,08	6	131,51	
	Total	12747,50	11		
Remoção de STV _r	Temperatura (L)	1357,29	1	1357,29	0,0164*
	Temperatura (Q)	71,68	1	71,68	0,4766
	STV _{inóculo} (L)	604,92	1	604,92	0,0696*
	STV _{inóculo} (Q)	966,27	1	966,27	0,0317*
	TxSTV _{inóculo}	5,81	1	5,81	0,8361
	Resíduo	746,58	6	124,43	
	Total	3752,55	11		

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

Estes resultados são consistentes, pois, de acordo com Kwietniewska e Tys (2014), o desempenho de biodigestores anaeróbios operando sob condições mesofílicas é significativamente afetado pela temperatura, além de apresentar elevada eficiência a 35 °C, que é a temperatura central do DCCR. Neste mesmo sentido, de acordo com Zeng et al. (2010), para os processos anaeróbicos operando em sistema de batelada, a taxa de STV_i é um fator chave, afetando diretamente a eficiência do tratamento, uma vez que representa a biomassa biologicamente ativa responsável pela remoção de DQO e STV_r.

A temperatura (termo linear) e o percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (STV_i) (termos linear e quadrático), influenciaram significativamente na remoção de sólidos totais voláteis do reator (STV_r), uma vez que o p-valor obtido é menor que o nível de significância adotado, de 10%. O termo quadrático da temperatura e a interação entre os fatores DQO e STV_i , não são estatisticamente significativos, uma vez que o p-valor obtido é superior ao nível de significância adotado. Entretanto, como forma de aumentar a proporção da variabilidade total das respostas explicadas pelo modelo de regressão, os termos não significativos foram mantidos no modelo matemático representativo do processo.

Na Tabela 7 são apresentados os efeitos dos fatores estudados sobre as variáveis respostas. O efeito de um fator pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorremos todos os níveis desse fator, independentemente dos demais fatores (RODRIGUES; IEMMA, 2014). Para a remoção de DQO todos os fatores e a interação entre eles é considerada estatisticamente significativa. A temperatura (termo linear), o percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (termo linear) e a interação entre os fatores apresentam efeito positivo, ou seja, a passagem do nível baixo para o nível alto dos fatores estudados e a variação de todos os níveis de um dos fatores dentro de cada nível do outro fator aumentou a remoção de matéria orgânica carbonácea no reator anaeróbio.

Tabela 7 Análise de efeitos para a remoção de DQO e STV_r

	Fator	Efeito	p-valor
Remoção de DQO	Média	92,01	3,72E-06*
	Temperatura (L)	18,43	0,0637*
	Temperatura (Q)	-40,51	0,0043*
	$STV_{inóculo}$ (L)	23,21	0,0289*
	$STV_{inóculo}$ (Q)	-65,33	0,0003*
	$TxSTV_{inóculo}$	46,95	0,0064*
Remoção de STV_r	Média	59,99	0,0000*
	Temperatura (L)	26,09	0,0163*
	Temperatura (Q)	-11,45	0,2434
	$STV_{inóculo}$ (L)	17,42	0,0696*
	$STV_{inóculo}$ (Q)	-24,68	0,0317*
	$TxSTV_{inóculo}$	-2,41	0,8361

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

De acordo com Karagiannidis e Perkoulidis (2009), o aumento da temperatura tem um efeito positivo na taxa metabólica dos microrganismos, acelerando o processo. Os resultados também indicam que concentrações mais elevadas de STV_i aumentam a remoção de STV_r (ZENG et al., 2010). A temperatura e o percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (termos quadráticos) e a interação entre os fatores apresentaram efeito negativo sobre a remoção de STV_r ; entretanto, este efeito foi significativo apenas para o percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%.

Os modelos matemáticos propostos representativos do processo, para remoção da demanda química de oxigênio e sólidos totais voláteis do reator, são apresentados nas

Equações 7 e 8, respectivamente. Os coeficientes foram estimados por análise de regressão linear múltipla, utilizando o método dos mínimos quadrados, através do software Statistica (versão 11.0). Este método é uma técnica de otimização matemática utilizada para pesquisar o melhor ajuste para um conjunto de dados, tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados (resíduos).

$$\text{Remoção DQO}(\%) = 92,01 + 9,21x_1 - 20,26x_1^2 + 11,61x_2 - 32,66x_2^2 + 23,48x_1x_2 \quad \text{Eq. (7)}$$

$$\text{Remoção STV}_r(\%) = 59,99 + 13,05x_1 - 5,73x_1^2 + 8,71x_2 - 12,34x_2^2 - 1,21x_1x_2 \quad \text{Eq. (8)}$$

Em que:

x_1 - valor codificado de temperatura;

x_2 - valor codificado do percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo.

A decodificação dos valores de temperatura e STV_i , para posterior aplicação nos modelos matemáticos, é feita a partir das Equações 9 e 10.

$$T = \frac{T_e - 35}{7} \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\text{STV}_i = \frac{\text{STV}_{i(e)} - 10}{2} \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que:

T - valor codificado de temperatura;

T_e - temperatura empregada no reator anaeróbio (°C);

STV_i - valor codificado do percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo;

$\text{STV}_{i(e)}$ - percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo empregado no reator (%).

5.1.3.5 Validade estatística dos modelos matemáticos propostos

Na Tabela 8 observa-se o resumo da Análise de Variância (ANOVA) para a validação estatística dos modelos matemáticos propostos para a remoção de DQO e STV_r . Os modelos matemáticos quadráticos representativos do processo são estatisticamente significativos, uma vez que os p-valores obtidos (0,001 e 0,041, respectivamente) são inferiores ao nível de significância adotado, de 10%.

Os modelos matemáticos representativos dos processos de remoção de DQO e STV_r explicam a variabilidade total das respostas em 94 e 80%, respectivamente. Nesse contexto, pode-se inferir que os modelos matemáticos possuem um bom ajuste aos dados experimentais.

Tabela 8 Resumo da ANOVA para remoção de DQO e STV_r

	Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor	R ²
Remoção de DQO	Regressão	11958,42	5	2391,68	0,001*	0,94
	Resíduos	789,08	6	131,51		
	Total	12747,50	11			
Remoção de STV _r	Regressão	3005,97	5	601,19	0,041*	0,80
	Resíduos	746,58	6	124,43		
	Total	3752,55	11			

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

Através da superfície de resposta gerada pelos modelos matemáticos representativos do processo (Figura 2), pode-se obter as condições de temperatura e percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo (STV_i) que resultam em maiores remoções de DQO (Figura 2a) e STV_r (Figura 2b). Observa-se que para a maior remoção de DQO a faixa ótima de temperatura está entre 34 e 39 °C e o percentual de STV_i está entre 9,0 e 11,0%. Para a maior remoção de STV_r a faixa ótima de temperatura está entre 40 e 44 °C e o percentual de STV_i está entre 10,0 e 12,0%. A eficiência e a estabilidade da biodigestão anaeróbia podem ser melhoradas através da otimização da relação inóculo/substrato (MOTTE et al., 2013; KAWAI et al., 2014). Devido à sensibilidade dos microrganismos às mudanças térmicas, a temperatura de operação do reator tem efeito direto sobre a eficiência dos processos anaeróbios, alterando a velocidade de utilização do substrato (KUMAR; LIN, 2013; CAVINATO et al., 2017). Diferentes estudos avaliaram a influência da temperatura na eficiência da biodigestão anaeróbia (TIETZ et al., 2014, ZAMANZADEH et al., 2016, MONTAÑÉS et al., 2015). Em temperaturas muito elevadas, a eficiência é drasticamente reduzida, e acima de 65 °C, o processo é praticamente anulado.

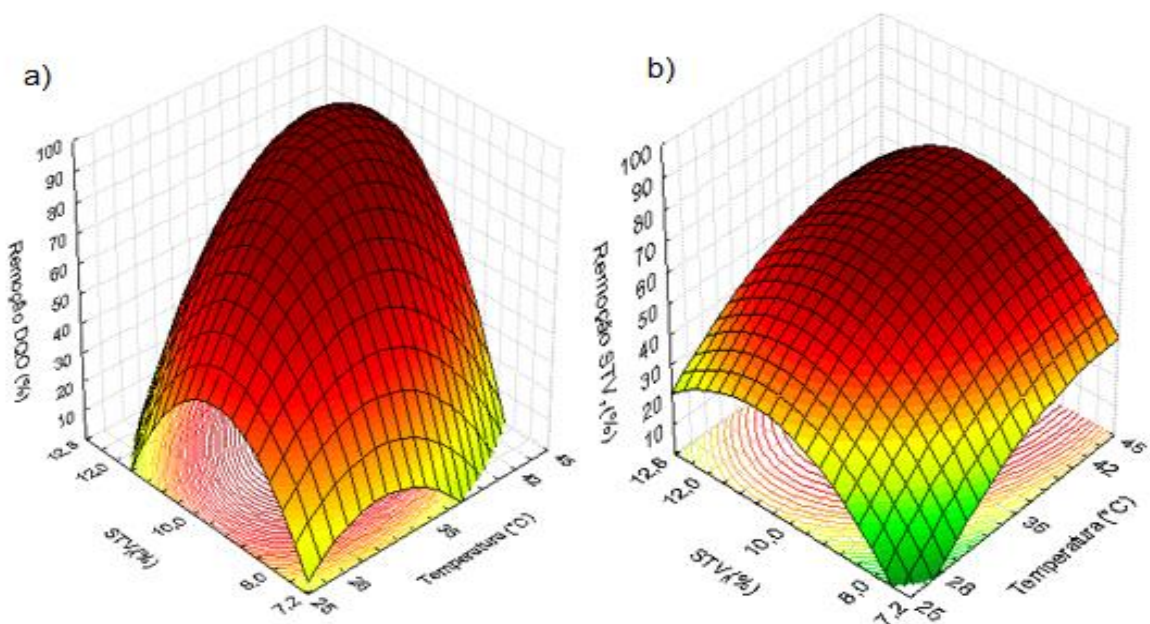


Figura 2 Superfície de resposta para a remoção de DQO (a) e STV_r (b).

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos dos fatores em estudo, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980). Conforme pode ser observado na Figura 3, os valores ótimos de temperatura e percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo que resultam em maiores remoções de DQO e STV_r , simultaneamente, são de $39,70^{\circ}\text{C}$ (0,65707) e 10,75% de STV_i (0,37767), respectivamente.

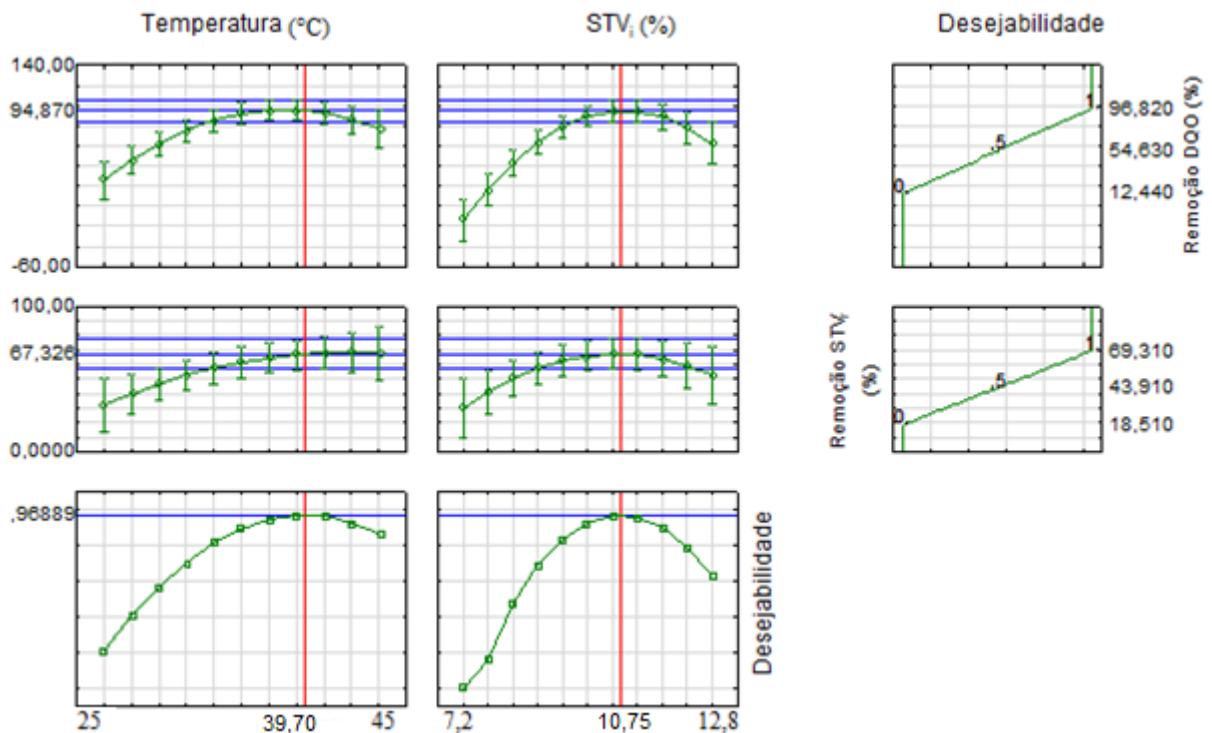


Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade.

Na Tabela 9 observam-se as eficiências prevista e observada para a remoção de DQO e STV_r , de acordo com ensaios conduzidos em condições ótimas de operação do reator anaeróbio. Os modelos matemáticos representativos do processo descreveram satisfatoriamente a eficiência de remoção de DQO e STV_r do reator anaeróbio, apresentando erro de 4,86 e 6,65%, respectivamente.

Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos

Parâmetro	Eficiência Prevista (%)	Eficiência Observada (%)	Erro (%)
Remoção DQO	94,85	90,45	4,86
Remoção STV_r	67,32	63,12	6,65

5.1.4 Conclusão

A biodigestão anaeróbia da água residuária proveniente do processamento da mandioca mostrou-se uma técnica eficiente para a remoção de DQO e STV_r . Com base na

aplicação da função de desejabilidade pode-se concluir que a condição ótima de operação do reator anaeróbio é de 39,70 °C e 10,75% de STV_i. Entretanto, resultados satisfatórios para a remoção de DQO podem ser obtidos em uma faixa de temperatura variando de 34 a 39 °C e percentual de STV_i entre 9,0 e 11,0%. Para uma elevada remoção de STV_r, o reator anaeróbio pode operar em uma faixa de temperatura entre 40 e 44 °C e percentual de STV_i entre 10,0 e 12,0%.

Com base nos resultados obtidos, evidencia-se que os fatores analisados influenciam significativamente na eficiência do processo de biodigestão anaeróbia, justificando sua otimização. A faixa otimizada dos fatores melhora a disponibilidade de substrato e a assimilação pelos microrganismos operando em condições mesófilas.

O sistema apresentou discrepância em relação à produção de biogás, o que é justificado pela variabilidade intrínseca ao processo biológico de tratamento de efluentes e a fatores importantes para o processo de biodigestão anaeróbia não considerados no presente estudo. Entretanto, a composição do biogás gerado foi semelhante para todas as condições experimentais, apresentando elevado percentual de metano, constituinte que dita a qualidade e a aplicabilidade do gás gerado, devido ao poder calorífico.

5.1.5 Referências

ADU-GYAMFI, N.; RAVELLA, S. R.; HOBBS, P. J. Optimization anaerobic digestion by selection of the immobilizing surface for enhanced methane production. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 120, n. 1, p. 248-255, 2012.

AHLBERG-ALIASSON, K.; NADEAU, E.; LEVÉN, L.; SCHNÜRER, A. Production efficiency of Swedish farm-scale biogas plants. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 97, n. 1, p. 27-37, 2017.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th ed. Washinton, DC – EUA: Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.

AWE, O. W.; ZHAO, Y.; NZIHO, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A Review of Biogas utilization, purification and upgrading technologies. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 1, p. 1-17, 2017.

CAVINATO, C.; ROS, C.; PAVAN, P.; BOLZONELLA, D. Influence of temperature and hydraulic retention on the production of volatile fatty acids during anaerobic fermentation of cow manure and maize silage. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 223, p. 59-64, 2017.

CEREDA, M. P.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de determinação de amido por digestão ácida em microondas. **Revista da Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca**, Paranaíba, v. 2, p. 29, 2004.

CHAN, Y.; CHONG, M.; LAW, C. Optimization of thermophilic anaerobic-aerobic treatment system for Palm Oil Mill Effluent (POME). **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, Beijing, v. 9, n. 2, p. 334-351, 2015.

DAHUNSI, S. O.; ORANUSI, S.; OWOLABI, J. B.; EFEOVBOKHAN, V. E. Comparative biogas generation from fruit peels of fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis*) and its optimization. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 221, n. 1, p. 517-525, 2016.

DERRINGER G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several responses variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DOBRE, P.; NICOLAE, F.; MATEI, F. Main factors affecting biogas production – an overview. **Romanian Biotechnological Letters**, Bucharest, v. 19, n. 3, p. 9283-9296, 2014.

FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; DEL BIANCHI, V. L. Performance of an Anaerobic Baffled Reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 48-53, 2009.

INTANOO, P.; RANGSANVIGIT, P.; MALAKUL, P.; CHAVADEJ, S. Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 173, p. 256-265, 2014.

IOVANE, P.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; MOLINO, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. **Fuel**, London, v. 135, n. 1, p. 352-358, 2014.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 52, p. 142-154, 2015.

JIA, J.; TANG, Y.; LIU, B.; WU, D.; REN, N.; XING, D. Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 144, p. 94-99, 2013.

JUMBRI, K.; ROZY, M. F. A.; ASHARI, S. E.; MOHAMED, R.; BASRI, M.; MASOUMI, H. R. F. Optimisation and Characterisation of Lipase-Catalysed Synthesis of a Kojic Monooleate Ester in a Solvent-Free System by Response Surface Methodology. **Plos One**, Lawrence, v. 10, n. 12, p. 1-13, 2015.

KARAGIANNIDIS, A.; PERKOULIDIS. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 100, n. 8, p. 2355-2360, 2009.

KAWAI, M.; NAGAO, N.; TAJIMA, N.; NIWA, C.; MATSUYAMA, T.; TODA, T. The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 157, n. 1, p. 174-180, 2014.

KPATA-KONAN, N. E.; TEÓPHILE, G.; FÉLIX, K. K.; YVES, B. K.; MARTIN, K. K.; FRANCIS, K. Y.; KABLAN, T. Improving anaerobic biodigestion of manioc wastewater with human urine as co-substrate. **International Journal of Innovation and Applied Studies**, Kabat, v. 2, n. 3, p. 335-343, 2013.

KUCZMAN, O.; GOMES, S. D.; TAVARES, M. H. F.; TORRES, D. G. B.; ALCÂNTARA, M. S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 143-149, 2011.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

KULLAVANIJAYA, P.; THONGDUANG, P. Enhanced Biogas Production in Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater Through Supplementation of Biodiesel Waste as Co-Substrate. **International Journal of Renewable Energy Research**, Kabat, v. 2, n. 3, p. 510-515, 2012.

KUMAR, G.; LIN, C. Bioconversion of de-oiled Jatropha Waste (DJW) to hydrogen and methane gas by anaerobic fermentation: Influence of substrate concentration, temperature and pH. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 63-72, 2013.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PIANA, P. A.; TORRES, D. G. B.; VILAS BOAS, M. A.; TAVARES, M. H. F. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 33, n. 4, p. 612-624, 2013.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 34, n. 1, p. 491-500, 2014.

LOURES, C. C. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; OLIVEIRA, I. S.; SAMANAMUD, G. R. L.; SOUZA, A. L.; SILVA, M. B. The Application of Response Surface Methodology in the Study of Photodegraded Industrial Dairy Effluents by the Photo-Fenton Process: Optimization and Economic Viability. **International Scholarly Research Notices**, New York, v. 2014, p. 1-9, 2014.

MÉNDEZ-ACOSTA, H. O.; HERNADEZ-MARTINEZ, E.; JÁUREGUI-JÁUREGUI, J. A.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. PUEBLA, H. Monitoring anaerobic sequential batch reactors via fractal analysis of pH time series. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 110, n. 8, p. 2131-2139, 2013.

MIRANDA, A. P.; LUCAS JUNIOR, J.; THOMAZ, M. C.; PEREIRA, G. T.; FUKAYAMA, E. H. Anaerobic biodigestion of pigs feces in the initial, growing and finishing stages fed with diets formulated with corn or sorghum. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 32, n. 1, p. 47-56, 2012.

MONDARDO, A. A.; SOUZA, S. N. M.; ROVARIS, S. A.; ALMEIDA, C.; GOMES, G. J.; VENZON, S. S.; SANTOS, R. F.; SIQUEIRA, J. A. C. Quali-Quantitative study of biogas production from bio-digestion of cutting poultry. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v. 11, n. 37, p. 3506-3513, 2016.

MONTAÑÉS, R.; SOLERA, R.; PÉREZ, M. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in batch reactors: Effect of temperature. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 180, p. 177-184, 2015.

MOTTE, J. C.; ESCUDIÉ, R.; BERNET, N.; DELGENES, J. P.; STEYER, J. P.; DUMAS, C. Dynamic effect of total solid content, low substrate/inoculum ratio and particle size on solid-state anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 144, n. 1, p. 141-148, 2013.

NOOR, M. M.; WANDEL, A. P.; YUSAF, T. Effect of air-fuel on temperature distribution and pollutants for biogas mild combustion. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, v. 10, p. 1980-1992, 2014.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MOTERANI, F. Efeitos do pH, acidez e alcalinidade de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) tratando efluentes de suinocultura. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 4, n. 3, p. 157-168, 2009.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MOTTERAN, F. Physicochemical study of pH, alkalinity and total acidity in a system composed of Anaerobic Baffled Reactor (ABR) in series with Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB) in the treatment of pig farming wastewater. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 35, n. 3, p. 477-483, 2013.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, Washington, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. 2a. ed. São Paulo: 2014.

SCHIRMER, W. N.; JUCÁ, J. F. T.; SCHULER, A. R. P.; HOLANDA, S.; JESUS, L. L. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) landfill: evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 373-384, 2014.

STATSOFT Inc. (2011). **STATISTICA** (Data Analysis Software System). Versão 11.0. Disponível em: <www.statsoft.com>. Acesso em: 11 jan. 2015.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 34, p. 1939-1948, 2014.

SUMAN, P. A.; URBANO, L. H.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M. Efeitos de parâmetros de fermentação na produção de etanol a partir de resíduo líquido da industrialização da mandioca (manipueira). **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 4, p. 379-384, 2011.

TIETZ, C. M.; ZENATTI, D. C.; FEIDEN, A.; LUPATINI, K. N.; CORRÊIA, A. F. Influência da temperatura na produção de biogás a partir de dejetos da bovinocultura de leite. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Curitiba, v. 3, p. 80-96, 2014.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q.; LU, Q. Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 120, n. 1, p. 165-172, 2012.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 17, p. 7928-7940, 2008.

ZAMANZADEH, M.; HAGEN, L. H.; SVENSSON, K.; LINJORDET, R.; HORN, S. J. Anaerobic digestion of food waste – Effect of recirculation and temperature on performance and microbiology. **Water Research**, Oxford, v. 96, n. 1, p. 246-254, 2016.

ZENG, S.; YUAN, X.; SHI, X.; QIU, Y. Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and orthophosphate release from anaerobic digestion of *Microcystis* spp. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 178, n. 1-3, p. 89-93, 2010.

ZHANG, Q.; HE, J.; TIAN, M.; MAO, Z.; TANG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 19, p. 8899-8906, 2011.

5.2 ARTIGO 2 – Otimização do processo de nitrificação da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca

RESUMO

O processamento da mandioca tem como característica a geração de água residuária com elevada concentração de nutrientes. O presente estudo tem como objetivo a otimização das condições operacionais de um reator aerado aplicado à remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca. Utilizou-se um reator aerado, com volume útil de 4 L e controle de aeração por rotâmetro. Foram controlados os parâmetros fluxo de ar e tempo de ciclo, avaliando-se seus efeitos sobre a remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato. A maior remoção de nitrogênio amoniacal, de 96,62%, ocorreu nas condições de 24 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, e a menor remoção, de 24,48%, ocorreu nas condições 7,08 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. A maior conversão a nitrato, de 24,81%, ocorreu nas condições de 40,92 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, e a menor conversão, de 11,65%, ocorreu nas condições de 7,08 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. Os valores ótimos de operação do reator aerado, obtidos pela função de desejabilidade, são de 29,25 horas e $0,22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$. Os modelos matemáticos representativos do processo descreveram satisfatoriamente a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, apresentando erros de 2,87 e 3,70%, respectivamente. A técnica de nitrificação apresentou-se como uma alternativa eficiente para a oxidação do nitrogênio amoniacal constituinte da água residuária do processamento da mandioca.

Palavras-chave: modelagem matemática, nitrato, nitrogênio amoniacal, reator aerado, remoção de nutrientes.

ABSTRACT

The cassava processing is characterized by the generation of wastewater with high concentration of nutrients. The present study has the objective of optimizing operational conditions of an aerated reactor applied to the removal of ammoniacal nitrogen from wastewater resulting from the production of cassava starch. An aerated reactor with a usable volume of 4 L and aeration control by rotameter was employed. The air flow and cycle time parameters were controlled and their effects on the removal of ammoniacal nitrogen and the conversion to nitrate were evaluated. The highest ammoniacal nitrogen removal, of 96.62%, occurred under conditions of 24 hours and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The highest nitrate conversion, of 24.81%, occurred under conditions of 40.92 hours and $0.15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The optimal operational values of the aerated reactor are 29.25 hours and $0.22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reactor}}^{-1}$. The mathematical models representative of the process satisfactorily describe ammoniacal nitrogen removal efficiency and nitrate conversion, presenting errors of 2.87 and 3.70%, respectively. The nitrification technique was presented as an efficient alternative for the oxidation of the ammoniacal nitrogen constituent of the wastewater of the cassava processing.

key-words: Mathematical modeling, nitrate, ammoniacal nitrogen, aerated reactor, nutrient removal.

5.2.1 Introdução

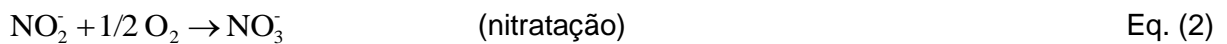
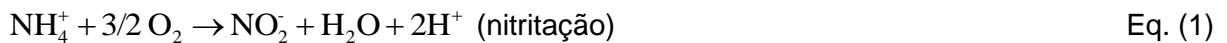
Com o desenvolvimento industrial, a geração de resíduos agroindustriais tem crescido a níveis superiores à capacidade natural de degradação biológica, exigindo o aprimoramento das técnicas de tratamento (MARCOS et al., 2010). No âmbito da produção de alimentos, as fecularias de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) merecem especial destaque pois, de acordo com Zhang et al. (2011), a água residuária proveniente do processamento da

mandioca, quando não adequadamente tratada, resulta em sérios problemas de poluição ambiental.

Uma das principais características do efluente de fecularias é a presença de nutrientes (NASU et al., 2015) como, por exemplo, o nitrogênio. Dentre as consequências do lançamento do nitrogênio presente no efluente de fecularia em cursos hídricos está o processo de eutrofização. Concomitantemente, Hu et al. (2013) afirmam que a remoção de nitrogênio no processo de tratamento de efluentes é necessária devido ao impacto ambiental da amônia sobre os cursos hídricos receptores.

Embora a água residuária de fecularia tenha uma elevada concentração de nitrogênio, não tem se observado a aplicação do tratamento biológico convencional para a remoção deste constituinte, dentre os quais cita-se o processo de nitrificação. A nitrificação é um dos métodos mais econômicos e eficientes para a remoção de nitrogênio amoniacal de águas residuárias (HE et al., 2016), sendo precedida pela remoção de carbono na primeira etapa do tratamento biológico de efluentes (HU et al., 2013).

O processo de nitrificação ocorre em duas etapas sequenciais: nitritação, com oxidação da amônia a nitrito pela ação de bactérias oxidadoras de amônia (BOA), e nitratação, com a oxidação do nitrito a nitrato, pela ação de bactérias oxidadoras de nitrito (BON) (COURTENS et al., 2014; VAN KESSEL et al., 2015), conforme apresentado nas Equações 1, 2 e 3.



A conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato é importante para o processo de desnitrificação, etapa posterior do tratamento biológico de águas residuárias, realizada em condições anóxicas (DALLAGO et al., 2012). Entretanto, existem poucos trabalhos a respeito do processo de nitrificação da água residuária da produção de fécula de mandioca com o objetivo de otimizar a remoção de nitrogênio amoniacal e sua conversão a nitrato.

Para a eficiência da remoção de amônia no tratamento biológico de efluentes é necessário o monitoramento de alguns fatores ambientais limitantes do processo, tais como: temperatura (COURTENS et al., 2016), concentração de oxigênio dissolvido (OD) (LIU; WANG, 2015), relação carbono:nitrogênio (C:N) (HU et al., 2009), tempo de ciclo (LOPES et al., 2015) e potencial hidrogeniônico (pH) (JESCHKE et al., 2013).

Considerando a elevada concentração de nitrogênio amoniacal em efluente de fecularia (superior a 200 mg L⁻¹), Fontenot et al. (2007) afirmam que é possível obter elevada remoção de nitrogênio de águas residuárias em uma ampla faixa de temperatura, variando de

22 a 37 °C. Wef et al. (2005) sugerem valores ótimos de pH para a nitrificação variando de 6,5 a 8,0. Neste sentido, Jeschke et al. (2013) afirmam que o acúmulo de amônia observada em ambientes naturais ou em sistemas de tratamento se deve à inibição do processo, causada por valores ácidos de pH no meio de reação.

Para que o processo tradicional de nitrificação seja eficiente, é necessária a realização do tratamento preliminar do efluente em condições anaeróbias, como forma de diminuir a relação C:N. De acordo com Hu et al. (2009), a alta relação C:N induz a competição por oxigênio dissolvido entre as bactérias oxidantes de amônia e as bactérias heterotróficas, diminuindo a eficiência do processo.

A concentração de oxigênio dissolvido é um dos principais fatores limitantes da nitrificação, sendo aceita a ideia de que o desempenho do processo é significativamente reduzido em valores de OD inferiores a 2 mg L⁻¹ (LIU; WANG, 2015). Entretanto, Liu e Wang (2013) afirmam que, ao realizar o processo nitrificante com tempos de ciclo mais elevados, é possível obter resultados satisfatórios de remoção de nitrogênio amoniacal em concentrações de OD inferiores a 0,5 mg L⁻¹, o que é viável em termos econômicos.

O desenvolvimento de estudos que possibilitem reduzir os custos de operação das técnicas de tratamento de efluentes agroindustriais é uma preocupação crescente em todo o mundo (GEEM; KIM, 2014). Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo a otimização das condições operacionais de um reator aerado aplicado à remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca, quanto ao fluxo de ar comprimido e ao tempo de ciclo aplicados no processo.

5.2.2 Material e métodos

5.2.2.1 Módulo experimental

Na Figura 1 é apresentada uma ilustração do módulo experimental, constituído por um reator aerado (a), operando em sistema de batelada. O reator aerado é construído em PVC (Policloreto de Vinila), com volume útil de 4 L. O controle da aeração, utilizando ar comprimido, foi realizado por intermédio de rotâmetro (b), pelo qual a vazão de ar pode ser ajustada manualmente. A difusão de ar no meio líquido ocorreu por meio de tubulações com microfuros em suas extremidades (c).

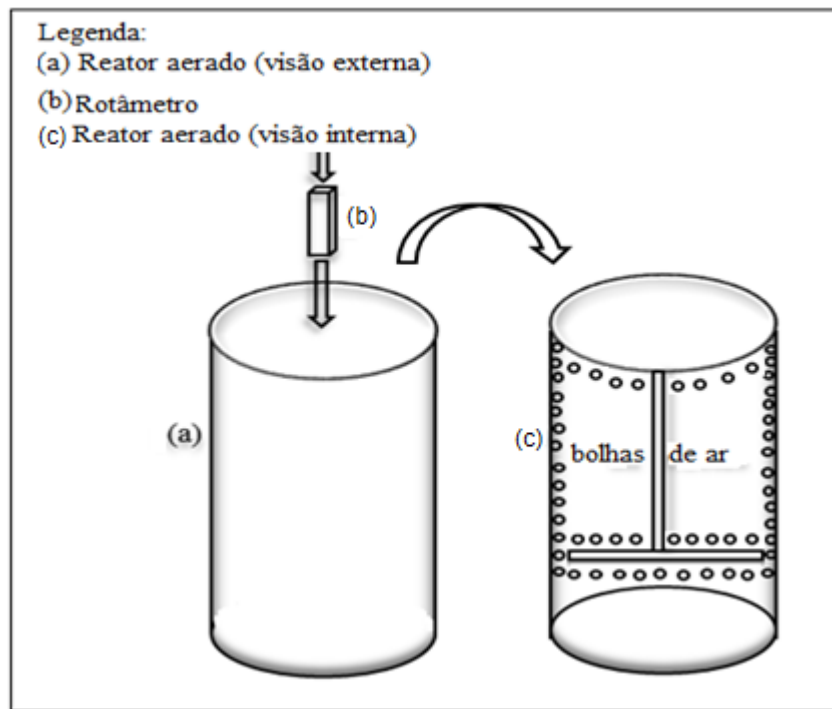


Figura 1 Módulo Experimental.

5.2.2.2 Caracterização do Substrato

Utilizou-se como substrato para o processo de nitrificação a água residuária proveniente da produção de fécula de mandioca de uma fecularia localizada na Região Oeste do Paraná/Brasil (Latitude: -24.427466; Longitude: -53,979081; Elevação: 346 m), tratada previamente em condições anaeróbias, com um tempo de ciclo de 15 dias, a 39,7 °C e 10,75% dos sólidos totais voláteis do reator sendo provenientes do inóculo. Para garantir essa condição foram realizadas misturas de inóculo e substrato de modo a garantir o percentual mínimo de sólidos voláteis provenientes do inóculo, os quais são responsáveis pela oxidação biológica da água residuária.

Estas condições experimentais para o processo de biodigestão anaeróbia foram definidas em estudos preliminares (FLECK et al., 2017), realizados com base em um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), constituído por 12 ensaios, nos quais, por intermédio da função de desejabilidade, otimizaram-se as condições operacionais de temperatura e sólidos totais voláteis provenientes do inóculo, que possibilitam maior remoção de matéria orgânica carbonácea e sólidos totais voláteis do reator de maneira simultânea.

A biodigestão anaeróbia da água residuária do processamento da mandioca, realizada nessas condições experimentais, garante que a relação C:N do afluente utilizado no processo de nitrificação esteja próximo a 3, valor sugerido por Metcalf e Eddy (2003).

O efluente foi previamente caracterizado pela análise dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amoniacal ($N-NH_4^+$), Nitrito ($N-NO_2^-$), Nitrato ($N-NO_3^-$), Alcalinidade Total (AT), Sólidos Voláteis (SV) e pH, seguindo as metodologias apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Métodos utilizados para a caracterização da água residuária

Variáveis	Metodologias
Demanda Química de Oxigênio	Método 5220B (APHA, 2012)
Nitrogênio Amoniacal	Método 4500C (APHA, 2012)
Nitrito	Cromatografia de íons
Nitrato	Cromatografia de íons
Alcalinidade Total	Método 2320B (APHA, 2012)
Sólidos Voláteis	Método 2540G (APHA, 2012)
pH	Método 4500B (APHA, 2012)

5.2.2.3 Inicialização do Reator

O reator aerado recebeu o efluente proveniente do processo de biodigestão anaeróbia e operou com aeração prolongada ($0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$) por 15 dias, sendo esta condição de aeração definida com base no delineamento de tratamentos apresentado na Tabela 2. Neste período foram monitorados os parâmetros pH e alcalinidade. O sistema operou em temperatura ambiente a $29,5 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Neste período, foram retiradas amostras para análises de nitrogênio amoniacal e nitrato, a fim de verificar o início do processo de nitrificação e, por consequência, a aclimatação da biomassa às condições operacionais empregadas. Após esse período, constatada a aclimatação do inóculo, com a conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato, iniciaram-se os ensaios experimentais.

5.2.2.4 Alimentação

A alimentação do reator ocorreu sem aeração, em que o volume de efluente a ser tratado (3 L) foi adicionado a um volume já existe no reator (1 L), correspondente à biomassa em suspensão remanescente do ensaio experimental anterior.

Após a realização de cada ensaio experimental a aeração foi interrompida por um período de 1 hora, a fim de separar o lodo biológico do efluente tratado. A retirada do efluente clarificado (sobrenadante) ocorreu por sifonamento.

Em cada condição experimental retirou-se 25% do volume total (1 L) (biomassa sedimentada) para ser utilizado como inóculo para o ensaio experimental posterior. Para cada condição experimental foram realizados três ensaios. Os dois primeiros ensaios, em cada uma das condições experimentais, tiveram como objetivo a aclimatação da biomassa às condições específicas de aeração. Portanto, os resultados obtidos com os primeiros ensaios foram descartados e apenas os resultados obtidos no terceiro ensaio, com a biomassa aclimatada, foram considerados.

5.2.2.5 Amostragem e análises

As amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa plástica de 20 mL, na qual foi acoplada uma mangueira de silicone de 15 cm de comprimento para padronizar a profundidade de coleta. O monitoramento analítico envolveu análises de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) e nitrato (N-NO_3^-) na partida e na saída do reator, conforme metodologias apresentadas na Tabela 1, com o objetivo de avaliar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato.

Os cálculos das eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato foram realizados por intermédio das Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\text{Remoção N - NH}_4^+ (\%) = \left[\frac{([\text{N - NH}_4^+]_i - [\text{N - NH}_4^+]_f)}{[\text{N - NH}_4^+]_i} \right] \times (100) \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que:

$[\text{N-NH}_4^+]_i$ - concentração inicial de nitrogênio amoniacal (mg L^{-1});

$[\text{N-NH}_4^+]_f$ - concentração final de nitrogênio amoniacal (mg L^{-1}).

$$\text{Conversão (N - NO}_3^-) (\%) = \left[(1) - \left(\frac{([\text{N - NH}_4^+]_i - [\text{N - NO}_3^-]_f)}{[\text{N - NH}_4^+]_i} \right) \right] \times (100) \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que:

$[\text{N-NH}_4^+]_i$ - concentração inicial de nitrogênio amoniacal (mol L^{-1});

$[\text{N-NO}_3^-]_f$ - concentração final de nitrato (mol L^{-1}).

5.2.2.6 Monitoramento do processo

Os parâmetros pH e alcalinidade foram monitorados a fim de garantir a estabilidade do processo de nitrificação. A alcalinidade do sistema foi corrigida com bicarbonato de cálcio (NaHCO_3) para garantir a concentração de 7,14 mg de CaCO_3 por mg de nitrogênio amoniacal oxidado, seguindo recomendações de Metcalf e Eddy (2003).

Os ensaios experimentais ocorreram em ambiente fechado com baixa variação térmica. A temperatura média de operação do sistema foi de $29,5 \pm 1,5$ °C. De acordo com Henze et al. (2001), para a nitrificação a temperatura ótima está entre 28 e 36 °C.

5.2.2.7 Otimização do processo de nitrificação

Foram controlados os parâmetros tempo de ciclo e fluxo de ar, sendo seus efeitos sobre a remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), ou seja, um esquema fatorial de tratamentos 2^2 , incluindo 4 ensaios fatoriais, 4 ensaios axiais e 3 repetições no ponto central,

totalizando 11 ensaios. Na Tabela 2 observa-se a matriz do delineamento de tratamentos com os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 2 Delineamento de tratamentos

Ensaio	Tempo de ciclo		Fluxo de ar	
	valor codificado (x_1)	valor real (horas)	valor codificado (x_2)	valor real ($L \text{ min}^{-1} L_{\text{reactor}}^{-1}$)
1	-1	12	-1	0,08
2	-1	12	1	0,22
3	1	36	-1	0,08
4	1	36	1	0,22
5	-1,41	7,08	0	0,15
6	1,41	40,92	0	0,15
7	0	24	-1,41	0,05
8	0	24	1,41	0,25
9	0	24	0	0,15
10	0	24	0	0,15
11	0	24	0	0,15

Para as variáveis respostas (remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato) foram gerados modelos matemáticos quadráticos representativos do processo, obtidos a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento de tratamentos, utilizando o software Statistica (versão 11.0) (STATSOFT, 2011). O modelo matemático codificado ajustado a partir dos dados experimentais para remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato é apresentado na Equação 6.

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e \quad \text{Eq. (6)}$$

Em que:

y - variável resposta;

β - coeficientes de regressão;

x_1 - valor codificado de tempo de ciclo;

x_2 - valor codificado de fluxo de ar;

e - erro.

Por intermédio da Equação 7 é possível realizar a codificação dos valores de tempo de ciclo e fluxo de ar aplicados nos modelos matemáticos.

$$x_i = \frac{z_i - z_m}{\frac{\Delta z}{2}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que:

x_i - valor codificado da variável independente;

z_i - valor real da variável independente;

z_m - valor médio entre os níveis +1 e -1;

Δ_z - diferença entre os níveis +1 e -1.

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes controladas no sistema, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980), utilizando o software Statistica (versão 11.0) (STATSOFT, 2011).

A significância estatística dos modelos matemáticos foi testada pela Análise de Variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 90%. Os modelos matemáticos foram posteriormente validados com base em dados de eficiência de remoção nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, obtidos em um ensaio de validação conduzido em condições de tempo de ciclo e fluxo de ar dentro dos limites em que foram gerados.

5.2.3 Resultados e discussão

5.2.3.1 Caracterização do substrato

Na Tabela 3 é possível observar a caracterização do substrato utilizado para o processo de nitrificação. A relação alcalinidade:N-NH₄⁺ foi de 6,46 ($\pm 0,45$), valor inferior a 7,14 mg CaCO₃ por mg de nitrogênio amoniacal a ser oxidado, sugerido por Metcalf e Eddy (2003). Dessa forma, antes do início de cada batelada a alcalinidade foi corrigida com a adição de bicarbonato de sódio.

Tabela 3 Caracterização do substrato

Variáveis	Unidade	Valor médio*
Demanda química de oxigênio	mg L ⁻¹	568,05 ($\pm 75,03$)
Nitrogênio amoniacal	mg L ⁻¹	200,55 ($\pm 29,39$)
Nitrito	mg L ⁻¹	2,15 ($\pm 0,12$)
Nitrato	mg L ⁻¹	3,63 ($\pm 0,20$)
Alcalinidade total	mg L ⁻¹	1.294,80 ($\pm 22,12$)
Sólidos voláteis	mg L ⁻¹	1.796,00 ($\pm 151,23$)
pH	-	7,35 ($\pm 0,33$)

* Valores calculados com base no substrato utilizado em todos os ensaios do delineamento de tratamentos.

Para a eficiência do processo de nitrificação, a relação C:N deve ser baixa (HU et al., 2009), preferencialmente menor que 3 (METCLAF; EDDY, 2003). A água residuária proveniente do processamento da mandioca, após a etapa de biodigestão anaeróbia,

apresentou relação DQO:N-NH₄⁺ de 2,83 ($\pm 0,14$), ideal para o desenvolvimento de bactérias nitrificantes.

A água residuária apresentou pH de 7,35 ($\pm 0,33$), valor ótimo para o processo de nitrificação, que, de acordo com Wef et al. (2005), está na faixa de 6,5 a 8,0. Tendo em vista a necessidade de fornecer alcalinidade ao substrato, foi possível adicionar bicarbonato de sódio sem extrapolar a faixa ótima de pH para os microrganismos nitrificantes.

5.2.3.2 Remoção de nitrogênio amoniacal

Na Tabela 4 é possível observar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal nas diferentes condições do delineamento de tratamentos. A maior remoção, de 96,62%, ocorreu nas condições de 24 horas e 0,15 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹, sendo este um dos ensaios conduzidos na condição de ponto central. Lopes et al. (2015), ao avaliarem a influência do fluxo de ar e do tempo de ciclo sobre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária de abatedouro de aves, obtiveram maior eficiência, de 85,16%, nas condições de 14,25 horas e 0,50 L L⁻¹ min⁻¹.

Tabela 4 Eficiência de remoção de N-NH₄⁺

Tempo de ciclo (horas)	Fluxo de ar (L min ⁻¹ L _{reator} ⁻¹)	NH ₄ ⁺ inicial (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ final (mg L ⁻¹)	Remoção de NH ₄ ⁺ (%)
-1 (12,00)	-1 (0,08)	209,02	148,52	28,95
-1 (12,00)	1 (0,22)	193,48	32,88	83,01
1 (36,00)	-1 (0,08)	158,90	19,20	87,92
1 (36,00)	1 (0,22)	191,54	15,98	91,66
-1,41 (7,08)	0 (0,15)	186,69	140,99	24,48
1,41 (40,92)	0 (0,15)	216,15	92,55	57,19
0 (24,00)	-1,41 (0,05)	167,18	29,14	82,57
0 (24,00)	1,41 (0,25)	259,34	40,93	84,22
0 (24,00)	0 (0,15)	235,37	19,14	91,87
0 (24,00)	0 (0,15)	219,32	7,42	96,62
0 (24,00)	0 (0,15)	169,04	16,15	90,45

As menores remoções de nitrogênio amoniacal, de 24,48 e 28,95%, ocorreram nas condições 7,08 horas e 0,15 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹ e 12,00 horas e 0,08 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹, respectivamente, o que é justificado por Liu e Wang (2015), ao afirmarem que é comumente aceita a ideia de que em condições mais restritas de aeração a eficiência do processo de nitrificação é reduzida, principalmente para baixos tempos de ciclo.

Comparado a outros estudos que tinham como objetivo a nitrificação de efluentes agroindustriais aplicando diferentes condições de fluxo de ar (ZENATTI et al., 2009; DALLAGO et al., 2012; MEES et al., 2011; LOPES et al., 2015), o presente estudo obteve elevada eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com menor aeração.

De acordo com Liu e Wang (2013), é possível obter elevada eficiência no processo de nitrificação em condições restritas de aeração utilizando maiores tempos de operação do sistema, o que representa ganhos econômicos. Com base nos resultados obtidos no presente estudo, ao aplicar uma aeração reduzida no processo de nitrificação, os ganhos econômicos advêm da aquisição de aeradores de menor potência, com menor consumo de energia elétrica e custos reduzidos de manutenção.

De acordo com as informações apresentadas na Tabela 5, é possível observar que a maior conversão de nitrogênio amoniacal a nitrato, de 24,81%, ocorreu nas condições de 40,92 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, e a menor conversão, de 11,65%, ocorreu nas condições de 7,08 horas e $0,15 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, mesmas condições operacionais em que ocorreu a menor remoção de nitrogênio amoniacal do sistema. A concentração de nitrogênio amoniacal remanescente, não convertida em nitrato, foi convertida principalmente em nitrito, energia, hidrogênio, água e utilizada para o crescimento da biomassa responsável pelo processo de oxidação.

Tabela 5 Conversão para nitrato

Tempo de ciclo (horas)	Fluxo de ar ($\text{L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$)	Conversão para N-NO_3^- (%)
-1 (12,00)	-1 (0,08)	13,09
-1 (12,00)	1 (0,22)	14,76
1 (36,00)	-1 (0,08)	14,42
1 (36,00)	1 (0,22)	23,62
-1,41 (7,08)	0 (0,15)	11,65
1,41 (40,92)	0 (0,15)	24,81
0 (24,00)	-1,41 (0,05)	18,03
0 (24,00)	1,41 (0,25)	22,68
0 (24,00)	0 (0,15)	21,74
0 (24,00)	0 (0,15)	22,25
0 (24,00)	0 (0,15)	20,56

5.2.3.3 Análise dos efeitos das variáveis independentes

Na Tabela 6 são apresentados os efeitos dos fatores estudados sobre a remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato. O efeito de um fator pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorremos todos os níveis desse fator, independentemente dos demais fatores (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

O tempo de ciclo (termos linear e quadrático) e a interação entre os fatores apresentaram efeito significativo sobre a remoção de nitrogênio amoniacal, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%. Devido à grande variabilidade inerente ao processo de tratamento de efluentes envolvendo microrganismos, consideram-se

significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% ($p < 0,1$). O efeito significativo desse fator para o processo de nitrificação de efluentes agroindustriais foi descrito também por Mees et al. (2013), Lopes et al. (2015) e Zenatti et al. (2009).

O tempo de ciclo e o fluxo de ar (termos lineares) apresentaram efeito positivo, ou seja, a passagem do nível baixo para o nível alto dos fatores estudados aumentou a remoção de nitrogênio amoniacal no reator aerado.

Para a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato, o tempo de ciclo (termos linear e quadrático) e o fluxo de ar (termo linear) apresentaram efeito significativo na eficiência do tratamento, sendo que apenas para os termos lineares e a interação entre os fatores o efeito é positivo sobre a variável resposta.

Tabela 6 Análise de efeitos para remoção de $N-NH_4^+$ e conversão para $N-NO_3^-$

Variável-resposta	Fator	Efeito	p-valor
Remoção de $N-NH_4^+$	Média	92,94	$3,80E-05^*$
	Tempo de ciclo (L)	28,52	0,02*
	Tempo de ciclo (Q)	-46,90	$5,36E-03^*$
	Fluxo de ar (L)	15,08	0,13
	Fluxo de ar (Q)	-4,09	0,70
	Tempo de ciclo x Fluxo de ar	-25,16	0,09*
Conversão para $N-NO_3^-$	Média	21,53	$1,90E-05^*$
	Tempo de ciclo (L)	7,21	$7,93E-03^*$
	Tempo de ciclo (Q)	-4,73	0,07*
	Fluxo de ar (L)	4,37	0,05*
	Fluxo de ar (Q)	-2,59	0,25
	Tempo de ciclo x Fluxo de ar	3,77	0,17

*Estatisticamente significativo com 90% de confiança.

5.2.3.4 Análise de variância para remoção de nitrogênio amoniacal

Como pode ser observado na Tabela 7, o tempo de ciclo (termos linear e quadrático) e a interação entre os fatores (tempo de ciclo e fluxo de ar) influenciaram significativamente na remoção biológica do nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente do processamento da mandioca, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%. A importância desses fatores, como sendo limitantes para o processo de nitrificação, é descrita por Liu e Wang (2013), Liu e Wang (2015) e Lopes et al. (2015). Para a conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato é possível observar que o tempo de ciclo (termos linear e quadrático) e o fluxo de ar (termo linear) exerceram influência significativa na eficiência do processo. Entretanto, os termos não significativos foram mantidos nos modelos matemáticos, como forma de aumentar a proporção da variabilidade total das respostas explicadas pelos modelos de regressão.

Tabela 7 Análise de variância para remoção de N-NH₄⁺ e conversão para N-NO₃⁻

Variável-resposta	Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	p-valor
Remoção de N-NH ₄ ⁺	Tempo de ciclo (L)	1621,96	1	1621,96	0,02*
	Tempo de ciclo (Q)	3080,89	1	3080,89	5,36E-03*
	Fluxo de ar (L)	453,25	1	453,25	0,13
	Fluxo de ar (Q)	23,41	1	23,41	0,70
	Tempo de ciclo x Fluxo de ar	633,03	1	633,03	0,09*
	Resíduo	698,91	5	139,78	
Total		6511,45	10		
Conversão para N-NO ₃ ⁻	Tempo de ciclo (L)	103,60	1	103,60	7,93E-03*
	Tempo de ciclo (Q)	31,32	1	31,32	0,07*
	Fluxo de ar (L)	38,07	1	38,07	0,05*
	Fluxo de ar (Q)	9,41	1	9,41	0,25
	Tempo de ciclo x Fluxo de ar	14,18	1	14,18	0,17
	Resíduo	28,40	5	5,68	
Total		224,98	10		

* Estatisticamente significativo com 90% de confiança.

5.2.3.5 Modelos matemáticos representativos do processo

Os modelos matemáticos representativos do processo, para remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente do processamento da mandioca e conversão a nitrato, são apresentados nas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\text{Remoção de NH}_4^+ (\%) = 92,94 + 14,26x_1 - 23,45x_1^2 + 7,54x_2 - 2,04x_2^2 - 12,58x_1x_2 \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\text{Conversão para NO}_3^- (\%) = 21,53 + 3,60x_1 - 2,36x_1^2 + 2,18x_2 - 1,30x_2^2 + 1,88x_1x_2 \quad \text{Eq. (9)}$$

Em que:

x_1 - valor codificado de tempo de ciclo;

x_2 - valor codificado de fluxo de ar.

5.2.3.6 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos

Na Tabela 8 é possível observar a Análise de Variância (ANOVA) para a validação estatística dos modelos matemáticos representativos do processo de remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente do processamento da mandioca e conversão a nitrato. Os modelos matemáticos representativos do processo são estatisticamente significativos, apresentando p-valores de 0,058 e 0,073, menores do que o nível de significância adotado (10%), explicando a variabilidade total das respostas em 89,26 e 87,38%, para remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, respectivamente. Nesse contexto, pode-se inferir que os modelos matemáticos possuem um bom ajuste estatístico aos dados experimentais.

Tabela 8 Resumo da ANOVA para os modelos matemáticos propostos

Variável-resposta	Fonte de variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	p-valor	R ²
Remoção de N-NH ₄ ⁺	Regressão	5812,54	5	1162,51	0,058*	89,26
	Resíduos	698,91	5	139,78		
	Total	6511,45	10			
Conversão para N-NO ₃ ⁻	Regressão	196,58	5	39,32	0,073*	87,38
	Resíduos	28,40	5	5,68		
	Total	224,98	10			

* Estatisticamente significativo com 90% de confiança.

5.2.3.7 Superfícies de respostas para remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato

Na Figura 2 são apresentadas as superfícies de respostas representativas dos modelos matemáticos propostos para a simulação teórica da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária do processamento da mandioca e conversão a nitrato. Conforme pode ser observado na Figura 2(a), para a maior remoção de nitrogênio amoniacal, a faixa ótima de tempo de ciclo e fluxo de ar está entre 20 e 36 horas e 0,15 e 0,25 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹, respectivamente.

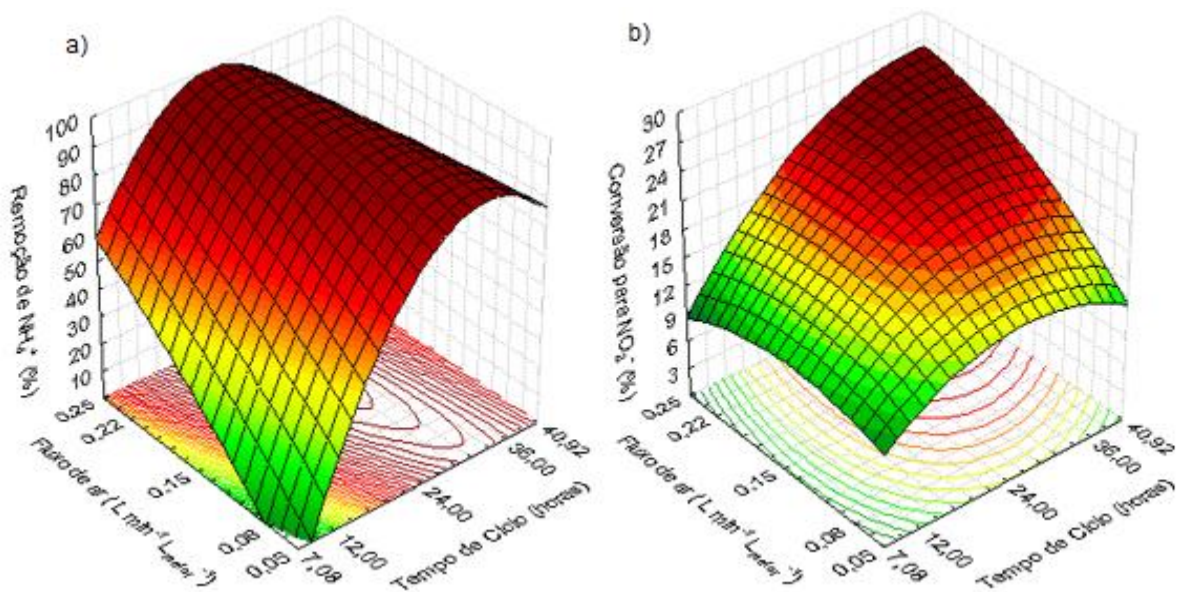


Figura 2 Superfície de resposta para remoção de N-NH₄⁺ (a) e conversão para N-NO₃⁻ (b).

De acordo com a Figura 2(b), para a maior conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato, fator importante para a continuidade do tratamento biológico da água residuária proveniente do processamento da mandioca por intermédio da técnica de desnitrificação (DALLAGO et al., 2012), o reator aerado deve operar em condições superiores ao ponto central para os dois fatores avaliados. Observa-se uma tendência de aumento de eficiência de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato em tempos de ciclo e fluxos de ar superiores aos investigados no presente estudo. Em níveis inferiores dos fatores estudados a eficiência do processo de nitrificação é reduzida.

5.2.3.8 Aplicação da função de desejabilidade

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos dos fatores em estudo, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980). Conforme pode ser observado na Figura 3, os valores ótimos de tempo de ciclo e fluxo de ar que resultam em maiores remoções de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, simultaneamente, são de 29,25 horas (0,43723) e 0,22 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹ (1,0132), respectivamente.

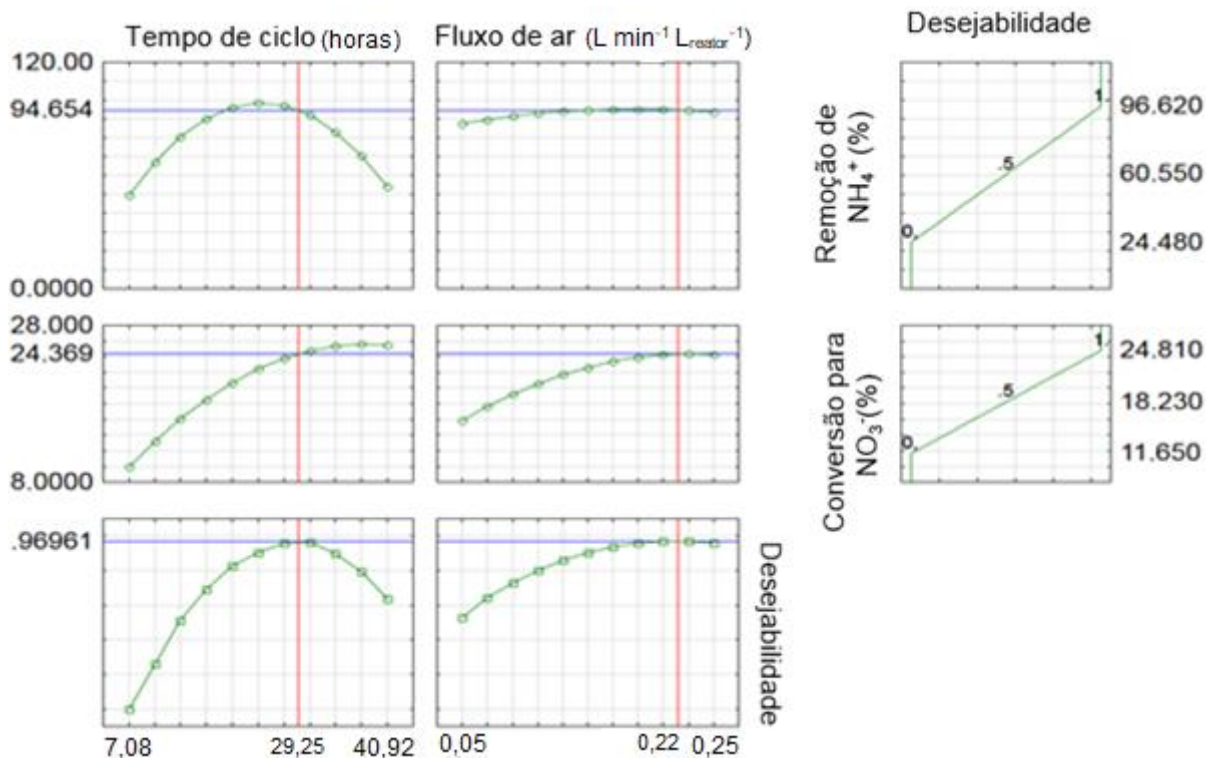


Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade.

Ao aplicar a função de desejabilidade é possível reduzir a aeração empregada para a conversão a nitrato, mantendo elevada eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, tendo em vista que os resultados apresentados na Figura 2(b) mostram uma tendência de aumento de conversão a nitrato em aerações superiores às consideradas no presente estudo. Desta forma, ao avaliar de maneira simultânea as variáveis-respostas é possível otimizar a oxidação de nitrogênio amoniacal e, além disso, reduzir os custos operacionais do sistema de tratamento, com a aquisição de aeradores de menor potência.

5.2.3.9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos

Na Tabela 9 observa-se as eficiências prevista e observada para a remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato da água residuária do processamento da mandioca, com base em um ensaio de validação realizado nas condições ótimas de operação do sistema, com duração de 29,25 horas e fluxo de ar de 0,22 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹. Os modelos matemáticos representativos do processo descreveram satisfatoriamente a eficiência de

remoção de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, apresentando erros de 2,87 e 3,70%, respectivamente, os quais são aceitáveis, tendo em vista que a nitrificação é uma técnica biológica de tratamento de efluentes com elevada variabilidade intrínseca ao processo.

Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos

Variável	Eficiência predita (%)	Eficiência Observada (%)	Erro (%)
Remoção de N-NH ₄ ⁺	94,66	92,02	2,87
Conversão para N-NO ₃ ⁻	24,36	23,49	3,70

5.2.4 Conclusão

Os valores ótimos de tempo de ciclo e fluxo de ar que resultam em maiores remoções de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, simultaneamente, são de 29,25 horas (0,43723) e 0,22 L min⁻¹ L_{reator}⁻¹ (1,0132), respectivamente.

A técnica de nitrificação mostrou-se eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente do processamento da mandioca, apresentando, em condições otimizadas de tempo de ciclo e fluxo de ar, eficiência superior a 90%, o que é importante em termos ambientais, tendo em vista o impacto ambiental da amônia sobre os cursos hídricos receptores. Além disso, a otimização da conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato é importante para a etapa de desnitrificação, realizada posteriormente em condições anóxicas, a fim de oxidar o nitrato a gás nitrogênio (N₂).

Em comparação a estudos similares constatou-se a possibilidade de obter-se elevada eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal utilizando condições mais restritas de aeração em tempos de ciclos superiores, o que representa ganhos econômicos, tendo em vista a necessidade de aquisição de aeradores de menor potência, com gastos energéticos e de manutenção reduzidos.

5.2.5 Referências

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th ed. Washinton, DC – EUA: Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.

COURTENS, E. N. P.; BOON, N.; DE SCHRYVER, P.; VLAEMINCK, S. E. Increased salinity improves the thermotolerance of mesophilic nitrification. **Environmental Biotechnology**, v. 98, p. 4691-4699, 2014.

COURTENS, E. N. P.; VANDEKERCKHOVE, T.; PRAT, D.; VILCHEZ-VARGAS, R.; VITAL, M.; PIEPER, D. H.; MEERBERGEN, K.; LIEVENS, B.; BOON, N.; VLAEMINCK, S. E. Empowering a mesophilic inoculum for thermophilic nitrification: Growth mode and temperature pattern as critical proliferation factors for archaeal ammonia oxidizers. **Water Research**, Oxford, v. 92, n. 1, p. 94-103, 2016.

DALLAGO, R. C.; GOMES, S. D.; MEES, J. B. R.; ASSIS, T. M.; HASAN, S. D. M.; KUNZ, A. Nitrification and denitrification of a poultry slaughterhouse wastewater according to cycle time and ammoniacal nitrogen concentration using surface response methodology. **Journal of food, agriculture & environmental**, v. 10, n. 2, p. 856-860, 2012.

DERRINGER G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several responses variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E.; ANDRADE, M. A. M.; FRARE, L. M. Optimization of anaerobic treatment of cassava processing wastewater. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 37, n. 3, p. 574-590, 2017.

FONTENOT, Q.; BONVILLAIN, C.; KILGEN, M.; BOOPATHY, R. Effects of temperature, salinity, and carbon: nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, p. 1700-1703, 2007.

GEEM, Z. W.; KIM, J-H. Wastewater treatment optimization for fish migration using harmony search. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2014, p. 1-5, 2014.

HE, T.; LI, Z.; SUN, Q.; XU, Y.; YE, Q. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by *Pseudomonas tolaasii* Y-11 without nitrite accumulation during nitrogen conversion. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 200, n. 1, p. 493-499, 2016.

HENZE, M.; HARREMÖES, P.; ARVIN, E.; LA COUR JANSEN, J. **Wastewater treatment: Biological and chemical process**. 3th ed. Berlin, Germany: Springer. 2001. 430 p.

HU, J.; LI, D.; LIU, Q.; TAO, Y.; HE, X.; WANG, X.; LI, X.; GAO, P. Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. **Journal Environmental Sciences**, v. 21, n. 3, p. 387-394, 2009.

HU, Z.; LOTTI, T.; KREUK, M.; KLEERBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M.; KRUIT, J.; JETTEN, M. S. M.; KARTAL, B. Nitrogen removal by a nitritation-anammox bioreactor at low temperature. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 8, p. 2807-2812, 2013.

JESCHKE, C.; FALAGÁN, C.; KNÖLLER, K.; SCHULTZE, M.; KOSCHORRECK, M. No Nitrification in Lakes Below pH 3. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 24, p. 14018-14023, 2013.

LIU, G.; WANG, J. Long-term low DO enriches and shifts nitrifier community in activated sludge. **Environmental Technology & Technology**, v. 47, n. 10, p. 5109-5117, 2013.

LIU, G.; WANG, J. Quantifying the chronic effect of low DO on the nitrification process. **Chemosphere**, v. 141, n. 1, p. 19-25, 2015.

LOPES, C. L.; MEES, J. B. R.; SENE, L.; CARVALHO, K. Q.; CHRIST, D.; GOMES, S. D. Effect of cycle time and airflow in biological nitrogen removal from poultry slaughterhouse wastewater using sequencing batch reactor. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 35, n. 3, p. 567-577, 2015.

MARCOS, A.; AL-KASSIR, A.; MOHAMAD, A. A.; CUADROS, F.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ. Combustible gas production (methane) and biodegradation of solid and liquid mixtures of meat industry wastes. **Applied Energy**, v. 87, n. 5, p. 1729-1735, 2010.

MEES, J. B. R.; GOMES, S. D.; BOAS, M. A. V.; GOMES, B. M.; PASSIG, F. H. Kinetic behavior of nitrification in the post-treatment of poultry wastewater in a sequential batch reactor. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 5, p. 954-964, 2011.

MEES, J. B.; GOMES, S. D.; HASAN, S. D.; GOMES, B. M.; BOAS, M. A. V. Nitrogen removal in a SBR operated with and without pre-denitrification: effect of the carbon:nitrogen ratio and the cycle time. **Environmental Technology**, v. 34, p. 1-18, 2013.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering treatment, disposal and reuse**. 3th ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

NASU, É. G. C.; FORMENTINI, H. M.; FURLANETTO, C. Effect of manipueira on tomato plants infected by the nematode *Meloidogyne incognita*. **Crop protection**, v. 78, n. 1, p. 193-197, 2015.

RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. 2a. ed. São Paulo: 2014.

STATSOFT Inc. (2011). **STATISTICA** (Data Analysis Software System). Versão 11.0. Disponível em: <www.statsoft.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

VAN KESSEL, M. A. H. J.; SPETH, D. R.; ALBERTSEN, M.; NIELSEN, P. H.; Op Den CAMP, H. J. M.; KARTAL, B.; JETTEN, M. S. M.; LÜCKER, S. Complete nitrification by a single microorganism. **Nature**, v. 528, p. 555-559, 2015.

WEF – Water Environment Federation; ASCE – American Society of Civil Engineers; EWRI – Environmental Water Resources Institute. **Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants (Asce Manual and Reports on Engineering Practice)**. New York: McGraw-Hill, 2005.

ZENATTI, D. C.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; COSTANZI, R. N.; HASAN, S. D. M.; GENTELINI, A. L. Nitrificação de efluente de abatedouro de tilápia em função da aeração e tempo de reação. **Revista de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 6, p. 750-754, 2009.

ZHANG, Q.; HE, J.; TIAN, M.; MAO, Z.; TANG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 19, p. 8899-8906, 2011.

5.3 ARTIGO 3 – Otimização do processo de desnitrificação da água residuária da produção de fécula de mandioca

RESUMO

Devido à elevada concentração de matéria orgânica e nutrientes, a água residuária do processamento da mandioca deve ser adequadamente tratada para evitar efeitos adversos sobre o equilíbrio natural do ecossistema. O presente estudo teve como objetivo a otimização das condições operacionais de temperatura e relação DQO:N empregadas na desnitrificação da água residuária da produção de fécula de mandioca. Utilizou-se um reator anóxico, com volume útil de 2 L, operado em sistema de batelada. A água residuária afluyente do processo de desnitrificação havia sido previamente tratada em condições operacionais otimizadas de biodigestão anaeróbia e nitrificação. Foram controlados os parâmetros temperatura e relação DQO:N, sendo seus efeitos sobre a remoção de nitrito e nitrato avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com etanol como fonte externa de carbono. A otimização simultânea das variáveis-respostas foi realizada utilizando a técnica da função de desejabilidade. Os modelos matemáticos representativos do processo são estatisticamente significativos para remoção de nitrito e nitrato. Os valores ótimos de temperatura e relação DQO:N que resultam em maiores eficiências de remoções de nitrito e nitrato, simultaneamente, são de 24,32 °C e 5,81, respectivamente. As eficiências de remoção de nitrito e nitrato estimadas nestas condições operacionais foram de 97,46 e 98,70%, respectivamente.

Palavras-chave: Delineamento Composto Central Rotacional, função de desejabilidade, nitrogênio, otimização de processos, reator anóxico.

ABSTRACT

Due to high concentration of organic matter and nutrients, the wastewater of the cassava processing must be adequately treated to avoid adverse effects on the natural balance of the ecosystem. The present study had as its objective the optimization of the operational conditions of temperature and COD:N ratio employed in the denitrification of the wastewater of cassava starch production. An anoxic reactor, with a useful volume of 2 L, operating in a batch system was used. The affluent wastewater from the denitrification process had been previously treated under optimized operating conditions of anaerobic biodigestion and nitrification. The temperature and COD:N ratio were monitored, and their effects on nitrite and nitrate removal were evaluated using a Central Composite Rotational Design (CCRD), with ethanol as an external carbon source. The simultaneous optimization of the response variables was performed using the desirability function technique. The mathematical models representative of the process are statistically significant for removal of nitrite and nitrate. The optimum values of temperature and COD:N ratio which result in higher efficiencies of nitrite and nitrate removals, simultaneously, are 24.32 °C and 5.81, respectively. The nitrite and nitrate removal efficiencies estimated under these operating conditions were 97.46 and 98.70%, respectively.

key-words: Central Composite Rotational Design, desirability function, nitrogen, process optimization, anoxic reactor.

5.3.1 Introdução

Como consequência do desenvolvimento agroindustrial, a geração de resíduos orgânicos supera os níveis da capacidade natural de degradação biológica, exigindo o

aprimoramento das técnicas de tratamento disponíveis (MARCOS et al., 2010) como, por exemplo, a biodigestão anaeróbia (AHLBERG-ELIASSON et al., 2017), nitrificação (VAN KESSEL et al., 2015) e desnitrificação (HOSSAKA et al., 2012).

No âmbito da produção de alimentos, as feculárias de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) se destacam, pois, segundo Zhang et al. (2011), a água residuária do processamento da mandioca, quando não adequadamente tratada, resulta na deterioração do equilíbrio ecológico. De acordo com Hasan et al. (2015), o processamento da mandioca gera efluentes líquidos com elevadas concentrações de demanda química de oxigênio (4000 mg L^{-1}) e cianeto ($3,5 \text{ mg L}^{-1}$), componentes indesejáveis ao ecossistema e aos seres humanos.

No entanto, de acordo com Wang et al. (2012), somente nos últimos anos, estudos relacionados ao tratamento das águas residuárias do processamento da mandioca foram realizados como forma de minimizar a poluição associada ao efluente líquido proveniente da extração da fécula como, por exemplo, os trabalhos de Wang et al. (2012), Paulo et al. (2013) e Kuczman et al. (2014).

Uma das principais características do efluente de feculárias é a presença de nutrientes (NASU et al., 2015), dentre os quais, o nitrogênio. A concentração de nitrogênio total da água residuária de feculárias apresenta variações em diferentes estudos: $247,0 \text{ mg L}^{-1}$ (FLECK et al., 2017), $524,5 \text{ mg L}^{-1}$ (SUN et al., 2012), $167,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CARDOSO et al., 2009).

Embora a água residuária de fecularia tenha uma elevada concentração de nitrogênio, não tem sido observada com frequência a aplicação do tratamento biológico convencional para a remoção deste constituinte. Além do tratamento convencional, algumas variações das técnicas de remoção de nitrogênio se destacam, como, por exemplo: processo ANAMMOX, processo SHARON e desnitrificação heterotrófica.

A remoção de nitrogênio durante o tratamento de efluentes agroindustriais se faz necessária devido ao impacto adverso sobre o ecossistema (HU et al., 2013). A nitrificação é um processo biológico realizado em condições aeróbias, no qual ocorre a conversão de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) a nitrito (N-NO_2^-) e posteriormente a nitrato (N-NO_3^-) (RAHMAN et al., 2011), sendo estes utilizados como aceptores de elétrons no processo de desnitrificação (TONETTI et al., 2013), processo anóxico, no qual ocorre a redução destes compostos a nitrogênio gasoso (N_2) (HOSSAKA et al., 2012).

Para que a desnitrificação ocorra é necessária uma fonte de carbono orgânico que atuará como doador de elétrons (SÁNCHEZ et al., 2000), a qual pode ser adicionada ao efluente ou estar naturalmente disponível. As fontes externas de carbono comumente utilizadas nos processos anóxicos são: metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), metano (CH_4), acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), ácido acético (CH_3COOH) ou glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (LEE et al., 2013; GONG et al., 2013).

Nos países do hemisfério norte, o metanol é amplamente utilizado como fonte externa de carbono para o processo de desnitrificação. Já no Brasil, o etanol é produzido em grande

escala a partir da cana-de-açúcar e apresenta custo inferior ao metanol. Também o gás metano, produzido durante a digestão anaeróbia de materiais orgânicos, processo estabelecido como tecnologia eficiente para remoção de matéria orgânica, é um composto empregado como fonte interna de elétrons para a desnitrificação (SANTOS et al., 2004).

As bactérias desnitrificantes são menos sensíveis às condições ambientais quando comparadas as bactérias nitrificantes. Entretanto, alguns fatores devem ser otimizados para que o processo anóxico de tratamento de efluentes agroindustriais ocorra de maneira eficiente, dentre os quais a temperatura (KLEIN et al., 2017; HENZE et al., 2001) e a relação carbono/nitrogênio (C:N) (HELMER-MADHOC et al., 2002) se destacam devido ao efeito direto sobre o metabolismo microbiano.

O efeito da temperatura sobre a eficiência da desnitrificação manifesta-se na taxa de crescimento dos microrganismos (KLEIN et al., 2017). Henze et al. (2001) afirmam que em temperaturas inferiores a 5 °C a taxa de desnitrificação é reduzida, a qual aumenta com o aumento gradativo da temperatura, até aproximadamente 35 °C. Entretanto, temperaturas entre 20 e 30 °C são amplamente empregadas em estações de tratamento de efluentes líquidos.

A razão C:N pode ser considerada como a relação entre a DQO do efluente com o nitrogênio nas formas de nitrato e nitrito (LEE et al., 2004). De acordo com Helmer-Madhoc et al. (2002), com uma relação C:N maior do que 4, a taxa de desnitrificação se incrementa de um fator de 1,5 a 1,7. Relações C:N menores do que 2,5 não possibilitam uma desnitrificação satisfatória, sendo necessária a adição de uma fonte externa de carbono ao reator anóxico.

O desenvolvimento de estudos que possibilitem reduzir os custos operacionais das técnicas de tratamento de efluentes agroindustriais é uma preocupação crescente em todo o mundo (GEEM; KIM, 2014), sendo a otimização de processos uma ferramenta de apoio passível de utilização. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo a otimização das condições de temperatura e relação DQO:N empregadas no processo de desnitrificação da água residuária da produção de fécula de mandioca.

5.3.2 Material e métodos

5.3.2.1 Módulo experimental

A Figura 1 apresenta uma ilustração do módulo experimental, constituído por um reator anóxico (não aerado), com volume útil de 2 L, operado em sistema de batelada. Utilizou-se um fermentador de bancada Biostat B (B. Braun Biotech International), o qual possibilita o monitoramento e o ajuste constante das condições de pH, temperatura (°C) e agitação (rpm) empregadas no processo de desnitrificação da água residuária do processamento da mandioca.



Figura 1 Módulo Experimental.

5.3.2.2 Caracterização do substrato

Utilizou-se como substrato para o processo de desnitrificação a água residuária da produção de fécula de mandioca de uma fecularia localizada na Região Oeste do Paraná/Brasil (Latitude: -24.427466; Longitude: -53,979081; Elevação: 346 m) tratada previamente em condições anaeróbias e aeróbias otimizadas.

Para o processo de biodigestão anaeróbia, o biodigestor operou durante 15 dias, a 39,7 °C, com 10,75% dos sólidos totais voláteis do reator sendo provenientes do inóculo, conforme condições operacionais previamente otimizadas por Fleck et al. (2017). A biodigestão anaeróbia da água residuária proveniente do processamento da mandioca, realizada nessas condições experimentais, garante que a relação C:N do afluente utilizado no processo de nitrificação esteja próximo a 3, valor sugerido por Andrade et al. (2010).

Em condições aeróbias, a água residuária proveniente do tratamento anaeróbio foi nitrificada por um tempo de ciclo de 29,25 horas e fluxo de ar de $0,22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, conforme condições experimentais previamente otimizadas, utilizando a função de desejabilidade, proposta por Derringer e Suich (1980). Estas condições experimentais resultam em maiores remoções de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato simultaneamente. De acordo com Liu e Wang (2013), é possível obter elevada eficiência no processo de nitrificação em condições restritas de aeração, utilizando maiores tempos de operação do sistema, o que representa ganhos econômicos ao processo, principalmente com a aquisição de aeradores de menor potência, com menor consumo de energia elétrica e custos reduzidos de manutenção.

O afluente do processo de desnitrificação foi previamente caracterizado pela análise dos parâmetros demanda química de oxigênio (DQO), nitrito (N-NO_2^-), nitrato (N-NO_3^-), pH e alcalinidade total, seguindo as metodologias apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Métodos utilizados para a caracterização da água residuária

Variáveis	Metodologias
Demanda Química de Oxigênio	Método 5220B (APHA, 2012)
Nitrito	Método 4500B (APHA, 2012)
Nitrato	SILVA (1997)
pH	Método 4500B (APHA, 2012)
Alcalinidade Total	Método 2320B (APHA, 2012)

5.3.2.3 Inicialização do reator

Utilizou-se como inóculo para o processo de desnitrificação o lodo proveniente do tratamento anaeróbio da água residuária de fecularia. Para a partida do sistema, foi realizada a adaptação dos microrganismos às condições anóxicas, utilizando etanol como fonte de carbono, a fim de acelerar o desenvolvimento das bactérias heterotróficas desnitrificantes. A aclimatação do lodo às condições anóxicas foi realizada por um período de 35 dias, sob condições controladas de relação DQO:N e temperatura, sendo a adaptação microbiana evidenciada pela remoção de nitrito e nitrato ao longo do processo.

Durante 35 dias o reator anóxico operou em ciclos de 24 horas, com temperatura de 22,50 °C e relação DQO:N de 5,00, valores centrais dos fatores estudados na presente pesquisa. Completado o ciclo de 24 horas, ocorria o descarte do efluente desnitrificado, e o reator anóxico era novamente alimentado com efluente previamente nitrificado, sendo mantido 10% do volume útil do reator como inóculo para cada novo ciclo de aclimatação. Neste período, foram monitorados os parâmetros pH e alcalinidade.

A partir do 29º dia de operação do reator anóxico, avaliou-se a eficiência do processo de desnitrificação, considerando as remoções de nitrito e nitrato ao longo do tempo, conforme apresentado na Tabela 2. Embora ainda existisse nitrato no tempo de 4 horas, optou-se por conduzir os ensaios experimentais utilizando um Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de 3 horas, por entender-se que a variação das variáveis independentes poderia potencializar maior eficiência de remoção em tempos distintos de operação do reator anóxico, ou seja, em condições diferentes de temperatura e relação DQO:N a eficiência de remoção de nitrito e nitrato poderia ser superior, não justificando utilizar um TRH maior do que 3 horas.

Tabela 2 Valores médios de nitrito e nitrato em função do tempo

Tempo (horas)	Nitrito (mg L ⁻¹)*	Nitrato (mg L ⁻¹)*
0	11,00	47,00
1	4,30	24,12
2	1,70	11,40
3	0,53	5,44
4	nd**	1,15

* valores médios; **nd - não detectado.

Em todos os ensaios do delineamento de tratamentos o volume de inóculo adicionado em cada ensaio experimental foi de 10% em relação ao volume total do reator, o qual era alimentado no início de cada batelada, seguido por um período de sedimentação e descarte. O lodo biológico aclimatado era utilizado como inóculo para o ensaio experimental posterior.

5.3.2.4 Operação do reator anóxico

O volume útil do reator anóxico é de 2 L, considerando-se a soma dos volumes do efluente nitrificado, do inóculo e da fonte externa de carbono adicionados no início de cada batelada experimental, a fim de que as diferentes condições de relação DQO:N definidas no delineamento de tratamentos pudessem ser aplicadas no processo de desnitrificação.

Foi empregada agitação de 25 rpm ao reator anóxico, a fim de facilitar o contato dos microrganismos com a água residuária, proporcionando maior atividade e crescimento da biomassa microbiana responsável pelo processo de desnitrificação, sem causar aeração e inibir o processo, conforme descrito por Kummer et al. (2011). Para cada temperatura do delineamento de tratamentos realizou-se a aclimatação da biomassa às novas condições de operação.

A relação DQO:N foi calculada de acordo com as características do efluente nitrificado previamente em condições aeróbias, sendo que o nitrogênio corresponde à soma das formas oxidadas ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$). A adição da fonte externa de carbono, etanol, ocorreu em volume suficiente para atender às condições experimentais previamente definidas no delineamento experimental. Com base no estudo desenvolvido por Santos et al. (2004), optou-se pela utilização de etanol como fonte externa de carbono devido a sua eficiência e ampla disponibilidade no Brasil, país de origem do trabalho.

Devido à variabilidade intrínseca ao processamento industrial da fécula de mandioca, com amostras provenientes de coletas realizadas em dias distintos, para cada ensaio experimental realizou-se a análise das concentrações de nitrito, nitrato e DQO do substrato. Desta forma, o volume de etanol adicionado ao reator anóxico sofreu a influência das características da água residuária, ou seja, para o ajuste da relação DQO:N foram considerados tanto os níveis predeterminados pelo delineamento experimental quanto as características do substrato.

O pH do sistema foi mantido em $7,20 \pm 0,05$. De acordo com Henze et al. (2001), em valores de pH inferiores a 7,0 pode ocorrer a produção de óxidos de nitrogênio, tóxicos ao processo. Diretamente relacionada ao pH, enquanto a nitrificação consome alcalinidade, a desnitrificação gera alcalinidade, reduzindo os riscos de inibição da atividade biológica. Desta forma, a concentração da alcalinidade no reator anóxico foi utilizada como um indicador da ocorrência efetiva do processo de desnitrificação.

5.3.2.5 Amostragem e análises

As amostras de efluente foram coletadas com o auxílio de uma seringa plástica de 20 mL, a qual foi acoplada uma mangueira de silicone de 10 cm de comprimento para padronizar a profundidade do ponto de coleta das amostras no interior do reator anóxico. O monitoramento analítico envolveu análises de nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻) no início e no fim de cada batelada, conforme metodologias apresentadas na Tabela 1, com o objetivo de avaliar a eficiência de remoção das formas oxidadas de nitrogênio do sistema de tratamento biológico.

Os cálculos das eficiências de remoção de nitrito e nitrato foram realizados por intermédio das Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\text{Remoção N - NO}_2^- (\%) = \left[\frac{([N - \text{NO}_2^-]_i - [N - \text{NO}_2^-]_f)}{[N - \text{NO}_2^-]_i} \right] \times (100) \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que:

[N- NO₂⁻]_i- concentração inicial de nitrito (mg L⁻¹);

[N- NO₂⁻]_f- concentração final de nitrito (mg L⁻¹).

$$\text{Remoção N - NO}_3^- (\%) = \left[\frac{([N - \text{NO}_3^-]_i - [N - \text{NO}_3^-]_f)}{[N - \text{NO}_3^-]_i} \right] \times (100) \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que:

[N- NO₃⁻]_i- concentração inicial de nitrato (mg L⁻¹);

[N- NO₃⁻]_f- concentração final de nitrato (mg L⁻¹).

5.3.2.6 Otimização do processo de desnitrificação

Foram controlados os parâmetros temperatura e relação DQO:N, sendo seus efeitos sobre a remoção de nitrito e nitrato avaliados utilizando-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), ou seja, um esquema fatorial de tratamentos 2², incluindo 4 ensaios fatoriais, 4 ensaios axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios. Na Tabela 3 observa-se a matriz do delineamento de tratamentos, com os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Tabela 3 Delineamento de tratamentos

Ensaio	Temperatura		Relação DQO:N	
	Valor codificado (x ₁)	Valor Real (°C)	Valor codificado (x ₂)	Valor Real
1	-1	17,18	-1	2,87
2	-1	17,18	1	7,13
3	1	27,82	-1	2,87
4	1	27,82	1	7,13
5	-1,41	15,00	0	5,00
6	1,41	30,00	0	5,00
7	0	22,50	-1,41	2,00
8	0	22,50	1,41	8,00
9	0	22,50	0	5,00
10	0	22,50	0	5,00
11	0	22,50	0	5,00
12	0	22,50	0	5,00

Para as variáveis respostas (remoção de nitrito e nitrato) foram gerados modelos matemáticos quadráticos representativos do processo, obtidos a partir do ajuste estatístico dos resultados correspondentes a todos os ensaios do delineamento de tratamentos, utilizando o software Statistica (versão 11.0) (STATSOFT, 2011). O modelo matemático codificado ajustado a partir dos dados experimentais para remoção de nitrito e nitrato é apresentado nas Equações 3.

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que:

Y - variável resposta;

β - coeficientes de regressão;

x₁ - valor codificado de temperatura;

x₂ - valor codificado da relação DQO:N;

e - erro.

Por intermédio da Equação 4 realiza-se a codificação dos valores de temperatura e relação DQO:N aplicados nos modelos matemáticos.

$$x_i = \frac{z_i - z_m}{\frac{\Delta z}{2}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que:

x_i - valor codificado da variável independente;

z_i - valor real da variável independente;

z_m - valor médio entre os níveis +1 e -1;

Δ_z - diferença entre os níveis +1 e -1.

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos das variáveis independentes controladas no sistema, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980), através do software Statistica (versão 11.0) (STATSOFT, 2011).

A significância estatística dos modelos matemáticos foi testada pela Análise de Variância (ANOVA), com um intervalo de confiança de 90%. Os modelos foram posteriormente validados com base em dados de eficiência de remoção de nitrito e de nitrato, obtidos em um ensaio de validação realizado em triplicata, conduzido em condições de temperatura e relação DQO:N dentro dos limites em que foram gerados.

5.3.3 Resultados e discussão

5.3.3.1 Caracterização do substrato

Na Tabela 4 é apresentada a caracterização do substrato, após a realização dos processos de biodigestão anaeróbia e nitrificação em condições otimizadas, com valores médios de DQO, nitrito, nitrato, pH e alcalinidade total, por meio da qual é possível observar que a relação inicial de DQO:N, sem adição de etanol, é de aproximadamente 1,60. De acordo com Lee et al. (2004), os valores mínimos de DQO requeridos para o processo de desnitrificação variam de acordo com a fonte de carbono e com as condições de crescimento das bactérias.

Tabela 4 Caracterização do substrato

Variáveis	Unidade	Valor médio*
Demanda Química de Oxigênio	mg L ⁻¹	97,12 (±4,73)
Nitrito	mg L ⁻¹	11,26 (±0,85)
Nitrato	mg L ⁻¹	47,74 (±1,18)
pH	-	7,13 (±0,12)
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹	183,30 (±5,63)

*valor médio considerando todos os ensaios experimentais.

A baixa concentração média da demanda química de oxigênio, de 97,12 mg L⁻¹, era esperada, como consequência dos tratamentos preliminares da água residuária, principalmente devido à etapa de biodigestão anaeróbia (SANTOS et al., 2004), em que obtém-se eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, superior a 90% (FLECK et al., 2017; FERRAZ et al., 2009).

O valor médio de pH da água residuária é de 7,13, após os tratamentos biológicos preliminares. De acordo com Henze et al. (2001), a operação do processo de desnitrificação deve ser realizada em valores elevados de pH, pois, para valores abaixo de 7, ocorre uma produção mais acentuada de óxidos de nitrogênio, altamente tóxicos ao metabolismo microbiano.

Relacionada ao pH, a alcalinidade total média do substrato é de 183,30 mg L⁻¹. O monitoramento da concentração da alcalinidade total ao longo dos ciclos operacionais foi utilizado como um indicador da ocorrência efetiva do processo, tendo em vista que a desnitrificação, quando conduzida adequadamente, gera alcalinidade (GRADY et al., 1999). Neste sentido, Henze et al. (2001) afirmam que a desnitrificação produz alcalinidade na proporção de 1 equivalente grama de alcalinidade por mol de N.

5.3.3.2 Eficiências de remoção de nitrito e nitrato

Na Tabela 5 é possível observar as eficiências de remoção de nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻) nas diferentes condições do delineamento de tratamentos. As maiores remoções de nitrito, dentre as condições definidas pelos tratamentos, foram obtidas no ponto central. A menor remoção de nitrito, de 76,15%, ocorreu a 22,50 °C e relação DQO:N de 2,00, sendo esta a menor relação DQO:N do delineamento de tratamentos.

Tabela 5 Eficiências de remoção de N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻

Temperatura (°C)	Relação DQO:N	Remoção de N-NO ₂ ⁻ (%)	Remoção de N-NO ₃ ⁻ (%)
-1 (17,18)	-1 (2,87)	85,65	54,35
-1 (17,18)	1 (7,13)	88,13	65,95
1 (27,82)	-1 (2,87)	76,70	77,12
1 (27,82)	1 (7,13)	89,14	93,32
-1,41 (15,00)	0 (5,00)	83,41	34,23
1,41 (30,00)	0 (5,00)	94,12	94,56
0 (22,50)	-1,41 (2,00)	76,15	72,14
0 (22,50)	1,41 (8,00)	88,92	98,70
0 (22,50)	0 (5,00)	97,12	92,23
0 (22,50)	0 (5,00)	96,78	91,45
0 (22,50)	0 (5,00)	96,01	91,98
0 (22,50)	0 (5,00)	97,38	91,73

A maior remoção de nitrato, de 98,70%, ocorreu nas condições de 22,50 °C e relação DQO:N de 8,00, sendo esta a maior relação DQO:N empregada no estudo. A menor remoção de nitrato, de 34,23%, ocorreu nas condições de 15,00 °C, menor temperatura do delineamento de tratamentos, e relação DQO:N de 5,00.

Santos et al. (2004), ao realizarem a desnitrificação de água residuária sintética simulando efluentes nitrificados provenientes de plantas de tratamento de esgoto doméstico,

utilizando reator operando em sistema de batelada, compararam a eficiência de três fontes externas de carbono (metanol, etanol e metano). O doador de elétrons mais eficaz foi o etanol, que removeu completamente nitrito e nitrato em 50 minutos de operação. A mesma eficiência foi conseguida alimentando os reatores com metanol e metano durante 120 e 315 min, respectivamente.

Fontenot et al. (2007), ao avaliarem o efeito de diferentes relações C:N sobre a remoção de nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal da água residuária proveniente da aquicultura de camarão, utilizando reator em bateladas sequenciais (RBS), obtiveram eficiência de 90% de remoção de todas as espécies nitrogenadas avaliadas. As melhores relações C:N foram 10:1 e 5:1, respectivamente. Valores superiores de C:N não apresentaram resultados satisfatórios.

Krasnits et al. (2013), ao avaliarem a desnitrificação de águas residuais municipais, em reator anóxico operando em sistema de batelada, constataram uma elevada capacidade de remoção de nitrato ($40-50 \text{ mg L}^{-1}$) com baixa relação DQO:N (4-5:1).

Sendo pH, relação C:N, temperatura e tempo de retenção hidráulico (TRH) fatores importantes para a eficiência dos processos de desnitrificação, Jianping et al. (2003), ao operarem um biorreator contendo efluente sintético nitrificado, de indústria de fertilizante, utilizando metanol como fonte externa de carbono, concluíram que é possível obter elevada eficiência do sistema em pH de 6,5-7,5, relação C:N de 0,95-1, temperatura entre 20 e 35 °C e TRH de 2,5 horas, sendo algumas dessas conclusões discrepantes em relação aos demais estudos realizados.

As eficiências de remoção de nitrito e nitrato foram semelhantes nos ensaios experimentais conduzidos nas condições de ponto central do delineamento de tratamentos, apresentando baixa variabilidade. De acordo com Rodrigues e lemma (2014), os ensaios do ponto central fornecem informações sobre o comportamento das respostas entre os níveis atribuídos aos fatores, evidenciando a qualidade da repetibilidade do processo e a confiabilidade dos dados experimentais.

5.3.3.3 Análise dos efeitos das variáveis independentes

Na Tabela 6 são apresentados os efeitos dos fatores estudados sobre as eficiências de remoção de nitrito e nitrato. O efeito de um fator pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorremos todos os níveis desse fator, independentemente dos demais fatores. Devido à grande variabilidade inerente ao processo de tratamento de efluentes envolvendo microrganismos, consideram-se significativos os parâmetros com p-valores menores que 10% ($p < 0,1$).

Tabela 6 Análise de efeitos para a remoção de N-NO_2^- e N-NO_3^-

	Fator	Efeito	p-valor
Remoção de N-NO_2^-	Média	96,82	0,0000*
	Temperatura (L)	1,80	0,4857
	Temperatura (Q)	-8,45	0,0207*
	Relação DQO:N (L)	8,26	0,0142*
	Relação DQO:N (Q)	-14,72	0,0016*
	T x Relação DQO:N	4,98	0,1949
Remoção de N-NO_3^-	Média	91,85	0,0000*
	Temperatura (L)	33,90	0,0001-
	Temperatura (Q)	-28,69	0,0006*
	Relação DQO:N (L)	16,36	0,0054*
	Relação DQO:N (Q)	-7,54	0,1318
	T x Relação DQO:N	2,30	0,6875

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

A temperatura (termo quadrático) e a relação DQO:N (termos linear e quadrático) apresentaram efeito significativo sobre a eficiência de remoção de nitrito, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%. Para a eficiência de remoção de nitrato, a temperatura (termos linear e quadrático) e a relação DQO:N (termo linear) exerceram efeito estatisticamente significativo. Para as duas variáveis respostas, eficiências de remoção de nitrito e nitrato, a temperatura e a relação DQO:N (termos lineares) e a interação entre os fatores, apresentaram efeito positivo, ou seja, a passagem do nível baixo para o nível alto dos fatores estudados aumentou as eficiências de remoção de nitrito e nitrato no reator anóxico.

O efeito da temperatura sobre a eficiência da desnitrificação manifesta-se na taxa de crescimento dos microrganismos (KLEIN et al., 2017). De acordo com Henze et al. (2001), a taxa de desnitrificação aumenta com o aumento gradativo da temperatura. Segundo Helmer-Madhoc et al. (2002), com uma relação C:N maior do que 4, a taxa de desnitrificação é incrementada de um fator de 1,5 a 1,7.

5.3.3.4 Análise de variância para a remoção de nitrito e nitrato

Conforme pode ser observado na Tabela 7, a temperatura (termo quadrático) e a relação DQO:N (termos linear e quadrático) influenciaram significativamente na remoção biológica de nitrito da água residuária do processamento da mandioca, uma vez que o p-valor obtido é inferior ao nível de significância adotado, de 10%. A maior e a menor parcelas da variabilidade total dos dados foram explicadas pela relação DQO:N (termo quadrático) e temperatura (termo linear), respectivamente. Para a eficiência de remoção de nitrato observa-se que a temperatura (termos linear e quadrático) e a relação DQO:N (termo linear) influenciaram significativamente no processo, sendo que a maior parcela da variabilidade total

dos dados é explicada pelo termo linear da temperatura. Entretanto, os termos que não foram estatisticamente significativos para o processo de desnitrificação, foram mantidos nos modelos matemáticos, como forma de aumentar a proporção da variabilidade total das respostas explicadas pelos modelos de regressão.

Tabela 7 Análise de variância para as remoções de nitrito e nitrato

	Fator	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor
Remoção de N-NO ₂ ⁻	Temperatura (L)	6,43	1	6,43	0,4857
	Temperatura (Q)	113,26	1	113,26	0,0207*
	Relação DQO:N (L)	135,92	1	135,92	0,0142*
	Relação DQO:N (Q)	343,63	1	343,63	0,0016*
	T x Relação DQO:N	24,80	1	24,80	0,1949
	Resíduo	69,93	6	11,66	
	Total	693,97	11		
Remoção de N-NO ₃ ⁻	Temperatura (L)	2291,88	1	2291,88	0,0001*
	Temperatura (Q)	1306,05	1	1306,05	0,0006*
	Relação DQO:N (L)	533,78	1	533,78	0,0054*
	Relação DQO:N (Q)	90,19	1	90,19	0,1318
	T x Relação DQO:N	5,29	1	5,29	0,6875
	Resíduo	177,91	6	29,65	
	Total	4405,10	11		

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

Kummer et al. (2011) avaliaram o processo de desnitrificação de efluente de abatedouro de tilápia, utilizando como fonte externa de carbono a água residuária do processamento da mandioca em fecularia. Foram avaliados cinco níveis de relação DQO:N (0,1; 1,0; 3,2; 5,4 e 6,3). Os resultados obtidos mostraram que a relação DQO:N teve influência significativa sobre o processo de remoção de nitrato e nitrito, com faixa ótima de operação entre 3,2 e 5,4, cujas eficiências de remoção de nitrogênio foram de 100%.

5.3.3.5 Modelos matemáticos representativos do processo

Os modelos matemáticos representativos do processo de desnitrificação, para remoção de nitrito e nitrato da água residuária do processamento da mandioca, são apresentados nas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$\text{Remoção N - NO}_2^- (\%) = 96,82 + 0,90x_1 - 4,22x_1^2 + 4,13x_2 - 7,36x_2^2 + 2,49x_1 \cdot x_2 \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\text{Remoção N - NO}_3^- (\%) = 91,85 + 16,95x_1 - 14,35x_1^2 + 8,18x_2 - 3,77x_2^2 + 1,15x_1 \cdot x_2 \quad \text{Eq. (6)}$$

5.3.3.6 Validação estatística dos modelos matemáticos propostos

Na Tabela 8 é possível observar a Análise de Variância (ANOVA) para a validação estatística dos modelos matemáticos representativos da eficiência do processo de desnitrificação, em termos de remoção de nitrito e nitrato da água residuária do processamento da mandioca.

Os modelos matemáticos representativos do processo são estatisticamente significativos, apresentando p-valores de 0,04 e 0,01, menores do que o nível de significância adotado (10%), explicando a variabilidade total das respostas em 89,92 e 95,96% para remoção de nitrito e nitrato, respectivamente. Nesse contexto, pode-se inferir que os modelos matemáticos possuem um bom ajuste estatístico aos dados experimentais.

Tabela 8 Resumo da ANOVA para os modelos matemáticos propostos

	Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	p-valor	R ²
Remoção de N-NO ₂ ⁻	Regressão	624,04	5	124,81	0,04*	89,92
	Resíduos	69,93	6	11,66		
	Total	693,97	11			
Remoção de N-NO ₃ ⁻	Regressão	4227,19	5	845,44	0,01*	95,96
	Resíduos	177,91	6	29,65		
	Total	4405,10	11			

*estatisticamente significativo com um intervalo de confiança de 90%.

5.3.3.7 Superfícies de respostas para eficiência de remoção de nitrito e nitrato

Na Figura 2 são apresentadas as superfícies de respostas representativas dos modelos matemáticos propostos para a simulação teórica da eficiência de remoção de nitrito (a) e nitrato (b) da água residuária do processamento da mandioca. Conforme pode ser observado na Figura 2(a), para maior eficiência de remoção de nitrito, a faixa ótima de operação do reator anóxico, em termos de temperatura, está entre 20,00 e 25,00 °C e relação DQO:N entre 4,50 e 6,50.

De acordo com a Figura 2(b), para obter-se elevada eficiência de remoção de nitrato, o reator anóxico deve operar nas seguintes condições: temperatura variando de 23,00 a 28,00 °C e relação DQO:N entre 4,00 e 7,00.

Segundo Chiu e Chung (2003), a relação DQO/nitrato ótima para a ocorrência do processo de desnitrificação convencional deve estar entre 6 e 8. Para Lemaire et al. (2006), quando a concentração de carbono orgânico é inferior à necessidade biológica, o processo de desnitrificação não apresentará a eficiência desejada, podendo apresentar distúrbios como, por exemplo, o acúmulo de óxido nitroso (N₂O).

A desnitrificação é ineficiente em temperaturas inferiores a 5°C (HENZE et al., 2001), aumentando consideravelmente com o acréscimo da temperatura (ZHAO et al., 2017). Entretanto, temperaturas entre 20 e 30 °C são amplamente empregadas em estações de tratamento de efluentes líquidos (HENZE et al., 2001).

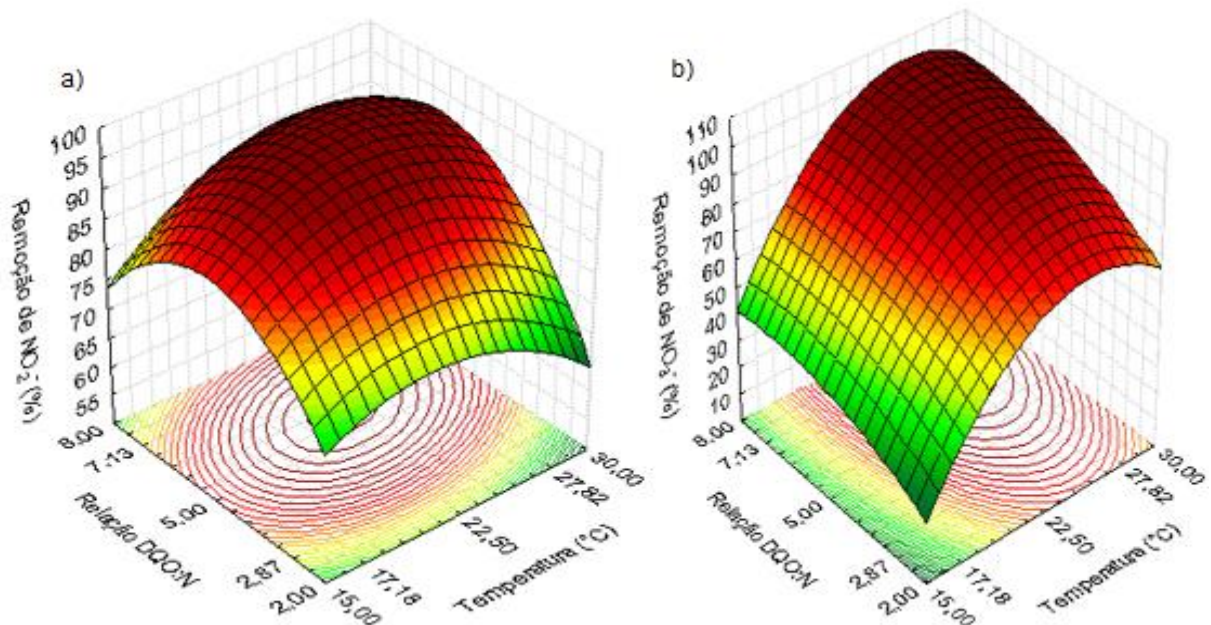


Figura 2 Superfícies de resposta para remoção de nitrito (a) e nitrato (b).

5.3.3.8 Aplicação da função de desejabilidade

Para avaliar as variáveis-respostas simultaneamente e encontrar os valores operacionais ótimos dos fatores em estudo, utilizou-se a técnica da função de desejabilidade (desirability function), proposta por Derringer e Suich (1980). Conforme pode ser observado na Figura 3, os valores ótimos de temperatura e relação DQO:N que resultam em maiores eficiências de remoções de nitrito e nitrato, simultaneamente, são de 24,32 °C (0,34247) e 5,81 (0,38183), respectivamente.

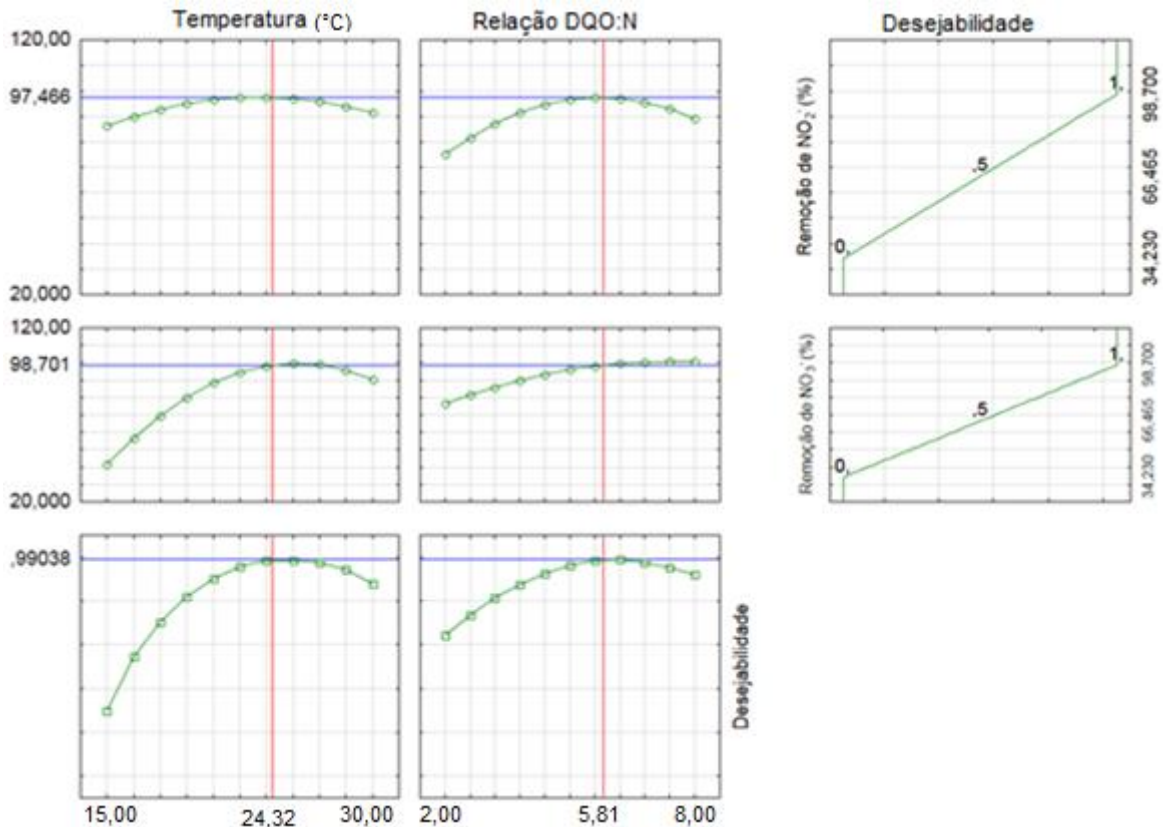


Figura 3 Aplicação da função de desejabilidade.

Embora existam variações de opinião em relação à temperatura ótima para o processo de desnitrificação, há um consenso na literatura que temperaturas variando de 20 a 30 °C apresentam resultados satisfatórios. De acordo com Helmer-Madhoc et al. (2002), com uma relação C:N maior do que 4, a taxa de desnitrificação é incrementada de um fator de 1,5 a 1,7. Entretanto, relações C:N inferiores a 2,5 não resultam em uma desnitrificação satisfatória.

5.3.3.9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos

Na Tabela 9 observam-se as eficiências prevista e observada para as remoções de nitrito e nitrato da água residuária do processamento da mandioca, com base em um ensaio de validação realizado nas condições ótimas de operação do sistema, com temperatura de 24,32 °C e relação DQO:N de 5,81. Os modelos matemáticos representativos do processo descreveram satisfatoriamente as eficiências de remoção de nitrito e nitrato, apresentando erros médios de 1,59 e 1,72%, respectivamente, os quais são aceitáveis tendo em vista que, de acordo com Rodrigues e Lemma (2014), processos biológicos como, por exemplo, a desnitrificação, apresentam elevada variabilidade.

Tabela 9 Validação experimental dos modelos matemáticos propostos

Parâmetro	Eficiência Prevista (%)	Eficiência Observada (%)	Erro (%)
Remoção de N-NO ₂ ⁻	97,46	94,53	3,10
	97,46	96,12	1,39
	97,46	97,14	0,33
Média	97,46	95,93	1,59
Remoção de N-NO ₃	98,70	96,74	2,03
	98,70	97,11	1,64
	98,70	97,24	1,50
Média	98,70	97,03	1,72

5.3.4 Conclusão

A desnitrificação mostrou-se uma técnica eficiente para remoção de nitrito e nitrato da água residuária proveniente do processamento da mandioca. A condição ótima de operação do reator anóxico que resulta em elevada eficiência de remoção de nitrito e nitrato, simultaneamente, superior a 95% é de 24,32 °C e relação DQO:N de 5,81:1.

Os fatores analisados explicam elevada variabilidade da eficiência de remoção das formas oxidadas de nitrogênio da água residuária proveniente do processamento da mandioca, comprovando a necessidade de monitoramento destes durante o processo de desnitrificação, o qual, quando operado em condições otimizadas, proporciona vantagens econômicas e ambientais ao sistema.

5.3.5 Referências

AHLBERG-ALIASSON, K.; NADEAU, E.; LEVÉN, L.; SCHNÜRER, A. Production efficiency of Swedish farm-scale biogas plants. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 97, n. 1, p. 27-37, 2017.

ANDRADE, L.; KUMMER, A. C. B.; FAZOLO, A.; DAMASCENO, S.; HASAN, S. D. M. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 1, p. 160-167, 2010.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th ed. Washinton, DC – EUA: Ed. American Public Health Association, 2012. 1600 p.

CARDOSO, E.; CARDOSO, D.; CRISTIANO, M.; SILVA, L.; BACK, A. J.; BERNADIM, A. M.; PAULA, M. M. S. Use of manihot esculenta, crantz processing residue as biofertilizer in corn crops. **Research Journal of Agronomy**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2009.

CHIU, Y.-C.; CHUNG, M.-S. Determination of optimal cod/nitrate ratio for biological denitrification. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 51, n. 1, p. 43-49, 2003.

- DERRINGER G. C.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several responses variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.
- FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; DEL BIANCHI, V. L. Performance of an Anaerobic Baffled Reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 48-53, 2009.
- FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E.; ANDRADE, M. A. M.; FRARE, L. M. Optimization of anaerobic treatment of cassava processing wastewater. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 37, n. 3, p. 574-590, 2017.
- FONTENOT, Q.; BONVILLAIN, C.; KILGEN, M.; BOOPATHY, R. Effects of temperature, salinity and carbon:nitrogen ratio on sequencing batch reactor treating shrimp aquaculture wastewater. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 9, p. 1700-1703, 2007.
- GEEM, Z. W.; KIM, J-H. Wastewater treatment optimization for fish migration using harmony search. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2014, p. 1-5, 2014.
- GONG, L.; HUO, M.; YANG, Q.; LI, J.; MA, B.; ZHU, R.; WANG, S.; PENG, Y. Performance of heterotrophic partial denitrification under feast-famine condition of electron donor: A case study using acetate as external carbon source. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 133, p. 263-269, 2013.
- GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment**. New York: Marcel Dekker, 1999, 1076 p.
- HASAN, S. D. M.; GIONGO, C.; FIORESE, M. L.; GOMES, S. D.; FERRARI, T. C.; SAVOLDI, T. E. Volatile fatty acids production from anaerobic treatment of cassava waste water: effect of temperature and alkalinity. **Environmental Technology**, v. 36, n. 20, p. 2637-2646, 2015.
- HELMER-MADHOK, C.; SCHMID, M.; FILIPOV, E.; GAUL, T.; HIPPEN, A.; ROSENWINKEL, K.H.; SEYFRIED, C.F.; WAGNER, M.; KUNST, S. Deammonification in biofilm systems: population structure and function. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 1-2, p. 223-231, 2002.
- HENZE, M.; HARREMÖES, P.; ARVIN, E.; LA COUR JANSEN, J. **Wastewater treatment: Biological and chemical process**. 3th ed. Berlin, Germany: Springer, 2001. 430 p.
- HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P.; LOPES, D. D. Evaluation of nitrite accumulation in biological treatment systems, aiming at shortcut denitrification. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 34, n. 3, p. 261-267, 2012.
- JIANPING, W.; WEI, P. L. H.; LIPING, D.; GUOZHU, M. The denitrification of nitrate contained wastewater in a gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, n. 2, p. 153-157, 2003.
- KLEIN, J. J. M.; OVERBEEK, C. C.; JORGENSEN, C. J.; VERAART, A. J. Effect of temperature on oxygen profiles and denitrification rates in freshwater sediments. **Wetlands**, v. 37, n. 5, p. 975-983, 2017.
- KRASNITS, E.; BELIAVSKY, M.; TARRE, S.; GREEN, M. PHA based denitrification: Municipal wastewater vs. acetate. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 132, p. 28-37, 2013.

KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.

KUMMER, A. C. B.; ANDRADE, L.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; HASAN, S. D. M.; MACHADO, F. Tratamento de efluente de abatedouro de tilápia com adição de manipueira na fase anóxica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 150-157, 2011.

LEE, C.; SHIN, H.; HWANG, S. Characteristics of granular sludge in a single upflow sludge blanket reactor treating high levels of nitrate and simple organic compounds. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 8, p. 217-224, 2004.

LEE, S.; MOON, T.; PARK, S.; CHOI, M.; KIM, C. Evaluation of industrial organic waste as an alternative external carbon source for denitrification in the biological nutrient removal process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 10, p. 1911-1917, 2013.

LEMAIRE, R.; MEYER, R.; TASKE, A.; CROCETTI, G. R.; KELLER, J.; YUAN, Z. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. **Journal of Biotechnology**, v. 122, n. 1, p. 62-74, 2006.

LIU, G.; WANG, J. Long-term low DO enriches and shifts nitrifier community in activated sludge. **Environmental Technology & Technology**, v. 47, n. 10, p. 5109-5117, 2013.

NASU, É. G. C.; FORMENTINI, H. M.; FURLANETTO, C. Effect of manipueira on tomato plants infected by the nematode *Meloidogyne incognita*. **Crop Protection**, v. 78, n. 1, p. 193-197, 2015.

PAULO, P. L.; COLMAN-NOVAES, T. A.; OBREGÃO, L. D. S.; BONCZ, M. Á. Anaerobic Digestion of Cassava Wastewater Pre-treated by Fungi. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 169, n. 8, p. 2457-2466, 2013.

RAHMAN, M. S.; ENCARNACION, G.; CAMPER, A. K. Nitrification and potential control mechanisms in simulated premises plumbing. **Water Research**, Oxford, v. 45, n. 17, p. 5511-5522, 2011.

RODRIGUES, M. R.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. 2a. ed. São Paulo: 2014.

SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Simple Methods for the determination of the denitrifying activity of sledges. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 75, n. 1-6, 2000.

SANTOS, S. G.; ZAIAT, M.; VARESCHE, M. B. FORESTI, E. Comparative research on the use of methanol, ethanol and methane as electron donors for denitrification. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 313-320, 2004.

SILVA, M. O. S. A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**, CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, p. 110-113, 213-214, 1997.

STATSOFT Inc. (2011). **STATISTICA** (Data Analysis Software System). Versão 11.0. Disponível em: <www.statsoft.com>. Acesso em: 15 jan. 2015.

SUN, L.; WAN, S.; YU, Z.; WANG, Y.; WANG, S. Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 104, p. 280-288, 2012.

VAN KESSEL, M. A. H. J., SPETH, D. R., ALBERTSEN, M., NIELSEN, P. H., CAMP, H. J. M.; KARTAL, B.; JETTEN, M. S. M.; LÜCKER, S. Complete nitrification by a single microorganism. **Nature**, v. 528, p. 555-559, 2015.

WANG, W.; XIE, L.; LUO, G.; ZHOU, Q.; LU, Q. Optimization of biohydrogen and methane recovery within a cassava ethanol wastewater/waste integrated management system. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 120, n. 1, p. 165-172, 2012.

ZHANG, Q.; HE, J.; TIAN, M.; MAO, Z.; TANG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 19, p. 8899-8906, 2011.

ZHAO, Y.; XIONG, X.; WU, C.; XIA, Y.; LI, J.; WU, Y. Influence of light and temperature on the development and denitrification potential of periphytic biofilms. **Science of the Total Environment**, v. 17, 2017.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos no presente estudo é possível afirmar que:

- a) A biodigestão anaeróbia da água residuária proveniente do processamento da mandioca, quando conduzida em condições otimizadas, resulta em elevada eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea, condição necessária ao processo de nitrificação, realizado posteriormente em condições aeróbias.
- b) A produção discrepante de biogás em condições iguais de operação do reator anaeróbio é explicada pela variabilidade intrínseca aos processos biológicos de tratamento de efluentes. Adicionalmente, existem outros fatores, desconsiderados no presente estudo, que podem influenciar diretamente na produção de biogás como, por exemplo, a presença de substâncias tóxicas. O principal objetivo foi avaliar o tratamento das águas residuárias da produção de fécula de mandioca por meio da quantificação das remoções de DQO e STV_r , sendo a produção de biogás uma das vantagens adicionais do processo.
- c) Os valores ótimos de temperatura e percentual de sólidos totais voláteis provenientes do inóculo que resultam em maiores remoções de DQO e STV_r , simultaneamente, são de 39,7 °C e 10,75 % de STV_i , respectivamente.
- d) A nitrificação da água residuária do processamento da mandioca, quando conduzida em condições otimizadas, resulta em elevada eficiência de remoção nitrogênio amoniacal. Os valores ótimos de tempo de ciclo e fluxo de ar que resultam em maiores remoções de nitrogênio amoniacal e conversão a nitrato, simultaneamente, são de 29,25 horas e $0,22 \text{ L min}^{-1} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1}$, respectivamente.
- e) Constatou-se a possibilidade de obter-se elevada eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal utilizando condições restritas de aeração em tempos de ciclos superiores, o que representa ganhos econômicos, tendo em vista a necessidade de aquisição de aeradores de menor potência, com gastos energéticos e de manutenção reduzidos.
- f) A desnitrificação da água residuária do processamento da mandioca, conduzida em condições otimizadas, possibilita elevada eficiência de remoção de nitrito e nitrato. Os valores ótimos de temperatura e relação DQO:N que resultam em maiores eficiências de remoções de nitrito e nitrato, simultaneamente, são de 24,32 °C e 5,81, respectivamente.
- g) Ao aplicar os modelos matemáticos representativos das diferentes etapas do processo de tratamento biológico do efluente proveniente de fecularia observa-se que os valores observados apresentam baixa discrepância em relação aos dados previstos, o que evidencia que a interdependência entre as etapas pode ser explicada de maneira satisfatória pelos dados otimizados do processo.