

Caracterização físico-química e determinação de coeficientes cinéticos aeróbios de remoção da matéria orgânica de águas residuárias agroindustriais

Physical-chemical characterization and determination of aerobic kinetic coefficients for the removal of organic matter from agro-industrial wastewater

Naassom Wagner Sales Morais¹ , Milena Maciel Holanda Coelho² ,
Francisco Schiavon Souza Silva¹ , Erlon Lopes Pereira¹ , André Bezerra dos Santos^{1*} 

RESUMO

Os objetivos do presente trabalho foram realizar uma caracterização físico-química de diferentes águas residuárias agroindustriais (ARA) e aplicar modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem para verificar qual deles descreve melhor a progressão da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e para determinar coeficientes cinéticos aeróbios de remoção da matéria orgânica das ARA. Efetuou-se o ensaio de progressão da DBO pela incubação de ARA em um sistema respirométrico (Oxítóp®). Os modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem foram avaliados por erro quadrático médio (RMSE), erro quadrático médio normalizado (NRMSE) e critério de informação de Akaike (AIC). A cinética de biodegradação aeróbia das ARA avaliadas ajustou-se melhor ao modelo de primeira ordem em termos de DBO total e solúvel. Na progressão de DBO total, o maior coeficiente de desoxigenação de primeira ordem (k) foi o da água residuária de abatedouro – ARB (0,56 d⁻¹) – e o menor foi o da água residuária de suinocultura – ARS (0,16 d⁻¹). Os coeficientes de desoxigenação determinados no presente trabalho mostraram-se representativos, podendo ser utilizados para a simulação de processos de degradação da matéria orgânica em condições aeróbias.

Palavras-chave: caracterização físico-química; constante cinética de desoxigenação; águas residuárias agroindustriais; modelagem cinética.

ABSTRACT

The aim of the present work was to perform a physicochemical characterization of different agroindustrial wastewaters (AIW), to apply first and second order kinetic models to verify which one best describes the progression of the biochemical oxygen demand (BOD) and to determine the aerobic kinetics coefficients of organic matter removal from AIW. The BOD progression assay was performed from the incubation of AIW in a respirometric system (Oxítóp®). The first and second order kinetic models were evaluated by mean square error (RMSE), normalized mean square error (NRMSE), and Akaike Information Criterion (AIC). The aerobic biodegradation kinetics of the AIW evaluated was better fitted to the first order model in terms of total and soluble BOD. In the total BOD progression, the highest coefficient of first-order deoxygenation (k) was that of slaughterhouse wastewater (SW; 0.56 d⁻¹) and the lowest was that of swine wastewater (SSW; 0.16 d⁻¹). The deoxygenation coefficients determined in the present work were representative, and can be used for the simulation of degradation processes of organic matter under aerobic conditions.

Keywords: physical-chemical characterization; kinetic deoxygenation constant; agroindustrial wastewater; kinetic modeling.

INTRODUÇÃO

A agroindústria é um dos principais setores produtivos do agronegócio que gera impactos socioeconômicos positivos no Brasil. Em 2017, segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da Universidade de São Paulo (CEPEA/USP) e da Confederação da

Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), o agronegócio correspondeu a cerca de 21,6% do produto interno bruto (PIB) nacional, com alta de 2,7% da agroindústria (CEPEA, 2018).

Em um panorama internacional, nas últimas três décadas, a agroindústria cresceu rapidamente. Na União Europeia, a agricultura

¹Universidade Federal do Ceará – Fortaleza (CE), Brasil.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

*Autor correspondente: andre23@ufc.br

Recebido: 25/07/2019 - Aceito: 29/11/2019 - Reg. ABES: 20190220

ocupa em torno de 45% do uso da terra e mais de 30% do uso total da água (BOSONA, GEBRESENBET, 2018; TAMBURINI *et al.*, 2015). Conforme a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura dos Estados Unidos (FAO, 2017), a agroindústria corresponde a mais de 50% do valor agregado da manufatura em países de baixa renda e a 30% em países de renda média. Estima-se que, no período de 1980–2005, os países em desenvolvimento dobraram sua participação em produtos de valor agregado pela manufatura de alimentos, bebidas e tabaco.

Nessa perspectiva, o contínuo crescimento da agroindústria significa a crescente geração de resíduos orgânicos, como as águas residuárias agroindustriais (ARA), durante os processos de transformação da matéria-prima e de atividades relacionadas. Entre as ARA que são geradas em altos volumes e em diferentes agroindústrias brasileiras, podem ser citadas as geradas nas agroindústrias de produção de carne/abatedouro (ARB), de suinocultura (ARS), de cerveja (ARC), de laticínios e derivados (ARL) e de beneficiamento de frutas para produção de sorvetes (ARBF).

O descarte inadequado desses resíduos orgânicos no meio ambiente pode ocasionar a poluição e a contaminação do solo, da água e do ar, a proliferação de vetores de doenças, disfunções hormonais na fauna aquática e terrestre pela presença de micropoluentes e a promoção de resistência bacteriana como resultado da presença de antibióticos (CHENG *et al.*, 2019). O lançamento de ARA *in natura* em corpos hídricos promove a alteração das características físico-químicas da água, favorece a proliferação de algas e de organismos patogênicos e o consumo de oxigênio dissolvido, ocasionando a diminuição da qualidade do manancial e a redução dos usos múltiplos das águas (HILARIO GARCIA *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2018).

Ante isso, para a conservação dos recursos naturais, o tratamento desse resíduo líquido industrial é fundamental. Considerando que a maior parte da matéria orgânica presente nas ARA é biodegradável, muitas estações de tratamento de águas residuárias projetadas contemplam tratamentos biológicos anaeróbios e aeróbios (MENKITI *et al.*, 2014). Alguns arranjos consistem em tratamento preliminar, tratamento anaeróbio em reatores de alta taxa, como o reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), o reator anaeróbio de leito granular expandido (EGSB) e o reator de circulação interna (IC), seguido de um pós-tratamento aeróbio, como lodo ativado ou filtros aerados, e unidades de polimento final, que variam conforme os usos que se queira dar à água residuária tratada. Muitas estações ainda são projetadas com sistemas de lodo ativado em fluxo contínuo seguido de um polimento final, apesar dos reconhecidos maiores custos de implantação, operação e manutenção, se comparados aos do processo anaeróbio-aeróbio (CHAN *et al.*, 2009).

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) exercida no tempo está relacionada ao coeficiente de desoxigenação (k) que pode ser obtido

em laboratório (MATOS *et al.*, 2017). Contudo há divergência na literatura sobre qual dos modelos melhor descreve a DBO exercida no tempo. May (1971) afirma que a soma das progressões da degradação de substratos simples remeteria a curvas de cinética de primeira ordem, e, portanto, essa equação seria mais adequada para descrever a progressão de DBO no tempo.

De fato, para muitos estudos, os modelos determinísticos de primeira ordem representam um equilíbrio entre a simplicidade e a precisão, e, por esse motivo, a cinética de primeira ordem é a mais aceita para descrever a progressão de DBO exercida no tempo (BHATT *et al.*, 2016; SIBIL; BERKUN; BEKIROGLU, 2014). Já alguns autores (ADRIAN; SANDERS, 1998; ZANONI, 1967) afirmam que o modelo de segunda ordem seria o mais adequado para descrição da DBO no tempo do que o modelo de primeira ordem, visto que a soma das progressões do consumo de cada composto presente na água residuária é algo de natureza complexa.

Em busca de uma melhor compreensão do processo de degradação da matéria orgânica em condições aeróbias, a aplicação da modelagem cinética para descrever a taxa de degradação de efluentes agroindustriais é de suma importância para o fornecimento de constantes cinéticas utilizadas no projeto de estações de tratamento, contudo ainda são escassos os trabalhos que apresentem a cinética do processo aeróbio, especialmente para ARA.

Ante o exposto, os objetivos do presente trabalho foram realizar uma caracterização físico-química de diferentes ARA e aplicar modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem para verificar qual deles descreve melhor o processo de progressão da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e para determinar coeficientes cinéticos aeróbios de remoção da matéria orgânica das ARA.

MATERIAL E MÉTODOS

Substratos e caracterização físico-química

As águas residuárias agroindustriais (ARA) utilizadas neste experimento foram: água residuária de abatedouro (ARB), de suinocultura (ARS), de cervejaria (ARC), de laticínios (ARL) e de beneficiamento de frutos (ARBF) da indústria de sorvetes. As ARA foram coletadas em diferentes municípios do estado do Ceará, Brasil.

Após a coleta, preservaram-se as amostras a 3°C, visando minimizar a atividade microbiana, manter as características físico-químicas das amostras e reduzir o risco de degradação da matéria orgânica durante o armazenamento/transporte. O tempo entre a coleta e o preparo das amostras para a realização dos ensaios de DBO não foi superior a 6 h (MATOS *et al.*, 2017). A caracterização físico-química das ARA *in natura* foi realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Modelagem cinética da progressão de demanda bioquímica de oxigênio e determinação dos coeficientes cinéticos de desoxigenação

O ensaio de progressão de DBO exercida no tempo utilizou um sistema respirométrico (Oxítóp®, Velp Científica, Estados Unidos), constituído de um microprocessador sem mercúrio que permitia a leitura da pressão exercida dentro dos frascos, convertendo-a em DBO. Isso porque os microrganismos aeróbios presentes no meio consumiam o oxigênio do *headspace* para degradar a matéria orgânica das ARA. O sensor do aparelho registrava a pressão interna dentro do frasco que era proporcional ao material orgânico das ARA.

O sistema Oxítóp® era composto de garrafas de vidro escuras de 500 mL, com suporte de álcali acoplado ao bocal das garrafas, no qual também era rosqueado, e pelo sensor BOD Sensor System 6, que realizava uma amostragem cumulativa do valor da DBO exercida a cada 24 h, sendo o valor médio registrado.

O meio basal foi feito de acordo com o procedimento de incubação 5210B da metodologia de análise de DBO do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). O meio basal e a amostra de ARA mantiveram-se homogeneizados utilizando uma barra de agitação e um agitador VELP MST durante todo o processo de incubação e mantidos em estufa BOD (TE-401, Tecnal LTDA, Brasil) sob temperatura de 20°C por tempo suficiente até a estabilização da leitura e, portanto, estabilização do consumo da matéria orgânica. Para a realização dos ensaios de DBO solúvel, filtraram-se as amostras em membrana de fibra de vidro com poro de 0,45 µm (EMD Millipore, Estados Unidos).

Os modelos de primeira e de segunda ordem que descrevem a progressão da DBO total (DBO_t) e DBO solúvel (DBO_s) por meio do consumo de oxigênio dissolvido (DBO exercida ao longo do tempo) e estimam os coeficientes de desoxigenação de primeira (k') e de segunda ordem (k''), respectivamente, são apresentados nas Equações 1 e 2.

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

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

Em que:

DBO_t = DBO exercida em um tempo t qualquer ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$);

DBO_u = DBO última ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$);

k' = coeficiente cinético de desoxigenação de primeira ordem (d^{-1});

k'' = coeficiente cinético de desoxigenação de segunda ordem ($\text{L g O}_2^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$);

t = tempo (d).

Os modelos de primeira e de segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais por meio de análise de regressão não linear de mínimos quadrados usando a ferramenta *solver* do Microsoft Excel 2013. Assim, estimaram-se os parâmetros dos modelos cinéticos (k' e k''). Esse método ajusta valores das variáveis do modelo visando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores previstos e os medidos. Conforme Oke e Akindahunsi (2005), a regressão não linear é o método mais preciso para estimar o valor de k . Para determinar a correlação entre os valores experimentais e preditos pelos modelos, calculou-se o coeficiente de determinação (R^2) conforme Equação 3:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (Y_{i,exp} - Y_{i,est})^2}{\sum_i (Y_{i,exp} - \bar{Y})^2} \quad (3)$$

Em que:

$Y_{i,exp}$ = o valor de dados experimentais;

$Y_{i,est}$ = o valor estimado pelo modelo;

\bar{Y} = a média dos dados experimentais.

A seleção do modelo que descreve melhor a progressão de DBO de cada ARA foi realizada usando as seguintes funções de erro: erro quadrático médio (RMSE), erro quadrático médio normalizado (NRMSE) e critério de informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1998). Segundo Emiliano *et al.* (2009), o AIC é um dos métodos mais adequados e utilizados para a seleção e a comparação de modelos por uma pequena base de dados. Quanto menor o valor dos erros, maior a adequação dos dados estimados pelo modelo cinético aos dados experimentais. O RMSE, o NRMSE e o AIC foram calculados conforme Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_{i,exp} - Y_{i,est})^2}{n}} \quad (4)$$

$$NRMSE = \left[\frac{RMSE}{(Y_{max} - Y_{min})} \right] \times 100 \quad (5)$$

$$AIC = N \cdot \ln \left(\frac{SS}{N} \right) + 2k \quad (6)$$

Em que:

n = o número de pontos de dados experimentais (observações);

Y_{max} e Y_{min} = os valores máximo e mínimo observados para a variável resposta avaliada;

AIC = o critério de informação de Akaike (adimensional);

N = o número de observações de dados experimentais;

SS = a soma quadrada dos resíduos;

k = o número de parâmetros do modelo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Substratos e caracterização físico-química

As ARA (ARB, ARS, ARC, ARL e ARBF) avaliadas usualmente apresentaram características bastante distintas em relação às frações orgânicas, aos nutrientes, aos sólidos e aos demais constituintes, assim como entre as naturezas dissolvida e particulada (Tabela 1), estando de acordo com vários relatos da literatura, como Demirel *et al.* (2013) para a ARBF; Enitan *et al.* (2015) e Corsino *et al.* (2017) para a ARC; Fia *et al.* (2015), Pereira, Paiva e Silva (2016) e Rajab *et al.* (2017) para a ARB; Pereira *et al.* (2011), Motteran, Pereira e Campos (2013b) e Cheng *et al.* (2018) para a ARS; Abreu *et al.* (2013), Ribeiro *et al.* (2017) e Daneshvar *et al.* (2019) para a ARL.

A ARB e a ARS apresentaram pH na faixa de neutralidade (6,8 e 7). A ARL e a ARBF apresentaram valores de pH baixo (5,4 e 5,5), o que pode favorecer a corrosividade e a agressividade na instalação hidráulica existente nos sistemas de tratamento dessas ARA, como: sistema de bombeamento, elevatórias, tubulações de sucção, recalque e condução desses resíduos. Já a ARC apresentou pH elevado, o que pode ocasionar incrustações na instalação hidráulica existente nos sistemas de tratamento desse efluente.

Além do pH, as concentrações de ácidos voláteis totais (AVT) e alcalinidade total (AT) são parâmetros importantes para a manutenção do tamponamento durante os processos biológicos de tratamento, condições de precipitação química de metais e incrustação de tubulação. Como pode ser observado na Tabela 1, a ARS foi a que apresentou maior valor de AT (2.932,1 mgCaCO₃ L⁻¹) e AVT (2.932,1 mgH₃COOH L⁻¹) quando comparada aos demais resíduos, os quais se mantiveram na faixa de AT de 187,5 a 370,6 mgCaCO₃ L⁻¹ e AVT de 212,7 a 583,2 mgH₃COOH L⁻¹, comumente encontrados em trabalhos que discutem a caracterização dessas tipologias de ARA.

Segundo Pereira, Campos e Motteran (2013), esses altos valores de AT e AVT para ARS ocorrem pelas constituintes da ração suína; os sais de amônio, magnésio e cálcio contribuem com as altas concentrações de AT e os carboidratos facilmente fermentescíveis utilizados pelo suíno como fonte de energia (50 a 60% que compõem a ração) estão presentes nos dejetos já convertidos em ácidos pelo processo digestivo e também em constante conversão pela presença de bactérias na ARS, justificando os valores de AVT encontrados.

As concentrações de sólidos na água são afetadas por todos os contaminantes presentes, com exceção dos gases dissolvidos; a fração dissolvida (sólidos dissolvidos totais — SDT, sólidos dissolvidos voláteis — SDV, sólidos dissolvidos fixos — SDF) influencia na demanda química de oxigênio solúvel (DQO_s), demanda bioquímica de oxigênio solúvel (DBO₅^{20°C}_s), condutividade elétrica (CE) e cor real das ARA. Já a fração suspensa (sólidos suspensos totais — SST, sólidos suspensos voláteis — SSV, sólidos suspensos fixos — SSF) influencia na turbidez da amostra, bem como na demanda química de oxigênio particulada

(DQO_p), demanda bioquímica de oxigênio particulado (DBO₅^{20°C}_p). Na ARB, ARS, ARC, ARL e ARBF, os sólidos orgânicos (STV) representam mais de 50% dos sólidos totais (ST). Para a ARB e a ARS, a maioria dos ST é encontrada na forma suspensa, justificando os altos valores de DQO_p, DBO₅^{20°C}_p. A presença de elevada quantidade de material particulado torna o tratamento mais complexo, visto que dificulta a assimilação biológica direta, exigindo hidrólise prévia aeróbia ou anaeróbia (MOTTERAN; PEREIRA; CAMPOS, 2013a; PEREIRA; PAIVA; SILVA, 2016; YANG *et al.*, 2016). Já uma composição predominante de material dissolvido é observada para as ARC, ARL e ARBF.

Os óleos e graxas podem causar problemas operacionais no sistema de coleta nas estações de tratamento de esgoto (ETE). Nos sistemas de coleta, esses compostos podem se depositar no interior das tubulações, provocando restrições ao fluxo líquido, redução da velocidade do escoamento, elevação da altura da lâmina líquida e consequentes entupimentos (MOTTERAN; PEREIRA; CAMPOS, 2013a). Durante o tratamento biológico, os óleos e graxas ocasionam a redução da atividade biológica em consequência da aderência às células microbianas, o que dificulta a absorção de matéria orgânica. As ARA apresentaram concentrações de óleos e graxas entre 22,3 e 147,0 mg L⁻¹, estando abaixo do valor de 3.677,0 mg L⁻¹ estabelecido por Cristovão *et al.* (2016) como limite para processos aeróbios.

A relação demanda bioquímica de oxigênio total (DBO₅^{20°C}_T)/demanda química de oxigênio total (DQO_T) indicou que 36, 42, 41, 67 e 79% da matéria orgânica da ARB, ARS, ARC, ARL e ARBF, respectivamente, pode ser biodegradada aerobiamente, sugerindo que tais efluentes podem potencialmente ser tratados por processos biológicos aeróbios. Utilizando os resultados da Tabela 1, é possível calcular a relação DBO:N:P para cada ARA, obtendo as relações 147:2:1 para a ARC, 113:2:1 para a ARL, 61:3:1 para a ARBF, 209:26:1 para a ARB e 127:11:1 para a ARS, indicando que as ARC e ARL são pobres em nitrogênio em relação a sua quantidade de carbono natural; as ARS e ARB são ricas em carbono e nitrogênio; já a ARBF é pobre em carbono e nitrogênio.

Assim, para aperfeiçoar o estado da arte sobre processos biológicos aeróbios no tratamento de ARA, além da caracterização, é de extrema importância a obtenção da taxa de remoção da matéria orgânica, a qual é medida pelo coeficiente de desoxigenação. Tal parâmetro poderá ser utilizado para diminuir o valor do tempo de ciclo ou de detenção hidráulica dos reatores aeróbios, assim como auxiliar em estudos sobre a capacidade de autodepuração dos corpos aquáticos.

Modelagem cinética da progressão de demanda bioquímica de oxigênio e determinação dos coeficientes cinéticos de desoxigenação

Com exceção da ARBF, o modelo de primeira ordem foi o que melhor se ajustou à cinética de progressão de DBO_T para as ARA estudadas,

Tabela 1 - Caracterização físico-química das águas residuárias agroindustriais (ARA) *in natura*.

Parâmetro	ARB	ARS	ARC	ARL	ARBF	Unidade
pH	7	6,8	8,9	5,4	5,5	-
AT	1875	2.932,1	370,6	223,1	198,1	mgCaCO ₃ L ⁻¹
AVT	246,8	2.289,8	212,7	861,6	583,2	mgH ₃ COOH L ⁻¹
CE	560	7.760	1.408	5.260	1.353	µS cm ⁻¹
Cor aparente	8.032	2.992	300	424	109	mgPtCo L ⁻¹
Turbidez	212	12.864	92,8	3.760	683	NTU
ST	8.507	17.387	4.009	18.263	1.451	mg L ⁻¹
STV	7.256	9.809	2.456	12.292	763	mg L ⁻¹
STF	1.251	7.578	1.553	5.971	687	mg L ⁻¹
SDT	1.308	8.785	3.825	15.679	1.232	mg L ⁻¹
SDV	1.051	2.270	2.338	9.796	579	mg L ⁻¹
SDF	257	6.515	1.487	5.883	652	mg L ⁻¹
SST	7.199	8.602	184	2.584	219	mg L ⁻¹
SSV	6.205	7.539	118	2.496	184	mg L ⁻¹
SSF	994	1.063	66	88	35	mg L ⁻¹
Fluoreto	4,3	57,3	24,1	36,3	30,4	mg L ⁻¹
Cloreto	62,2	3.537,7	35,2	2.984,8	127,6	mg L ⁻¹
Brometo	ND	5,8	ND	6,7	ND	mg L ⁻¹
Sulfato	12,3	94,7	12	43,9	17,9	mg L ⁻¹
DQO _T	11.290	18.707	5.536	17.629	2.047	mgO ₂ L ⁻¹
DQO _p	5.696	14.999	343	5.264	607	mgO ₂ L ⁻¹
DQO _s	5.594	3.708	5.192	12.365	1.440	mgO ₂ L ⁻¹
DBO ₅ ^{20°C} _T	4.100	7.979	2.295	11.875	1.620	mgO ₂ L ⁻¹
DBO ₅ ^{20°C} _S	2.661	434	1.511	10.000	1.345	mgO ₂ L ⁻¹
DBO ₅ ^{20°C} _P	1.438	7.544	783	1.875	27	mgO ₂ L ⁻¹
O.G.	22,3	147,1	30,4	94,6	45,9	mg L ⁻¹
Nitrogênio total	502,9	723,4	29,5	168,4	69,3	mg-N L ⁻¹
NTK	502,9	721,8	28,6	168	68,9	mg-N L ⁻¹
Nitrogênio orgânico	492,8	361,2	26,1	160,5	8,6	mg-N L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal	10,1	360,6	2,4	9,4	60,3	mg-N L ⁻¹
Nitrito	0	0	0	0	0	mg-N L ⁻¹
Nitrato	0	1,6	0,9	0,4	0,4	mg-N L ⁻¹
Fósforo Total	19,6	63	15,6	105,4	26,6	mg-P L ⁻¹
Ortofósforo	12,1	44,2	3,8	52,9	9,9	mgP-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹
Cádmio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	mg L ⁻¹
Chumbo	4,3	5,5	4,8	5,6	4,1	mg L ⁻¹
Cobre	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2	mg L ⁻¹
Cromo	ND	0,05	ND	0,02	0,005	mg L ⁻¹
Ferro	ND	ND	2,4	1,8	4,8	mg L ⁻¹
Manganês	ND	1,5	ND	ND	ND	mg L ⁻¹
Níquel	1	1,2	1	1,2	1	mg L ⁻¹

ARB: água residuária de abatedouro; ARS: água residuária de suinocultura; ARC: água residuária de cervejaria; ARL: água residuária de laticínios; ARBF: água residuária de beneficiamento de frutas para produção de sorvetes; pH: potencial hidrogeniônico; AT: alcalinidade total; AVT: ácidos voláteis totais; CE: condutividade elétrica; ST: sólidos totais; STV: sólidos totais voláteis; STF: sólidos totais fixos; SDT: sólidos dissolvidos totais; SDV: sólidos dissolvidos voláteis; SDF: sólidos dissolvidos fixos; SST: sólidos suspensos totais; SSV: sólidos suspensos voláteis; SSF: sólidos suspensos fixos; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio total; DQO_s: demanda química de oxigênio solúvel; DQO_p: demanda química de oxigênio particulado; O.G.: óleos e graxas; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; ND: não detectado; DBO_s: demanda bioquímica de oxigênio total; DBO_s: demanda bioquímica de oxigênio solúvel; DBO_p: demanda bioquímica de oxigênio particulada.

visto que se obtiveram maiores valores do coeficiente de determinação e menores valores das funções de erro quando comparado ao modelo de segunda ordem, como pode ser observado pelos dados expressos na Tabela 2.

As progressões de DBO_T e DBO_S da ARC foram as que forneceram os melhores ajustes pelo modelo de primeira ordem, com elevados coeficientes de determinação e baixos valores de AIC. O excelente ajuste do modelo de primeira ordem indica afinidade dos microrganismos aeróbios pelo substrato. De fato, a ARC apresenta elevada

biodegradabilidade aeróbia por ser composta majoritariamente de compostos orgânicos de fácil degradação microbiana, como carboidratos e resíduos de leveduras provenientes das operações envolvidas no processo de produção de cerveja (BAKARE; SHANBAGU; CHETTY, 2017). O modelo de primeira ordem também foi o que melhor se ajustou aos dados de DBO_S exercida para todas as ARA, com exceção da ARS, com coeficiente de determinação ligeiramente maior ($R^2 = 0,98$) e menor valor de AIC (-137,101) para o modelo de segunda ordem.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o modelo de primeira ordem descreveu satisfatoriamente a progressão de DBO das ARA estudadas e também para as de composição bioquímica mais complexa (elevadas concentrações de sólidos suspensos e matéria orgânica na fração particulada — Tabela 1), como as ARB (em ambos os tipos de progressão de DBO) e as ARS (na progressão de DBO_T), corroborando as ideias de autores clássicos que defendem o modelo de primeira ordem como mais adequado (MAY, 1971; STREETER; PHELPS, 1925).

Na progressão de DBO_T , observa-se, na Tabela 2, que o valor de k' da ARB ($k' = 0,56 \text{ d}^{-1}$) foi o maior entre as ARA avaliadas, indicando que os microrganismos conseguem rapidamente consumir a fração biodegradável da matéria orgânica. Segundo Pereira, Paiva e Silva (2016) e Wang, Jena e Das (2018), a ARB tem elevada biodegradabilidade relacionada a compostos solúveis, alta concentração de macro e micronutrientes, tamponamento natural e uma pronta disponibilidade de biomoléculas que podem ser facilmente oxidadas por microrganismos aeróbios em condições propícias, o que explica o resultado obtido para essa ARA. Contudo a oxidação dessas biomoléculas promove toxicidade a níveis agudos e crônicos, sendo necessário o tratamento desse efluente antes de sua disposição em corpos hídricos (PEREIRA; PAIVA; SILVA, 2016).

O valor de k depende das características da matéria orgânica da ARA, da temperatura e da presença de substâncias inibidoras. De forma geral, quanto maior o valor de k , maior a taxa de consumo de material orgânico e de depleção de oxigênio. Conforme Matos *et al.* (2014), quanto mais facilmente assimilável for a matéria orgânica presente no meio, maior será o valor de k , desde que haja a ausência de substâncias inibidoras.

O menor valor de k' foi observado para a ARS ($k' = 0,16 \text{ d}^{-1}$), indicando que a taxa de consumo de matéria orgânica ocorreu de forma mais lenta até atingir o valor da DBO_u ($14,85 \text{ g L}^{-1}$). Esse resultado pode ser explicado pela ocorrência elevada de materiais de difícil estabilização na ARS *in natura*, como dejetos suínos e matéria orgânica particulada em geral ($DQO_p/DQO_T = 0,80$), bem como pela presença de inibidores tóxicos aos microrganismos envolvidos no tratamento, como resíduos de hormônios e medicamentos (DING *et al.*, 2017; MATOS *et al.*, 2014).

Tabela 2 - Valores médios dos parâmetros estimados pela modelagem da progressão de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (total e solúvel) exercida de cada água residuária agroindustrial (ARA).

Modelo	Parâmetros	ARB	ARS	ARC	ARL	ARBF
Progressão		DBO_T				
Primeira Ordem	$k' \text{ (d}^{-1}\text{)}$	0,563	0,165	0,308	0,395	0,414
	R^2	0,952	0,980	0,997	0,984	0,915
	RMSE	0,298	0,602	0,049	0,489	0,127
	NRMSE	7,085	4,054	1,430	3,622	6,967
	AIC	-29,452	-14,234	-112,463	-18,034	-68,168
Segunda Ordem	$k'' \text{ (L d}^{-1} \text{g}^{-1}\text{)}$	0,308	0,022	0,203	0,062	0,554
	R^2	0,845	0,946	0,940	0,935	0,981
	RMSE	0,534	0,982	0,225	1,001	0,060
	NRMSE	12,673	6,608	9,539	7,413	3,319
	AIC	-14,334	1,403	-54,664	2,020	-93,381
	$DBO_{UT} \text{ (gO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	4,21	14,85	3,44	13,50	1,82
Progressão		DBO_S				
Primeira Ordem	$k' \text{ (d}^{-1}\text{)}$	0,232	1,013	0,175	0,346	0,435
	R^2	0,956	0,986	0,987	0,970	0,973
	RMSE	0,278	0,013	0,090	0,608	0,050
	NRMSE	7,418	2,935	3,247	5,171	4,133
	AIC	-31,322	-136,191	-89,385	-11,950	-99,708
Segunda Ordem	$k'' \text{ (L d}^{-1} \text{g}^{-1}\text{)}$	0,114	6,166	0,127	0,060	0,882
	R^2	0,7843	0,986	0,912	0,919	0,962
	RMSE	0,527	0,013	0,238	1,001	0,060
	NRMSE	14,077	2,853	10,848	8,518	4,930
	AIC	-14,664	-137,101	-52,617	2,023	-93,713
	$DBO_{US} \text{ (gO}_2 \text{ L}^{-1}\text{)}$	3,74	0,45	2,78	11,75	1,22

ARB: água residuária de abatedouro; ARS: água residuária de suinocultura; ARC: água residuária de cervejaria; ARL: água residuária de laticínios; ARBF: água residuária de beneficiamento de frutas para produção de sorvetes; k' : constante de desoxigenação de primeira ordem; k'' : constante de desoxigenação de segunda ordem; R^2 : coeficiente de determinação; RMSE: erro quadrado médio; NRMSE: erro quadrado médio normalizado; AIC: critério de informação de Akaike; DBO_{UT} : DBO última total; DBO_{US} : DBO última solúvel.

Na progressão de DBO_5 , o valor de k' foi o maior para a ARS ($k' = 1,01 \text{ d}^{-1}$), apesar de o modelo de segunda ordem ter se ajustado ligeiramente melhor à progressão de DBO_5 dessa ARA. No experimento realizado com ARS filtrada, a maior parte dos materiais de difícil estabilização é eliminada, e, portanto, o k' é maior nessas condições.

Em seus estudos, Marske e Polkowski (1972) chegaram a um consenso de uma relação entre o k' e os modelos de primeira e de segunda ordem: se k' for menor do que $0,34 \text{ d}^{-1}$, o modelo de primeira ordem descreve melhor a progressão de DBO exercida; se estiver entre $0,34$ e $0,45 \text{ d}^{-1}$, ambos os modelos podem ser utilizados; e, caso seja maior do que $0,45 \text{ d}^{-1}$, recomenda-se adotar o de segunda ordem.

As faixas estipuladas pelos autores concordam parcialmente com os resultados obtidos para as ARA estudadas. Para a progressão de DBO_7 , ARS e ARC apresentaram $k' < 0,34 \text{ d}^{-1}$ com elevados coeficientes de determinação (0,98 e 0,99, respectivamente); ARL e ARBF apresentaram k' entre $0,34$ e $0,45 \text{ d}^{-1}$, com elevado coeficiente de determinação apenas para ARL ($R^2 = 0,98$). A ARBF foi mais bem descrita pelo modelo de segunda ordem, visto o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,98$) e os menores valores das funções de erro.

A ARB obteve $k' > 0,45 \text{ d}^{-1}$ e, apesar disso, foi significativamente mais bem descrita pelo modelo de primeira ordem, já que o coeficiente de determinação do ajuste ao modelo de segunda ordem foi insatisfatório ($R^2 = 0,84$). Dessa forma, pode-se concluir que as faixas estipuladas pelos autores são consistentes, mas que não podem ser aplicadas para todos os tipos de ARA, vista a grande variabilidade desses efluentes, sendo necessário que se avaliem os coeficientes de determinação e as funções de erro em cada modelagem.

Uma análise similar pode ser feita em relação à progressão de DBO_5 ; para ARB e ARC, foram encontrados $k' < 0,34 \text{ d}^{-1}$, e o ajuste se deu com elevados coeficientes de determinação (0,95 e 0,98, respectivamente) ao modelo de primeira ordem; ARL e ARBF apresentaram k' entre $0,34$ e $0,45 \text{ d}^{-1}$, e ambas com ajuste satisfatório ao modelo de primeira ordem, coeficientes de determinação de 0,97 e menor correlação com o modelo de segunda ordem pelos valores mais baixos do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,92$ para ARL e $R^2 = 0,96$ para ARBF). Para a ARS, o valor de k' encontrado foi maior do que $0,45 \text{ d}^{-1}$, e, de fato, o modelo de segunda ordem se ajustou de forma mais satisfatória aos dados experimentais, com coeficiente de determinação de 0,88.

Ressalta-se que os valores de k' e de k'' não podem ser comparados de forma direta, visto que apresentam unidades diferentes. Portanto, coeficientes de primeira ordem não podem ser aplicados em equações de segunda ordem e vice-versa (MATOS *et al.*, 2017). Neste trabalho, optou-se pela discussão detalhada do k' pelo melhor ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais das ARA estudadas. São escassos os estudos de modelagem para a obtenção dos

coeficientes relacionados à progressão de DBO de ARA. Os resultados de alguns estudos estão na Tabela 3.

Observa-se, por meio da Tabela 3, que o valor determinado por Fia *et al.* (2007) para a constante de desoxigenação de primeira ordem ($k' = 0,13 \text{ d}^{-1}$) da água residuária da lavagem e despulpamento de frutos do cafeeiro (ARFC) é inferior ao estimado para a ARBF da indústria de sorvetes utilizada neste trabalho, que apresentou $k' = 0,41 \text{ d}^{-1}$. Esse resultado permite inferir que a ARBF possui maior teor de compostos biodegradáveis de disponibilidade facilitada do que a ARA utilizada por Fia *et al.* (2007).

A ARFC é rica em matéria orgânica, proteínas, minerais e fibras, sendo também constituída de compostos tóxicos de difícil degradação, como compostos fenólicos e tanino, o que dificulta a biodegradabilidade aeróbia desse substrato (FIA *et al.*, 2011; JUNG; KIM; SHIN, 2010). Apesar de esses resíduos serem oriundos do beneficiamento de frutos, as diferenças em suas composições físico-químicas influenciam na DBO exercida no tempo e na velocidade de consumo da matéria orgânica por microrganismos aeróbios.

O valor de k' obtido na presente contribuição para a ARS ($0,16 \text{ d}^{-1}$) situou-se como um valor intermediário aos relatados em Fia, Matos e Fukunaga (2004) e Matos *et al.* (2014), enquanto o valor de k' para a ARL ($0,40 \text{ d}^{-1}$) apresentou-se superior. Isso pode ser justificado pela variabilidade natural das características físico-químicas da ARA.

Esse resultado permite inferir que a generalização ou padronização de coeficientes de desoxigenação para ARA se torna incerta e imprecisa. Contudo isso não desqualifica o mérito da pesquisa realizada, pois os resultados obtidos contribuem como uma base de dados

Tabela 3 - Valores típicos do coeficiente de desoxigenação de primeira ordem da progressão de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), obtidos em temperatura de 20°C , para diferentes águas residuárias agroindustriais.

Água residuária agroindustrial	k' (d^{-1})	Referências
Suínocultura	0,24	Fia, Matos e Fukunaga (2004)
Laticínios	0,18	
Avicultura	0,21	
Suínocultura	0,07-0,41	Matos <i>et al.</i> (2014)
Laticínios	0,13-0,31	
Beneficiamento de frutos do cafeeiro	0,13	Fia <i>et al.</i> (2007)
Abatedouro	0,56	Este Trabalho
Suínocultura	0,16	
Cervejaria	0,31	
Laticínios	0,40	
Beneficiamento de frutos	0,41	

k' : constante de desoxigenação de primeira ordem.

científicos aplicáveis para a simulação de processos de degradação da matéria orgânica em condições aeróbias. Dessa forma, visando ao projeto de estações de tratamento de águas residuárias em condições aeróbias ou ao estudo de autodepuração de corpos hídricos, torna-se ideal a realização de ensaios de progressão de DBO para o levantamento das constantes cinéticas com base no efluente que será objeto de tratamento.

Matos *et al.* (2014) avaliaram o binômio tempo-temperatura na DBO exercida ao longo do tempo obtendo k' de 0,07 d⁻¹ e 0,13 d⁻¹, respectivamente, para ARS e ARL, valores abaixo dos encontrados por Fia, Matos e Fukunaga (2004). No caso da ARS, os autores atribuíram esses resultados à presença de substâncias inibidoras (hormônios e medicamentos). Todavia a causa mais provável foi a ocorrência do fenômeno de nitrificação, que pode interferir de forma decisiva na determinação da DBO e, portanto, na determinação do k' .

Na demanda nitrogenada (demanda de segundo estágio), as formas reduzidas de nitrogênio (presentes previamente nas amostras ou disponibilizadas após a quebra das cadeias carbono-nitrogênio) são oxidadas por microrganismos autotróficos em uma série de etapas, até se converterem em nitratos (UDEIGWE; WANG, 2010). Assim, por demandar oxigênio dissolvido, a nitrificação é interferente na quantificação da DBO de amostras de água.

Nesse sentido, eventuais processos de nitrificação (demanda de segundo estágio) são capazes de prejudicar o ajuste dos modelos aos dados e à obtenção da DBO_u e de k e, portanto, as estimativas reais da eficiência de tratamento em sistemas biológicos aeróbios. Segundo Green e Ward (2011), a demanda de segundo estágio iniciar-se-ia entre o quinto e o oitavo dia de incubação, nos quais a depleção de oxigênio começa a se estabilizar e, posteriormente, volta a acelerar em uma tendência assintótica, chegando a um valor maior.

O fenômeno da nitrificação é observado visualmente na progressão de DBO no tempo pela mudança na tendência da curva da demanda de primeiro estágio, na qual há uma sobrelevação. Além disso, o surgimento de picos de DBO e o mau ajuste dos modelos aos dados podem indicar a oxidação de nitrogênio reduzido (MATOS *et al.*, 2017).

É possível indicar, por meio da Figura 1, algumas das progressões nas quais a nitrificação pode ter influenciado na progressão de DBO exercida das ARA avaliadas, sobretudo a partir do quinto dia de experimento, como nas Figuras 1A (ARB, DBO_T) e 1D (ARS, DBO_S). Conforme dados expressos na Tabela 1, essas duas ARA são as que apresentam maiores teores de nitrogênio em sua composição (502,9 e 723,4 mg-N L⁻¹, respectivamente) entre as ARA estudadas, o que justificaria o comportamento das curvas. Além disso, de acordo com a Figura 1, percebe-se o ótimo ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais de cada ARA, sobretudo para a ARC na progressão de DBO_T, as exceções são na progressão de DBO_T e DBO_S para a

ARBF e para a ARS, respectivamente, as quais se ajustaram de forma mais satisfatória ao modelo de segunda ordem, como mencionado anteriormente.

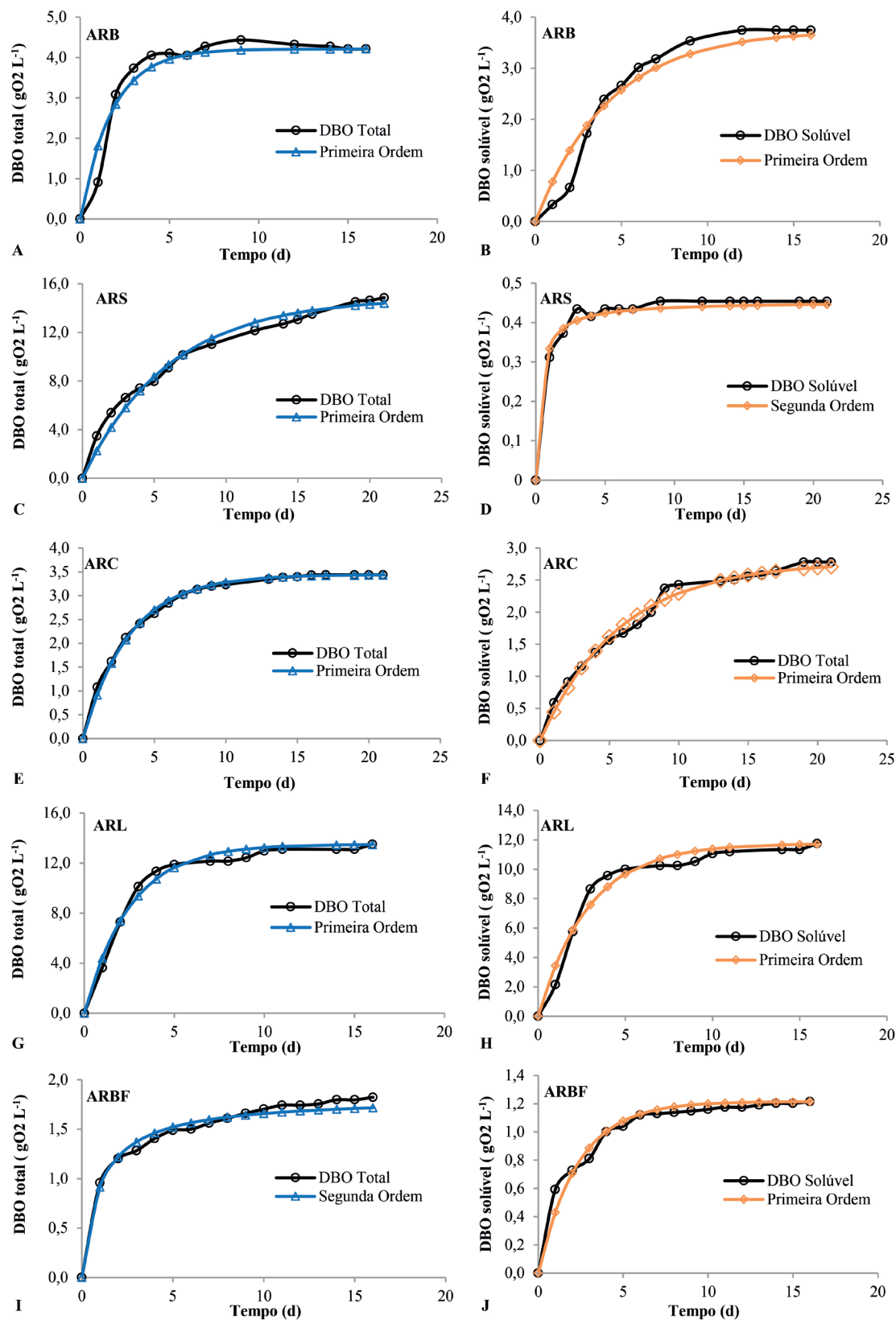
Em seus estudos, Matos *et al.* (2014) determinaram novamente o coeficiente de desoxigenação desconsiderando os dados de DBO obtidos além do oitavo dia, já que a atividade das bactérias nitrificantes é maior a partir desse dia de incubação. Os autores obtiveram resultados mais satisfatórios do que na primeira modelagem (anteriormente citada), apresentando k' de 0,41 d⁻¹ para ARS e 0,31 d⁻¹ para ARL, os quais são mais consistentes com os dados cinéticos encontrados neste estudo (Tabela 3).

Esses resultados sugerem que o uso de agentes antinitrificantes, como a 2-cloro-6-triclorometil piridina (TCMP), nos dias em que ocorrer a demanda de segundo estágio, poderia auxiliar na obtenção de dados de DBO de primeiro estágio mais assertivos para essas ARA, eliminando a interferência do consumo de oxigênio pela nitrificação e auxiliando no melhor ajuste do modelo aos dados (MATOS *et al.*, 2017). Contudo, o não uso de agentes antinitrificantes não desqualifica o mérito do resultado.

Por meio da progressão de DBO exercida (Figura 1) no tempo, também se determinou a DBO_u^{20°C}_T para as ARB, ARS, ARC, ARL e ARBF, as quais foram de 4.210, 14.850, 3.440, 13.500 e 1.820 mgO₂ L⁻¹, respectivamente (Tabela 2). Esses valores se referem à concentração de matéria orgânica biodegradável inicial ou à quantidade de oxigênio dissolvido (OD) requerido para a total degradação do material orgânico presente na água residuária, sendo maior que os valores de DBO₅^{20°C}_T de 4.100, 7.979, 2.295, 11.875 e 1.620 mgO₂ L⁻¹, encontrados para as ARB, ARS, ARC, ARL e ARBF, respectivamente.

Dado o período de incubação de apenas 5 dias, o parâmetro DBO₅^{20°C}_T subestima a quantidade de matéria orgânica biodegradável realmente presente na ARA, bem como a real quantidade de oxigênio necessária para estabilizá-la durante o processo aeróbio, comprometendo a precisão de dimensionamentos de reatores aeróbios ou a veracidade dos resultados obtidos em estudos de modelagem da qualidade da água em rios, como autodepuração, impossibilitando a determinação da sua capacidade de recuperação para a verificação do atendimento à legislação ambiental.

Nesse contexto, tanto os coeficiente de desoxigenação (Tabelas 2 e 3) quanto os estudos de DBO exercida no tempo (Figura 1) com os valores de DBO_u^{20°C} (Tabela 2) apresentados neste trabalho se mostram indispensáveis para estudos de cinética de desoxigenação em águas residuárias, autodepuração de corpos hídricos, projetos de lagoas de estabilização, reatores aeróbios ou demais trabalhos com as referidas ARA que necessitem realizar balanços de massa em termos de matéria orgânica biodegradável aerobiamente para previsão de eficiências.



ARB: água residuária de abatedouro; ARS: água residuária de suinocultura; ARC: água residuária de cervejaria; ARL: água residuária de laticínios; ARBF: água residuária de beneficiamento de frutas para produção de sorvetes.

Figura 1 - Curvas de progressão de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) exercida (total e solúvel) e curva gerada pelo modelo que melhor descreveu a progressão de DBO para cada uma das águas residuárias agroindustriais (ARA).

CONCLUSÕES

A cinética de biodegradação aeróbia das ARA avaliadas ajustou-se melhor ao modelo de primeira ordem em termos de DBO total e solúvel. Na progressão de DBO total, o maior coeficiente de desoxigenação de primeira ordem (k') foi o da água residuária de

abatedouro ($0,56 \text{ d}^{-1}$) e o menor foi o da água residuária de suinocultura ($0,16 \text{ d}^{-1}$). Os coeficientes de desoxigenação determinados no presente trabalho mostraram-se representativos, podendo ser utilizados para a simulação de processos de degradação da matéria orgânica em condições aeróbias.

REFERÊNCIAS

- ABREU, P.; PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M.; NAVES, F.L. (2013) Photocatalytic Oxidation Process (UV/H₂O₂/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater. *Acta Scientiarum Technology*, v. 35, n. 1, p. 75-81. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.11132>
- ADRIAN, D.D.; SANDERS, T.G. (1998) Oxygen sag equation for second-order BOD decay. *Water Research*, v. 32, n. 3, p. 840-848. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00259-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00259-5)
- AKAIKE, H. (1998) Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. In: PARZEN, E.; TANABE, K.; KITAGAWA, G. (orgs). *Selected Papers of Hirotugu Akaike*. Nova York: Springer. p. 199-213.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, DC: APHA.
- BAKARE, B.F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. (2017) Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.08.001>
- BHATT, A.H.; ALTOUQI, S.; KARANJEKAR, R.V.; HOSSAIN, M.D.S.; CHEN, V.P.; SATTTLER, M.S. (2016) Preliminary regression models for estimating first-order rate constants for removal of BOD and COD from landfill leachate. *Environmental Technology & Innovation*, v. 5, p. 188-198. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.02.002>
- BOSONA, T.; GEBRESENBET, G. (2018) Life cycle analysis of organic tomato production and supply in Sweden. *Journal of Cleaner Production*, v. 196, p. 635-643. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.087>
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz. Universidade de São Paulo. *PIB do Agronegócio Brasil (Dezembro/2017)*. São Paulo: CEPEA, 2018. 19 p. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Relatorio%20PIBAGRO%20Brasil_DEZEMBRO_CNA.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2019.
- CHAN, Y.J.; CHONG, M.F.; LAW, C.L.; HASSELL, D.G. (2009) A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1-2, p. 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.041>
- CHENG, D.L.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; CHANG, S.W.; NGUYEN, D.D.; KUMAR, S.M. (2019) Microalgae biomass from swine wastewater and its conversion to bioenergy. *Bioresource Technology*, v. 275, p. 109-122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.019>
- CHENG, D.L.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; CHANG, S.W.; NGUYEN, D.D.; KUMAR, S.M.; DU, B.; WEI, Q.; WEI, D. (2018) Problematic effects of antibiotics on anaerobic treatment processes in swine wastewater. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 642-653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.010>
- CORSINO, S.F.; BIASE, A.; DEVLIN, T.R.; MUNZ, G.; TORREGROSSA, M.; OLESZKIEWICZ, J.A. (2017) Effect of Extended Famine Conditions on Aerobic Granular Sludge Stability in the Treatment of Brewery Wastewater. *Bioresource Technology*, v. 226, p. 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.026>
- CRISTOVÃO, R.O.; PINTO, V.M.S.; MARTINS, R.J.E.; LOUREIRO, J.M.; BOAVENTURA, R.A.R. (2016) Assessing the influence of oil and grease and salt content on fish canning wastewater biodegradation through respirometric tests. *Journal of Cleaner Production*, v. 127, p. 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.057>
- DANESHVAR, E.; ZARRINMEHR, M.J.; KOUTRA, E.; KORNAROS, M.; FARHADIAN, O.; BHATNAGAR, A. (2019) Sequential cultivation of microalgae in raw and recycled dairy wastewater: Microalgal growth, wastewater treatment and biochemical composition. *Bioresource Technology*, v. 273, p. 556-564. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.059>
- DEMIREL, B.; OROK, M.; HOT, E.; ERKIŞI, S.; ALBÜKREK, M.; ONAY, T.T. (2013) Recovery of biogas as a source of renewable energy from ice-cream production residues and wastewater. *Environmental Technology*, v. 34, n. 13-14, p. 2099-2104. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.774055>
- DING, W.; CHENG, S.; YU, L.; HUANG, H. (2017) Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation. *Chemosphere*, v. 182, p. 567-573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.006>
- EMILIANO, P.C.; VIVANCO, M.J.F.; MENEZES, F.S.; AVELAR, F.G. (2009) Foundations and Comparison of Information Criteria: Akaike and Bayesian. *Revista Brasileira de Biometria*, v. 27, n. 3, p. 394-411.
- ENITAN, A.M.; ADEYEMO, J.; KUMARI, S.; SWALAHA, F.M.; BUX, F. (2015) Characterization of Brewery Wastewater Composition. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, v. 9, n. 9, p. 1073-1076.

- FIA, R.; MATOS, A.T.; FUKUNAGA, D.C. (2004) Cinética de degradação da matéria orgânica de águas residuárias de origem animal. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA*, São Paulo, 2004. *Anais...*
- FIA, R.; MATOS, A.T.; LUIZ, F.A.R.; PEREIRA, P.A. (2007) Coeficientes de degradação da matéria orgânica de água residuária da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro em condições anóxica e aeróbia. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v. 15, n. 1, p. 45-54.
- FIA, R.; MATOS, A.T.; SCHUERY, F.C.; TEODORO, P.E.P.; LUIZ, F.A.R. (2011) Desempenho de filtros anaeróbios no tratamento de águas residuárias da lavagem e descascamento dos frutos do cafeeiro. *Engenharia na Agricultura*, v. 19, n. 1, p. 62-71. <https://doi.org/10.13083/review1911.277>
- FIA, R.; PEREIRA, E.L.; FIA, F.R.L.; EMBOABA, D.G.; GOMES, E.M. (2015) Start-up of anaerobic reactors for slaughterhouse wastewater treatment. *Engenharia Agrícola*, v. 35, n. 2, p. 331-339. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n2p331-339/2015>
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). (2017) *The State of Food and Agriculture: Leveraging Food Systems for Inclusive Rural Transformation*. Roma: FAO. 181 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i7658e.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2019.
- GREEN, B.; WARD, G.H. (2011) Ultimate biochemical oxygen demand in semi-intensively managed shrimp pond waters. *Aquaculture*, v. 319, n. 1-2, p. 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2011.06.031>
- HILARIO GARCIA, A.L.; MATZENBACHER, C.A.; SANTOS, M.S.; PRADO, L.; PICADA, J.N.; PREMOLI, S.M.; CORREA, D.S.; NIEKRASZEWICZ, L.; DIAS, J.F.; GRIVICICH, I.; SILVA, J. (2017) Genotoxicity induced by water and sediment samples from a river under the influence of brewery effluent. *Chemosphere*, v. 169, p. 239-248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.081>
- JUNG, K.-W.; KIM, D.-H.; SHIN, H.-S. (2010) Continuous fermentative hydrogen production from coffee drink manufacturing wastewater by applying UASB reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 24, p. 13370-13378. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.120>
- MARSKE, D.M.; POLKOWSKI, L.B. (1972) Evaluation of methods for estimating biochemical oxygen demand parameters. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, v. 44, n. 10, p. 1987-2000. Disponível em: <www.jstor.org/stable/25037634>. Acesso em: 15 jan. 2019.
- MATOS, M.P.; BORGES, A.C.; MATOS, A.T.; SILVA, E.F.; MARTINEZ, M.A. (2014) Effect of binominal time-temperature in obtaining biochemical oxygen demand of different wastewaters. *Engenharia Agrícola*, v. 34, n. 2, p. 332-340. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162014000200014>
- MATOS, M.P.; BORGES, A.L.; MATOS, A.T.; SILVA, E.F.; MARTINEZ, M.A. (2017) Modelagem da progressão da DBO obtida na incubação de esgoto doméstico sob diferentes temperaturas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 5, p. 821-828. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017101993>
- MAY, T.G. (1971) *The effect of temperature on the ultimate BOD of sewage*. Tese (Doutorado) - Northwestern University, Evanston.
- MENKITI, M.C.; ANEKE, M.C.; EJKEME, P.M.; ONUKWULI, O.D.; MENKITI, N.U. (2014) Adsorptive treatment of brewery effluent using activated Chrysophyllum albidum seed shell carbon. *SpringerPlus*, v. 3, p. 213. <https://dx.doi.org/10.1186%2F2193-1801-3-213>
- MOTTERAN, F.; PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M. (2013a) Characterization of an acidification and equalization tank (AET) operating as a primary treatment of swine liquid effluent. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 56, n. 3, p. 485-494. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132013000300017>
- MOTTERAN, F.; PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M. (2013b) The behavior of an anaerobic baffled reactor (ABR) as the first stage in the biological treatment of hog farming effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, p. 299-310. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000200008>
- OKE, I.A.; AKINDAHUNSI, A.A. (2005) A statistical evaluation of methods of determining BOD rate. *Journal of Applied Sciences Research*, v. 1, n. 2, p. 223-227.
- PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M.; MOTTERAN, F. (2013) Physicochemical study of pH, alkalinity and total acidity in a system composed of Anaerobic Baffled Reactor in series with Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor in the treatment of pig farming wastewater. *Acta Scientiarum Technol*, v. 35, n. 3, p. 477-483. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i3.14069>
- PEREIRA, E.L.; CAMPOS, C.M.M.; MOTERANI, F.; OLIVEIRA NETO, A.M. (2011) Eficiência de um sistema de reatores anaeróbios no tratamento de efluentes líquidos de suinocultura. *Acta Scientiarum Technol*, v. 33, n. 3, p. 287-293. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v33i3.7941>
- PEREIRA, E.L.; PAIVA, T.C.B.; SILVA, F.T. (2016) Physico-chemical and Ecotoxicological Characterization of Slaughterhouse Wastewater Resulting from Green Line Slaughter. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 227, n. 6, p. 199. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2873-4>
- RAJAB, A.R.; SALIM, M.R.; SOHAILI, J.; ANUAR, A.N.; SALMIATI; LAKKABOYANA, S.K. (2017) Performance of integrated anaerobic/aerobic sequencing batch reactor treating poultry slaughterhouse wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.144>
- RIBEIRO, R.; VON ATZINGEN, G.V.; LIMA, F.; OKAMOTO, V.H.T.; ARCE, A.I.C.; TOMMASO, G.; COSTA, E.J.X. (2017) Real-time control system based on the values of derivative of the redox potential aiming nitrogen removal in a Sequencing Batch Reactor applied in treating dairy wastewater. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, p. 228-231. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3401-x>
- SIBIL, R.; BERKUN, M.; BEKIROGLU, S. (2014) The comparison of different mathematical methods to determine the BOD parameters, a new developed method and impacts of these parameters variations on the design of WWTPs. *Applied Mathematical Modelling*, v. 38, n. 2, p. 641-658. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.07.013>

STREETER, H.W.; PHELPS, E.B. (1925) A study of the natural purification of the Ohio River. Washington, D.C.: Public Health Service. (Public Health Bulletin, v. 146.)

TAMBURINI, E.; PEDRINI, P.; MARCHETTI, M.G.; FANO, E.A.; CASTALDELLI, G. (2015) Life cycle based evaluation of environmental and economic impacts of agricultural productions in the Mediterranean area. *Sustainability*, v. 7, p. 2915-2935. <https://doi.org/10.3390/su7032915>

UDEIGWE, T.K.; WANG, J.J. (2010) Biochemical oxygen demand relationships in typical agricultural effluents. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, v. 213, p. 237-249. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0381-5>

WANG, S.; JENA, U.; DAS, K.C. (2018) Biomethane production potential of slaughterhouse waste in the United States. *Energy Conversion and Management*, v. 173, p. 143-157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.059>

XIAO, S.; HU, S.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; PAN, W. (2018) Influence of sewage treatment plant effluent discharge into multipurpose river on its water quality: A quantitative health risk assessment of *Cryptosporidium* and *Giardia*. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 797-805. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.010>

YANG, D.; DENG, L.; ZHENG, D.; WANG, L.; LIU, Y. (2016) Separation of swine wastewater into different concentration fractions and its contribution to combined anaerobic e aerobic process. *Journal of Environmental Management*, v. 168, p. 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.049>

ZANONI, A.E. (1967) Waste water deoxygenation at diferent temperatures. *Water Research*, v. 1, n. 8-9, p. 543-566. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(67\)90038-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(67)90038-3)

