

## Área: Tecnologia de Alimentos

# CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE MALTARIA PARA CULTIVO DE MICROALGAS E OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

**Luana Paula Vendruscolo\*, Francine de Souza Sossella, Luciane Maria Colla,  
Marcelo Hemkemeier**

*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo,  
Passo Fundo, RS*

*\*E-mail: lp.vendruscolo@gmail.com*

**RESUMO** – Na produção de malte são gerados efluentes líquidos com concentrações de fosfato e nitrato, que mesmo após o tratamento biológico de efluente, necessitam de tratamento físico-químico a fim de tornar o efluente passível de ser descarregado nos corpos hídricos. Caso contrário, estas substâncias podem ocasionar o fenômeno de eutrofização. O tratamento físico-químico, por sua vez, além de apresentar custo elevado, pode causar contaminações em leitos de rios com residuais de coagulantes químicos, alterando a qualidade da água do corpo receptor. Os processos biológicos apresentam características apropriadas para auxiliar no combate à poluição, tornando os microrganismos objetos de diversos estudos e pesquisas. O uso de microalgas no tratamento de efluentes é uma alternativa viável do ponto de vista econômico em relação aos sistemas convencionais secundários e terciários. Os cultivos microalgais podem ser utilizados para a remoção de nitrogênio e fósforo de efluentes, agregando valor ao processo pela possibilidade de utilização da biomassa microalgal obtida para outras finalidades, como por exemplo para a produção de biocombustíveis. O efluente tratado por processo biológico da maltaria foi submetido à caracterização físico-química, identificando-se as concentrações presentes, principalmente dos compostos nitrogenados e fosfatados, mostrando que as concentrações de fosfato são consideradas altas em termos de legislação e que após ajustes nas concentrações de nitrogênio, o mesmo apresenta-se promissor no fornecimento de nutrientes para microalgas. Desta forma, o trabalho possibilita agregar valor a um efluente através da redução de custos de produção de biocombustíveis através do cultivo de microalgas.

**Palavras-chave:** Água residuária, biodiesel, bioetanol, microalga.

## 1 INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos, pode causar impactos ambientais quando estes são lançados sem tratamento adequado. Os nutrientes presentes no efluente podem causar alterações severas no ecossistema, e apresentar riscos para a saúde. Os efluentes que apresentam elevadas concentrações de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo podem ser utilizados no cultivo de microalgas, visto que estas têm

a capacidade de utilizar os nutrientes presentes no efluente para se desenvolver. Além de proporcionarem o tratamento dos efluentes, a biomassa microalgal produzida durante o cultivo, pode ser utilizada na produção de biocombustíveis, levando-se em consideração que a microalga pode acumular lipídios e carboidratos, que podem ser utilizados na produção do bioetanol e do biodiesel.

Os biocombustíveis são uma alternativa atraente aos combustíveis à base de petróleo, visto que estes podem ser utilizados como combustíveis para o transporte com pouca mudança nas tecnologias atuais e têm um potencial significativo para melhorar a sustentabilidade e reduzir as emissões de gases de efeito estufa.

Em meados dos anos 1970, com a crise do petróleo, o Brasil incorporou o etanol em sua matriz energética. Atualmente é o segundo maior produtor mundial de bioetanol, utilizando como matéria-prima, a cana-de-açúcar. A fim de incentivar a utilização de biocombustíveis, alguns países criaram estratégias, tais como metas obrigatórias da inserção dos biocombustíveis na matriz energética, bem como incentivos financeiros, redução de impostos, isenção e subsídios (SORDA et al., 2010).

A utilização de culturas alimentares para a produção de biocombustíveis acaba por gerar uma preocupação com a produção de alimentos, já que estes podem competir por terras adequadas para o cultivo e provocam um aumento no preço dos alimentos. Nos últimos anos, tem-se estudado o potencial de utilização de biomassa microalgal para a produção de biocombustíveis (ABDELAZIZ et al., 2013).

Neste contexto, o objetivo do trabalho é apresentar uma alternativa ao tratamento físico químico de efluente de maltaria pelo uso de microalgas e obter biomassa para a produção de biocombustíveis.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O local da coleta das amostras de efluente foi na Estação de Tratamento de Efluentes de uma maltaria, localizada na região Norte do Estado do Rio Grande do Sul. Foram realizadas três coletas do efluente, a primeira coleta identificada por Amostra 1, foi realizada no mês de janeiro, a Amostra 2 foi coletada no mês de março e a Amostra 3 no mês de maio de 2015. As amostras foram coletadas na saída do tratamento de efluentes biológico, antes que o efluente seja submetido ao tratamento físico químico, em frasco de polietileno e armazenadas em refrigerador a 4 °C.

A Tabela 1 apresenta a metodologia adotada para a caracterização do efluente.

Tabela 1: Metodologia analítica para caracterização do efluente.

Análise	Método	Referência
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	Volumetria (4500-N <sub>org</sub> B)	(APHA, 1995)
Nitrogênio Amoniacal	Volumetria (4500-NH <sub>3</sub> C)	(APHA, 1995)
Nitratos	Colorimetria (4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B)	(APHA, 1995)
Nitrogênio Orgânico	Diferença N-Total e N-Amoniacal	(APHA, 1995)
pH	Potenciométrico (4500-H <sup>+</sup> B)	(AOAC, 1995)
DQO	Colorimetria (5220 D)	(APHA, 1995)

DBO	Volumetria (5210 B)	(APHA, 1995)
Sulfatos	Turbidimetria (4500-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E)	(APHA, 1995)
Cloretos	Volumetria (4500-Cl <sup>-</sup> B)	(APHA, 1995)
Fósforo Total	Persulfato de Potássio (4500-P F)	(APHA, 1995)
Sólidos Suspensos Totais	Filtração (2540 D)	(APHA, 1995)
Turbidez	Nefelométrico (2130-B)	(APHA, 1995)
Milivoltagem	Potenciométrico (Seção 2510)	(AOAC, 1995)

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos na caracterização das três amostras de efluente coletadas.

Tabela 2: Caracterização do efluente.

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg/L)	14,37±0,65	6,91±0,32	3,73±0,32
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	11,43±1,76	ND	ND
Nitrato (mg/L)	-	13,61±0,54	11,78±1,12
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	2,94±1,94	6,91±0,32	3,73±0,32
pH	6,41±0,05	6,68±0,20	6,65±0,15
DQO (mg/L)	310,25±60,55	105,39±17,01	87,64±49,62
DBO (mg/L)	105,0±14,14	-	-
Sulfatos	-	37,94±0,11	31,83±2,57
Cloretos (mg/L)	-	590,83±40,93	449,03±40,93
Fósforo Total (mg/L)	-	43,48±1,82	14,50±0,84
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	-	301,0±60,81	-
Turbidez (NTU)	49,13±1,39	97,10±1,85	99,63±0,64
Milivoltagem (mV)	-	263,77±1,15	241,77±8,21

ND = não detectado.

O tratamento biológico pelo qual o efluente é submetido é composto por reator UASB e lodo ativado, com um tanque anóxico entre eles, para desnitrificação. Os tratamentos biológicos de efluentes industriais têm como objetivo remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão, através da transformação desta, em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos) ou gases (VON SPERLING, 1996; METCALF; EDDY, 2003).

Os parâmetros utilizados na caracterização das amostras apresentam variações ao longo das coletas. Esta heterogeneidade pode ser atribuída às variações na estação de tratamento (ETE). Durante o período da realização da coleta da Amostra 1, a ETE passava por problemas evidenciados pela chegada de grão de cevada até a estação, este fato pode caracterizar a diferença entre os resultados das análises de uma amostra para outra. Ao longo dos 5 meses em que as amostras foram coletadas, ocorreu uma diminuição nas concentrações de NTK e nitrogênio amoniacal, resultados dos processos de nitrificação e desnitrificação, isto só acontece quando o

carbono atinge valores baixos, representados pela diminuição nos valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO), de 310 mg.L<sup>-1</sup> na Amostra 1 para 87,64 mg.L<sup>-1</sup> na Amostra 3. Os dados sugerem que os problemas apresentados no início da ETE foram resolvidos, através da separação eficiente do material suspenso pelas peneiras. O efluente apresenta valores para milivoltagem altos, de 263,77 mV e 241,77 mV para as Amostras 2 e 3, respectivamente, o que caracteriza um ambiente oxidante, condizente com o processo de lodo ativado presente na ETE.

As concentrações de nitrato e fosfato presentes em efluentes tratados por processo biológico em maltarias, antes do tratamento físico-químico são elevadas para serem lançadas ao meio ambiente. O limite de emissão permitido pela Resolução CONSEMA nº 128 de 2006 para o parâmetro fósforo é de 1 mg/L, o efluente apresenta uma concentração de 14,5 mg/L para a última amostra analisada e 11,78 mg.L<sup>-1</sup> para nitrato. No entanto, estas concentrações são inferiores às recomendadas em meios de cultivo de microalgas, que ficam entre 250 mg.L<sup>-1</sup> e 2500 mg.L<sup>-1</sup> para nitrato e entre 75 mg.L<sup>-1</sup> e 500 mg.L<sup>-1</sup> para fosfato (WATANABE, 1960; ZARROUK, 1966). Quando se realiza a restrição das concentrações de nitrogênio e fósforo nos cultivos algais, altera-se o metabolismo das algas induzindo-se o acúmulo de compostos como lipídios e carboidratos, ao invés de proteínas (CHEN et al. 2013; ZHU et al., 2014). São muitas espécies de microalgas que acumulam maior teor de lipídios quando cultivadas em deficiência de nitrogênio (BECKER, 2004). Estudos com 30 espécies de microalgas mostraram que algas verdes, com 17% de lipídios, aumentaram 2 a 3 vezes o seu conteúdo lipídico, após 4 a 9 dias de ausência de nitrogênio (SHIFRIN; CHISHOLM, 1981). Quando nitrato, fosfato e bicarbonato estão em baixas concentrações, há aumento significativo na fração de carboidratos das células, decrescendo a de proteína total, acompanhado de aumento da concentração de cloreto de sódio (TEDESCO; DUERR, 1989).

No tratamento de efluentes convencional, nitrogênio e fósforo são removidos a partir de dois processos separados. Geralmente, nitrogênio é convertido a N<sub>2</sub> gasoso através do processo de desnitrificação, enquanto fósforo é precipitado com sais de metal. Microalgas, pelo contrário, eliminam nitrogênio e fósforo num único processo. Estas requerem os dois nutrientes para produzir biomassa. Sendo que a remoção de um nutriente depende da disponibilidade do outro, microalgas não eliminam nitrogênio sem a presença de fósforo no efluente, e vice-versa, pois ambos os nutrientes são essenciais para o seu crescimento (ABDELAZIZ et al., 2013). Sabe-se que a microalga acumula primeiramente, carboidratos, e começa acumular lipídios apenas quando o estresse nutricional é mais avançado (PROCHÁZKOVÁ et al., 2014; ZHU et al., 2014). Estudos sugerem que a proporção de nitrogênio:fósforo (N:P) seja um fator crítico e que influencia, tanto no crescimento da microalga quanto na remoção de nutrientes (LI et al., 2008). Quando a proporção N:P é ajustada, os nutrientes presentes no efluente são eficientemente removidos. Para o ajuste pode ser utilizada a fórmula empírica de Stumm para microalgas (C<sub>100</sub>O<sub>48</sub>H<sub>183</sub>N<sub>11</sub>P<sub>1</sub>). No entanto, na prática, a relação entre a absorção de nutrientes (N:P) não segue necessariamente a composição da fórmula proposta. A composição das algas está significativamente relacionada com as espécies de algas e as condições de cultivo. As microalgas podem efetivamente remover nitrogênio e fósforo e ao mesmo tempo alcançar elevadas quantidades em biomassa, apenas quando a proporção de N:P for adequada.

Li et al. (2008) reportaram que a proporção N:P teve efeito significativo na remoção de nutrientes e determinaram que a proporção adequada para a microalga *Scenedesmus* sp. foi de 5:1 – 8:1 (N:P), o que foi

semelhante para a proporção de N:P no estudo de Zhang et al. (2014) utilizando a microalga *Scenedesmus obliquus* e para Aslan e Kapdan (2008), utilizando a microalga *Chlorella vulgaris*. As microalgas são capazes de ajustar a concentração de nitrogênio e fósforo na sua biomassa em função do fornecimento destes nutrientes, os quais são importantes para conseguir a remoção simultânea de ambos, N e P em efluentes. As microalgas acumulam mais P quando as concentrações de N são elevadas. Isto implica que a concentração de N suficientemente elevada em efluentes é um pré-requisito para a remoção eficaz de P (BEUCKELS et al., 2015).

Neste caso, para a utilização do efluente de maltaria no cultivo de microalgas, é necessário que uma quantidade de nitrato seja adicionada ao meio de cultivo, ajustando-se assim a proporção entre N:P, já que a concentração de fósforo no efluente é maior que a concentração de nitrato, considerando-se que para aumentar o acúmulo de carboidratos e/ou lipídios estas concentrações devem permanecer abaixo do recomendado para crescimento microalgal. Assim como a razão N:P, a razão entre carbono e nitrogênio (C:N) também pode ser calculada, utilizando-se os valores de DQO para a concentração de carbono e NTK para nitrogênio. O efluente apresenta para as Amostras 1, 2 e 3, valores para a C:N de 21,6, 15,25 e 23,5, respectivamente, próximas à requerida para o desenvolvimento de microrganismos em geral (C:N = 20), o que faz deste efluente uma fonte potencial para o crescimento das microalgas.

O efluente apresenta uma concentração de sulfatos de 37,94 mg.L<sup>-1</sup> para a Amostra 2 e 31,83 mg.L<sup>-1</sup> para a Amostra 3, superior às necessidades metabólicas exigidas pelas cianobactérias para este ânion, que é em torno de 29,37 mg.L<sup>-1</sup> (RIPKA et al., 1979). Em relação aos íons cloretos, os valores de 590, 83 mg.L<sup>-1</sup> para a Amostra 2, e 449,03 mg.L<sup>-1</sup> para a Amostra 3, são superiores as presentes em meios de cultura específicos para cianobactérias. Fatores como o aumento da salinidade do meio também foram documentados como tendo efeito estimulador na acumulação de carboidratos por microalgas (WARR et al., 1985). O pH do efluente é em torno de 6,0 sendo que normalmente, o pH do meio de cultivo varia de 7 a 9 para a maioria das espécies de microalgas (RAVEN, 1990).

Efluentes ricos em nutrientes, como o efluente da maltaria podem levar à poluição, ou seja, a eutrofização dos recursos hídricos, estes podem ser alimentados em um sistema de produção de algas, rendendo benefícios significativos de controle de poluição, sem o uso da terra, sem competir para a produção de alimentos e a utilização sustentável dos recursos para a produção de biocombustíveis (BOBBAN; GRINSON, 2011).

## 4 CONCLUSÃO

O efluente de maltaria pré-tratado apresenta-se promissor na utilização como nutrientes para o crescimento de microalgas, apresentando concentrações de nitrogênio e fósforo abaixo das recomendadas para o cultivo padrão, no entanto com ajustes nas concentrações de nitrogênio, são ideais para cultivos onde o objetivo é o acúmulo de carboidratos e lipídios para a produção de biocombustíveis.

## 5 AGRADECIMENTOS

À Universidade de Passo Fundo e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Fapergs).

## 6 REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, A. E. M.; LEITE, G. B.; HALLENBECK, P. C. Addressing the challenges for sustainable production of algal biofuels: I. Algal strains and nutrient supply. **Environmental Technology**, v. 34, p. 1783-1805, 2013.
- AOAC. Official Methods of Analysis Association. **Method 923.05**, 1995, 15 p.
- APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 1995. 541 p.
- ASLAN, S.; KAPDAN, I. K. Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. **Ecological Engineering**, v. 28, n. 1, p. 64-70, 2006.
- BECKER, W. Microalgae in human and animal nutrition. In: **Handbook of microalgae culture: biotechnology and applied phycology**. Blackwell Publishing, p. 312-351, 2004.
- BOBBAN, S.; GRINSON, G. Algal biorefinery – based industry: an approach to address fuel and food insecurity for a carbon – smart world. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 2-13, 2011.
- CHEN, C.; ZHAO, X.; YEN, H.; HO, S.; CHENG, C.; LEE, D.; BAI, F.; CHANG, J. Microalgae-based carbohydrates for biofuel production. **Biochemical Engineering Journal**, n. 78, p.1-10, 2013.
- CONSEMA. Resolução nº 128/ 2006: Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial do Estado**, Porto Alegre, 07 dez. 2006.
- LI, Y.; HORSMAN, M.; WU, N.; LAN, C. Q.; CALERO, D. N. Biofuels from microalgae. **Biotechnology**, v. 24, p. 825-820, 2008.
- METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. 1334 p.
- PROCHÁZKOVÁ, G.; BRÁNYIKOVÁ, I. Effect of nutrient supply status on biomass composition of eukaryotic green microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, p. 1359-1377, 2014.
- RAVEN, J. A. Sensing pH?. **Plant, Cell and Environment**, v. 13, p. 721-729, 1990.
- RIPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, n. 111, p. 1-61, 1979.
- SHIFRIN, N. S.; CHISHOLM, S. W. Phytoplankton lipids; interspecific differences and effects of nitrate, silicate and light-dark cycles. **Journal of Phycology**, v. 17, p. 374-384, 1981.
- SORDA, G.; BANSE, M.; KEMFERT, C. An overview of biofuel policies across the world. **Energy Policy**, v. 38, p. 6977-6988, 2010.
- TEDESCO, M A.; DUERR, E. O. Light, temperature and nitrogen starvation effects on the total lipid and fatty acid content and composition of *Spirulina platensis* UTEX 1928. **Applied Phycology**, v. 1, n. 3, p. 201-209, 1989.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1996.
- WARR, S. R. C.; REED, R. H.; STEWART, W. D. P. Carbohydrate accumulation in osmotically stressed cyanobacteria (blue-green algae): interactions of temperature and salinity. **New Phytologist**, v. 100, p. 285-292, 1985.
- WATANABE, A. List of algal strains in collection at the Institute of applied microbiology University of Tokyo. **The Journal of General and Applied Microbiology**, v. 6, p. 1-4, 1960.
- ZARROUK, C. **Contribution à l'étude d'une cyanophycée: influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de Spirulina maxima**. 1966. Tese (Ph.D), Universidade de Paris, Paris, 1966.
- ZHANG, C.; ZHANG, Y.; ZHUANG, B.; ZHOU, X. Strategic enhancement of algal biomass, nutrient uptake and lipid through statistical optimization of nutrient supplementation in coupling *Scenedesmus obliquus* – like microalgae cultivation and municipal wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 71-79, 2014.
- ZHU, S.; HUANG, W.; XU, J.; WANG, Z.; XU, J.; YUAN, Z. Metabolic changes of starch and lipid triggered by nitrogen starvation in the microalgae *Chlorella zofingiensis*. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 292-298, 2014.