

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

GUSTAVO FREDERICH DECHANDT

VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MADEIRA NA
CONVERSÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

PONTA GROSSA
2022

GUSTAVO FREDERICH DECHANDT

VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MADEIRA NA CONVERSÃO
BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

Trabalho apresentado à disciplina de OTCC como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Araujo Vuitik

PONTA GROSSA

2022

AGRADECIMENTOS

Esse estudo só foi possível graças ao auxílio e apoio de diversas pessoas, dentre as quais agradeço:

Ao meu professor orientador, Professor Doutor Guilherme Araujo Vuitik, que esteve sempre de prontidão para me auxiliar, dedicou seu tempo a me ensinar, sanar minhas dúvidas e prestar todo tipo de auxílio necessário para conclusão desse projeto.

A todos os professores do curso de Engenharia Civil, que durante esses cinco anos me passaram ensinamentos sem os quais não seria possível a elaboração desse trabalho. Dentre eles, agradeço especialmente as professoras Maria Magdalena Ribas Doll e Ana Barana, por proporcionarem todos os materiais e equipamentos necessários em nome desse estudo.

Ao técnico laboratorial Cícero Wislei, que prestou assistência em todos os ensaios realizados nesse período de dois meses no laboratório de Saneamento da UEPG.

Aos meus pais, ao meu irmão Christopher e minha tia Eny, que sempre me incentivaram e apoiaram em todos os sentidos durante o meu processo de graduação, me ajudando a superar os fracassos e sendo minhas maiores inspirações, eu amo vocês.

Meus companheiros de graduação e de laboratório: Zacarias e Paulo, e alunos da Iniciação Científica: Yan e Gustavo, pelo comprometimento na realização dos ensaios e companheirismo.

Aos meus amigos, e minha namorada Lívia que sempre me deram forças e estiveram presentes nos momentos em que mais precisei ao longo dessa jornada.

RESUMO

O nitrogênio é um elemento químico essencial para que exista vida na terra, compõe todos os aminoácidos presentes nos organismos vivos. Apesar disso, quando em ligações químicas específicas, pode ser extremamente tóxico para todas essas mesmas formas de vida. As águas superficiais, esgotos sanitários e fertilizantes agrícolas, quando não destinados e tratados apropriadamente, podem desencadear problemas de saúde, como problemas de pressão e fluxo sanguíneo e alterações na modulação da atividade mitocondrial. Além disso, ecossistemas podem ser comprometidos pois altas taxas de nitrato (composto bastante solúvel) promovem a eutrofização de corpos d'água. Diante dessa problemática, o objetivo deste projeto de pesquisa é avaliar a desnitrificação, utilizando o cavaco de madeira como meio suporte e fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes, e comparar seus resultados aos de um reator com Biobob[®]. Para tanto, um reator do tipo batelada, em escala de bancada, com leito de cavaco de madeira, e outro com leito de Biobob[®] foram operados em diferentes tempos de detenção hidráulicos: de 24 horas para inoculação e posteriormente 12 horas, para investigação da eficiência deste processo. A inoculação dos reatores demorou treze dias, e a eficiência média de remoção de Nitrato ao longo das bateladas de doze em doze horas foi de $58,5 \pm 16\%$ para o reator com cavaco de madeira e $46,5 \pm 29\%$ para o reator com Biobob[®]. Conclui-se que a utilização do cavaco de madeira é viável para remoção biológica de Nitrato de efluentes.

Palavras-chave: batelada, leito fixo, nitrato, desnitrificação

ABSTRACT

Nitrogen is an essential chemical element for life on earth, it makes up all the amino acids present in living organisms. Despite this, when in specific chemical bonds, it can be extremely toxic to all of these same forms of life. Aquatic waters, sanitary sewage and agricultural fertilizers, when not properly disposed and treated, can cause health problems, such as blood pressure and flow problems and alterations in the modulation of mitochondrial activity. In addition, ecosystems can be compromised because high levels of nitrate (a very soluble compound) promote the eutrophication of water bodies. Faced with these problems, the objective of this research is to evaluate denitrification, using wood chips as a support medium and carbon source for denitrifying bacteria, and to compare its results to those of a reactor with Biobob®. For this purpose, a bench-scale batch reactor with a bed of wood chips and another with a bed of Biobob® were operated at different hydraulic detention times: 24 hours for inoculation and later 12 hours for investigation of the efficiency of this process. The inoculation of the reactors lasted thirteen days, and the average efficiency over the batches every twelve hours was $58.5\% \pm 16\%$ for the reactor with wood chips and $46.5\% \pm 29\%$ for the reactor with Biobob®. It is concluded that the use of wood chips is viable for the biological removal of Nitrate from effluents.

Keywords: batch, fixed bed, nitrate, denitrification

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comportamento da amônia em meio aquoso	12
Figura 2: Ciclo do nitrogênio.....	20
Figura 3: Esquema ilustrativo de um sistema de reatores aeróbio e anóxico ..	28
Figura 4: Esquema ilustrativo de um sistema de reatores anóxico seguido de aeróbio	29
Figura 5: Esquema ilustrativo de um sistema NDS	31
Figura 6: Etapas da pesquisa.....	31
Figura 7: Aparato experimental	31
Figura 8: Bomba peristáltica.....	31
Figura 9: Medidas do reator	31
Figura 10: Meio suporte Biobob®.....	31
Figura 11: Local de coleta da água residuária.....	31
Figura 12: Aferição da temperatura	31
Figura 13: Variação da eficiência por ensaio	31
Figura 14: Remoção de Nitrato por ensaio – FASE II	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre pH e forma predominante.....	12
Tabela 2: Relação entre madeira utilizada e resíduo	20
Tabela 3: Caracterização da água residuária.....	28
Tabela 4: Período de inoculação.....	29
Tabela 5: Ensaios de nitrato de 12 em 12 horas.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. O CICLO DO NITROGÊNIO	12
3.2. SISTEMA DE REATOR AERÓBIO SEGUIDO DE ANÓXICO COM ADIÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO	14
3.3. SISTEMA DE TANQUE ANÓXICO SEGUIDO DE AERÓBIO	16
3.4. SISTEMA DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS (NDS)	17
3.5. RESÍDUOS E EFLUENTES DAS INDUSTRIAS MADEIREIRAS	19
4 METODOLOGIA.....	21
4.1. SÍNTESE DO EXPERIMENTO	21
4.2. REATOR DE BANCADA E ÁGUA RESIDUÁRIA.....	21
4.3. INOCULAÇÃO (FASE I).....	25
4.4. OPERAÇÃO DO REATOR (FASE II).....	25
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	26
5 RESULTADOS	27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA	27
5.2 FASE I.....	28
5.3 FASE 2.....	30
6. CONCLUSÃO.....	33
7 REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

As atividades humanas, como a utilização de combustíveis fósseis, fertilizantes químicos na agricultura e atividades industriais vêm descarregando muitos poluentes na água, entre eles o nitrogênio, que desencadeia o surgimento de problemas respiratórios na população e desequilíbrios ecológicos. Logo, os compostos nitrogenados (aminas, amidas, nitrilas, etc) podem ser agressivos para a saúde não só dos humanos, como também da flora e fauna (ALABURDA, 1998).

De 1860 à 1995, a produção de nitrogênio aumentou em dez vezes, chegando a 156 toneladas por ano. Logo, podemos associar esse aumento na produção ao crescimento industrial (apesar de desproporcional), já que quase todas indústrias liberam grandes quantidades de compostos nitrogenados em seus efluentes. (ZORZETTO, 2008.)

Essas atividades industriais, principalmente as alimentícias, por consumirem grandes quantidades de água em suas atividades, acabam por gerar ainda mais efluentes em suas produções (MATOS et al., 2010). Portanto, pode-se atrelar o crescimento populacional à produção de águas residuárias, já que o aumento na demanda por produção resulta em maiores impactos ambientais (PAULO, 2011).

Além das questões levantadas acima, as legislações que dizem respeito às máximas concentrações de nitrogênio permitidas no descarte dos efluentes tornaram-se mais rigorosas recentemente, segundo a resolução 430/2011 do CONAMA, o limite máximo de nitrogênio amoniacal total em lançamentos é de 20,0 mg/L, e a de nitrato é de 10,0mg/L.

O setor madeireiro no Brasil é afetado diretamente pela lei de reflorestamento, tanto para confecção da matéria prima utilizada nas indústrias de celulose quanto no consumo de lenhas para usos caseiros (ANDRAE; SCHNEIDER; DURLO, 2018). Esse ramo industrial gera um grande volume de resíduos, que variam de acordo com a espécie, podendo atingir 67% do volume da tora. A fim de melhor aproveitar esses resíduos, eles são triturados até obter-se o cavaco de madeira, que até então apresenta suas propriedades pouco aproveitadas (NASCIMENTO; DUTRA; NUMAZAWA, 2006).

Um dos métodos para executar a remoção do nitrogênio das águas residuárias é o aeróbio simultâneo com o anóxico, que envolve, primeiramente, o processo de oxidação bacteriana (nitrificação) do nitrogênio amoniacal a nitrato e posterior redução desse nitrato a nitrogênio gasoso (RODRÍGUEZ VICTORIA, JENNY, 2006). Para que a desnitrificação possa ser executada, os organismos requerem uma fonte de energia, o carbono, que é inserido dentro do reator. Os principais exemplos de fontes exógenas de carbono são o etanol, o metanol e o gás metano, porém, testes recentes apontam a eficiência de outros suportes orgânicos, como a serragem, cascas de arroz, algodão, sabugos e palhas de milho. (DELLA ROCCA, BELGIORNO; MERIÇ, 2005; HELLMAN, 2021; NORDSTRÖM; HERBERT, 2017; ROBERTSON, 2010; SATAYEVA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2013).

O cavaco da madeira, por exemplo, é utilizado há mais de 20 anos como doador de elétrons para o processo de desnitrificação. (SOUPIR *et al.*, 2018; ADDY *et al.*, 2016; HUA *et al.*, 2016; BEDNAREK *et al.*, 2014; BLOWES *et al.*, 1994). Esses fatores tornam viável um estudo verificando sua eficiência na remoção de nitrogênio em diferentes condições, como o tempo de detenção hidráulico, comparando seus resultados à um reator que utiliza o Biobob® como meio suporte para as bactérias.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade do emprego de cavaco de madeira como fonte de carbono e meio suporte no processo de conversão biológica de Nitrato em Nitrogênio molecular (N_2).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o processo de partida de um reator biológico do tipo batelada com leito empacotado com cavaco de madeira empregado na conversão biológica de Nitrato em Nitrogênio molecular;
- Investigar a eficiência da conversão biológica de Nitrato em Nitrogênio molecular em um reator biológico do tipo batelada com leito empacotado com cavaco de madeira com tempo de detenção hidráulico 12 horas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O CICLO DO NITROGÊNIO

O nitrogênio é o quarto elemento mais abundante em massa, e sua importância para toda a biosfera é indiscutível, já que a forma em que é encontrado varia de acordo com seu estado de oxidação. Sua forma íon amônio (NH_4^+) é a mais encontrada em águas residuárias e apresenta seu equilíbrio com a forma não ionizada (NH_3) de acordo com o pH:

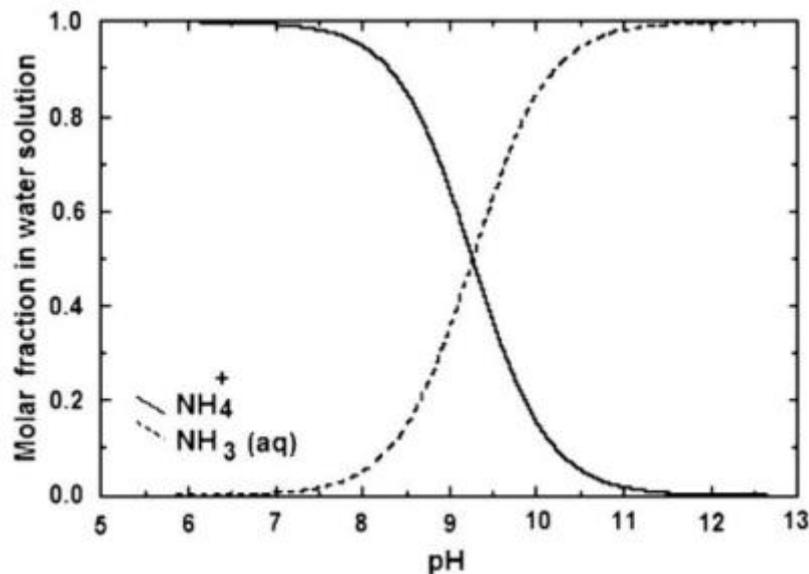
Tabela 1: Relação entre pH e forma predominante

pH	Forma predominante
$\ll 7$	NH_4^+
$8 < \text{pH} < 9$	70% da forma não ionizada NH_3
> 11	NH_3

Fonte: Adaptado de Sant'anna Junio (2010).

Esse equilíbrio químico pode ser visualizado também através do equilíbrio químico entre o íon (NH_4^+) e a forma não ionizada (NH_3), em meio aquoso:

Figura 1 – Comportamento da amônia em meio aquoso:



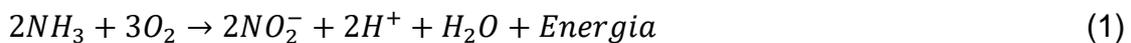
Fonte: Levy-Ramos et al, (2004); Widiastuti et al, (2011).

Tratando de sua remoção, o ciclo de nitrogênio é a forma de remoção biológica mais eficaz, e ocorre através dos processos de nitrificação e desnitrificação, dois processos de conversão do nitrogênio amoniacal resultando

em matéria de mais fácil remoção (TEIXEIRA et al, 2006). Na nitrificação, de maneira simplificada, a amônia é convertida a nitrato através da oxidação, e na desnitrificação o nitrato obtido é transformado em nitrogênio na sua forma gasosa (METCALF; EDDY, 1991).

Segundo von Sperling (1997), o nitrogênio presente no efluente em forma orgânica não é diretamente nitrificado, sendo primeiro convertido em amônia através de sua degradação e hidrólise. A partir desse ponto, os microrganismos autótrofos quimiossintetizantes, utilizando CO₂, executam o processo de nitrificação, que ocorre em duas etapas, a nitritação e a nitratação:

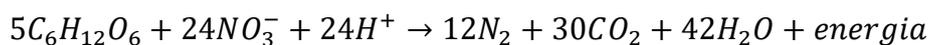
Nitritação:



Nitratação:

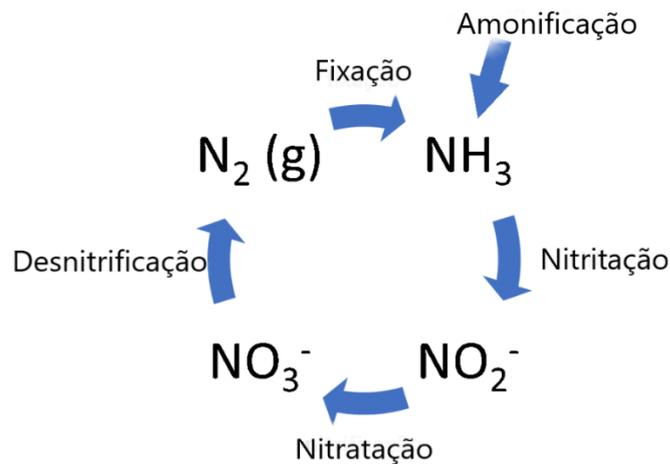


Para que o processo de desnitrificação possa ocorrer, as bactérias heterotróficas necessitam de uma fonte exógena de carbono. Dessa forma, o produto NO₃⁻ (nitrato) obtido será convertido a nitrogênio gasoso. De forma simplificada, a estequiometria pode ser representada segundo a equação 3 (METCALF; EDDY 2016)



De forma sucinta, o ciclo do nitrogênio é apresentado na Figura 2:

Figura 2 – Ciclo do nitrogênio



Fonte: Adaptado de WU (2004).

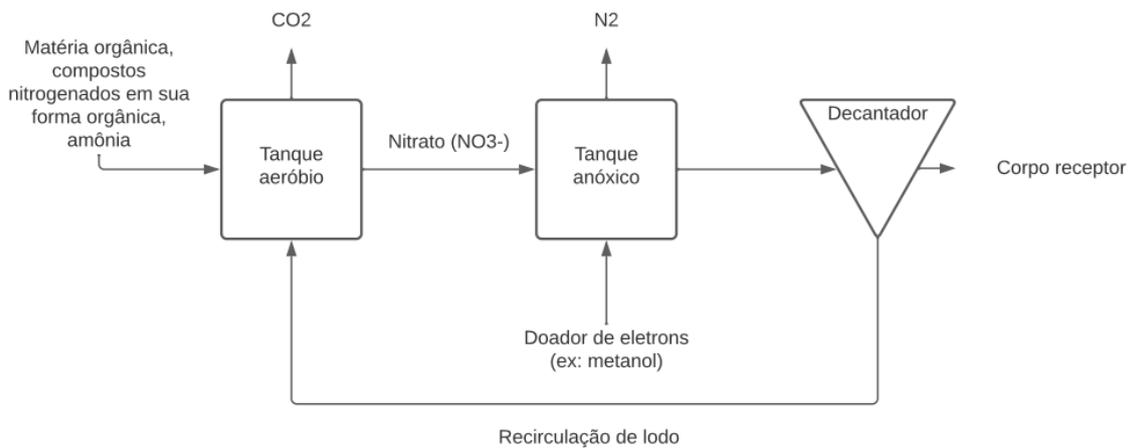
Vale-se ressaltar que durante o processo de desnitrificação, ocorre a formação do gás N_2O , contribuinte para o efeito estufa, e com potencial de aquecimento global de aproximadamente 300% maior que o CO_2 , (fonte). Dessa forma, quando ocorre o processo de desnitrificação controlado em reatores fechados, esse gás terá maiores dificuldades de liberação à atmosfera, permitindo que o mesmo seja gasificado à $N_2(g)$.

Conhecendo os processos de nitrificação e desnitrificação, serão citados alguns sistemas de tratamento.

3.2. SISTEMA DE REATOR AERÓBIO SEGUIDO DE ANÓXICO COM ADIÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO

Também chamado de sistema de pós-desnitrificação, esse pode ser o método mais clássico de todos, onde um tanque aeróbio é alimentado por efluente, passando desse tanque para um tanque anóxico e por fim ao decantador, que recircula o lodo para o tanque aeróbio.

Figura 3 – Esquema ilustrativo de um sistema de reatores aeróbio e anóxico



Fonte: Adaptado de Souza (2020).

No tanque aeróbio, ocorrerá a formação de gás carbônico devido à aeração, além disso, haverá a produção dos nitratos através das bactérias autotróficas pelo processo de nitrificação. O nitrato que chega ao tanque anóxico sofrerá o processo de desnitrificação pelas bactérias heterótrofas, que utilizam a matéria orgânica exógena para gerar o gás nitrogênio como produto. (VON SPERLING, 2007).

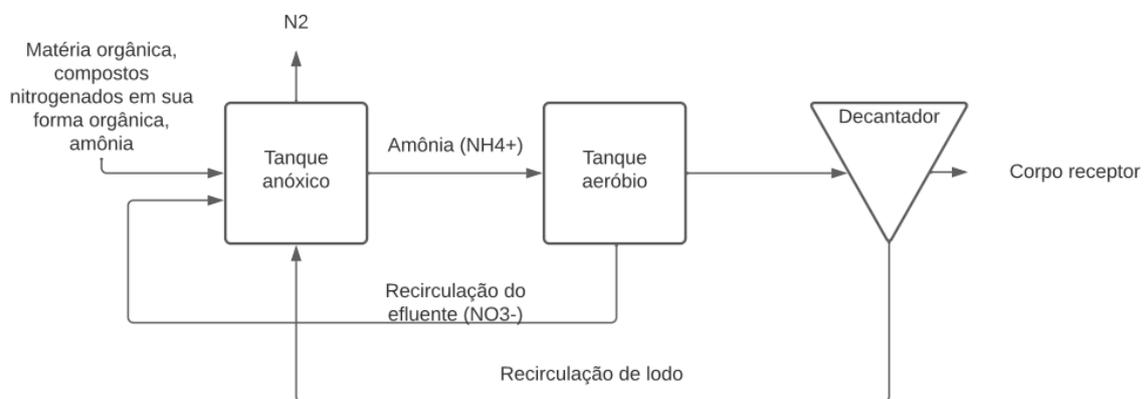
Apesar de se tratar de um processo simples, nesse método de tratamento grande parte da matéria orgânica é eliminada pelas bactérias em forma de gás carbônico, o que justifica a necessidade de inserção desse tipo de matéria no tanque anóxico. Uma solução para esse problema seria, além da adição de fonte externa de matéria orgânica, que a recirculação do lodo do decantador fosse diretamente para o tanque anóxico, aumentando as taxas de desnitrificação. (VON SPERLING, 2007).

Segundo von Sperling (2007), as duas soluções para a baixa desnitrificação no tanque anóxico apresentariam problemas, a primeira seria inviável para alguns países, pois requer que um produto químico seja inserido no meio, elevando os custos de tratamento. A segunda solução poderia abaixar a qualidade do efluente tratado, pois o lodo decantado não necessariamente terá toda sua matéria orgânica removida, motivo pelo qual ele seria reciclado ao tanque aeróbio.

3.3. SISTEMA DE TANQUE ANÓXICO SEGUIDO DE AERÓBIO

Também chamado de sistema de pré-desnitrificação, esse método de tratamento busca solucionar a incoerência da remoção da matéria orgânica antecipadamente do tanque anóxico. Para tal, alterou-se a sequência de interação entre os processos anaeróbios e aeróbios da remoção do nitrogênio.

Figura 4 – Esquema ilustrativo de um sistema de reatores anóxico seguido de aeróbio



Fonte: Adaptado de Souza (2020).

Nessa configuração a nitrificação também ocorre no tanque aeróbio, porém, o mesmo é alocado após o tanque anóxico. O nitrato (NO_3^-) produzido é recirculado para o tanque anóxico, que está recebendo o esgoto bruto (rico em matéria orgânica biodegradável). No tanque anóxico ocorrerá a reação de desnitrificação, gerando nitrogênio gasoso e liberando-o para a atmosfera (VON SPERLING, 2007).

A vantagem está no fato de que essa disposição dispensa a necessidade de uma fonte exógena de matéria orgânica, tornando o processo mais viável economicamente.

Além disso, o consumo da matéria orgânica no tanque anóxico para redução do nitrato a nitrogênio reduzirá a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), reduzindo os gastos com aeração no tanque aeróbio (LIU et al., 2008; KRAUME et al., 2005).

Com a diminuição da DBO, segundo von Sperling (2007), o volume do tanque aeróbio também poderá ser menor, porém, a taxa de recirculação do efluente deverá ser bastante elevada caso sejam necessárias altas taxas de desnitrificação, o que pode ser considerado uma desvantagem, já que terá alta demanda energética. É importante ressaltar que, como consequência de altas taxas de recirculação, possibilita-se a transferência de quantias demasiadas de oxigênio para o tanque anóxico, diminuindo a eficiência da remoção de nitrogênio.

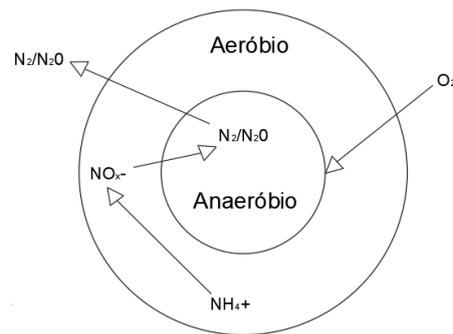
3.4. SISTEMA DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS (NDS)

Esse será o sistema utilizado para verificar a eficiência da remoção de nitrogênio de efluentes industriais no presente estudo. Nesse caso, a nitrificação e a desnitrificação ocorrem no mesmo reator, ao mesmo tempo e sob as mesmas condições (METCALF; EDDY, 2003)

Para que o sistema funcione com eficiência, fundamentalmente deverá ocorrer uma distribuição desigual de oxigênio dentro do reator, para que as bactérias autotróficas nitrificantes possam coexistir com as bactérias heterotróficas desnitrificantes. Dessa forma, a região central do biofilme (oxigênio limitado) será o ambiente anóxico do tanque, enquanto as regiões externas servirão de ambiente aeróbio (MUNCH, 1996)

Como os dois processos ocorrem no mesmo reator, a taxa de oxidação do amônio (nitrificação) deverá ocorrer aproximadamente na mesma medida que a desnitrificação do nitrato. Segundo Cox (2009), o processo de nitrificação é naturalmente mais lento, daí a necessidade de um substrato orgânico que apresente uma degradação mais lenta, buscando equiparar os tempos de reação. Como consequência, os tempos de detenção para esse sistema são maiores.

Figura 5- Esquema ilustrativo de um sistema de NDS



Fonte: Zeng et al. (2003) adaptado

O sistema NDS pode ser bastante complexo em seu funcionamento, reforçando a necessidade de citar algumas das características predominantes.

A taxa de oxigênio dissolvido, possibilita o processo mais lento (nitrificação) e por isso dita o ritmo do reator. Assim, tendo conhecimento das taxas de nitrificação e desnitrificação, é possível determinar o valor de oxigênio dissolvido para que ambos processos ocorram de forma simultânea (CIUDAD, 2007). Afim de manter esse balanço apropriado na aeração, análises serão feitas verificando a resposta das bactérias às diferentes taxas de oxigênio dissolvido.

A relação carbono/nitrogênio também tem papel importante, já que a inserção de matéria orgânica exógena no sistema pode ocasionar efeitos positivos e negativos. Se depositada demasiadamente, poderá ocasionar um aumento significativo de bactérias heterotróficas no sistema, prejudicando a ocorrência da nitrificação (ZIELINSKA et al., 2012). Em contrapartida, baixas taxas poderão prejudicar a desnitrificação.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), o fator ambiental também deve ser levado em consideração para verificar a viabilidade do NDS. Isso se dá não só pelo metabolismo das colônias microbianas, mas também com a sedimentação dos sólidos. As taxas de nitrificação e desnitrificação aumentam com o aumento de temperatura até alcançarem sua temperatura ótima, a partir da qual desnaturam-se as enzimas (GUO et al., 2013). Segundo Judkins et al (1992), citados nos estudos de Victoria (1993) as bactérias nitrificantes podem realizar os processos de nitrificação e desnitrificação em uma faixa de 5 e 45°C, sendo a temperatura ótima de 25°C.

Por se tratar de apenas um reator, o sistema NDS proporciona economia de espaço e facilita a operação do sistema, pois as condições de aeração são constantes (MUNCH, 1996; ACHARY, 2006).

Do ponto de vista sustentável, a utilização de materiais que originalmente não teriam destino útil como fonte de matéria orgânica para o biorreator pode ser muito interessante. Segundo da Silva (2021), o sabugo de milho também é um doador de elétrons viável para que ocorra o processo de desnitrificação, a autora também verificou a utilização de Mini Biobob® como suporte para a imobilização celular de biomassa, promovendo a capacidade de tratamento do efluente.

3.5. RESÍDUOS E EFLUENTES DAS INDUSTRIAS MADEIREIRAS

As indústrias madeireiras apresentam baixo rendimento da obra prima, ou seja, geram uma grande quantidade de resíduos para obter o produto final (NASCIMENTO; DUTRA; NUMAZAWA, 2006). Segundo Fontes (1994), caracteriza-se como resíduo toda a sobra de um processo industrial ou da exploração florestal em si. Todo esse resíduo é reduzido através do processo de queima da madeira, liberando gases e impactando no meio ambiente.

As empresas alegam que o processo de combustão dos resíduos é preferível pois a relação entre o custo do descarte apropriado e os seus benefícios não se justificam. Dessa forma, esse material destinado de forma inadequada resulta em consequências sociais e ambientais (NASCIMENTO; DUTRA; NUMAZAWA, 2006).

Segundo Fontes (1994) e o extinto Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Federal (1998), os resíduos da indústria de madeira são classificados em três tipos:

- a) Serragem: originado da operação de serras, é encontrado em todas as indústrias que as utilizem.
- b) Cepilho: resíduo proveniente das plainas, bastante comum em indústrias que processam a madeira para mobília.
- c) Lenha: é o resíduo grosseiro, de maior dimensão, gerado em todos os tipos de indústrias.

Tabela 2: Relação entre madeira utilizada e resíduo

Espécie	Volume (m³)			Rendimento Serrado (%)	Resíduos (%)
	Tora	Serrado	Resíduo		
Muiracatiará	7,24	2,34	4,9	32,3	67,68
Maçaranduba	8,11	3,34	4,77	41,2	58,82
Guajará	5,94	2,09	3,85	35,2	64,81
Total	21,29	7,77	13,52	36,5	63,5

Fonte: Adaptado de Nascimento; Dutra; Numazawa (2006)

Vale ressaltar que essas informações variam de acordo com o tipo e tamanho da indústria madeireira, com as espécies cortadas e com as características dos produtos (IWAKIRI, 1984).

Grandes volumes de água são utilizados ao longo da fabricação das peças, independentemente do ramo da indústria madeireira, como no processo de cozimento da madeira. Testes indicam que efluentes dessa natureza são extremamente poluentes, apresentando altos valores de materiais sólidos em suspensão e de DQO, principalmente compostos por fibras de madeira, que caso destinados inadequadamente podem causar impactos ambientais negativos (OLIVEIRA, 2013).

4 METODOLOGIA

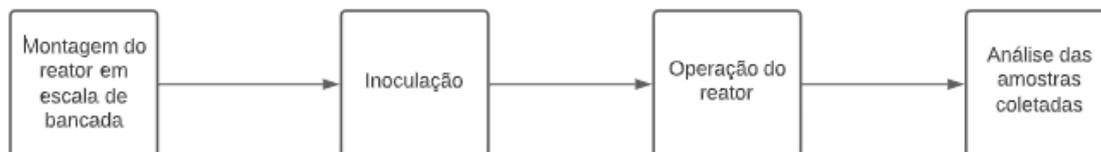
4.1. SÍNTESE DO EXPERIMENTO

Foi investigada a desnitrificação em um reator batelada, de leito fixo, operando sobre os tempos de detenção hidráulica de 24 e 12 horas. Utilizou-se lascas de madeira como material suporte e doador de carbono, comparando o mesmo processo em um reator com o Biobob® como meio suporte.

No tratamento, foi utilizado efluente agrícola coletado na chácara Arragon, localizada no município de Castro, bairro Castrolanda. O mesmo foi enriquecido com nitrato de sódio, para verificar a ocorrência de desnitrificação. O efluente foi inserido no reator para recircular por 10 minutos, e então foi realizada a análise de concentração de nitrato. Essa análise foi realizada novamente após o tempo de detenção hidráulico adotado (12 horas), para verificar a eficiência de remoção.

Na Figura 6 é apresentado um fluxograma com as principais etapas desta pesquisa.

Figura 6 – Etapas da pesquisa



Fonte: O autor (2022).

4.2. REATOR DE BANCADA E ÁGUA RESIDUÁRIA

Na Figura 7 é o esquema do aparato experimental, onde: A = reator com leito de Biobob®, B = reator com leito de lascas de madeira.

Figura 7 – Aparato experimental



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 7, pode-se observar a bomba dosadora peristáltica bivolt, da marca OFA ambiental, responsável pela recirculação do efluente no reator com Biobob®, que possui potência de 5 W e fluxo máximo de água de 4 L/h. Além dessa, utilizou-se a bomba peristáltica da marca MS para recirculação do efluente no reator com o cavaco de madeira, a qual apresenta potência de 30 W, e foi operada a uma vazão de 160 mL/min, apresentada na Figura 8:

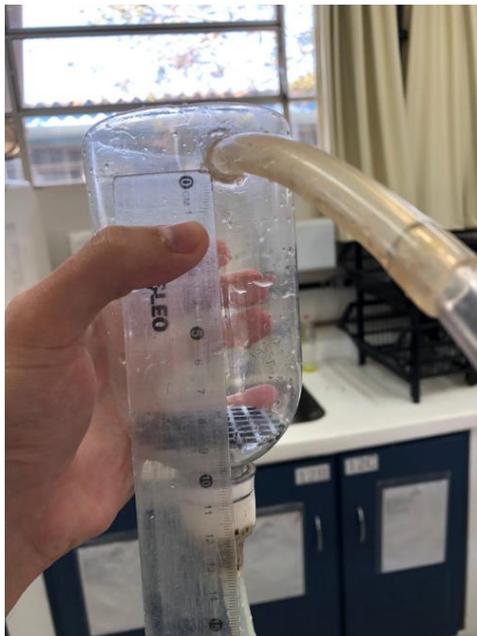
Figura 8 – Bomba peristáltica



Fonte: O autor (2022).

Foram utilizadas duas mangueiras de 10 mm para entrada e saída do efluente do reator, que tem volume de 420 mL, 7 cm de diâmetro e 9 cm de altura do fundo do reator até a mangueira superior de entrada (Figura 9).

Figura 9 – Medidas do reator



Fonte: O autor (2022).

O meio suporte utilizado em um dos reatores foram as lascas de madeira de Pinus, sem tratamento superficial contra umidade e pragas, e do outro Biobob® (Figura 10), ambos com dimensões semelhantes, e posicionados acima da tampa vazada (observado na Figura 9) que impede que os mesmos obstruam a entrada do efluente por baixo do reator.

Figura 10 – Meio suporte Biobob®



Fonte: BIOPROJ Tecnologia Ambiental (2020)

A água residuária foi coletada em região de drenagem da lavoura da Chácara Arragon, na PR-340, CEP 84196-200. Foram abastecidos quatro galões de 20 litros cada (Figura 11).

Figura 11 – Local de coleta da água residuária



Fonte: O Autor (2022)

4.3. INOCULAÇÃO (FASE I)

Realizou-se a autoinoculação do reator, por meio da recirculação de água drenada de lavoura, localizada no bairro da Castrolanda, em Castro. Esse efluente foi caracterizado quanto a seu pH, DQO, nitrito e nitrato, sólidos fixos, voláteis, totais e quanto à sua temperatura e alcalinidade. De acordo com APHA (2005), e posteriormente inserido dentro do reator. A fixação das bactérias foi verificada junto ao decaimento na concentração de nitrato no reator, nessa fase, foram feitos nove ensaios (não consecutivos) com 24 h de intervalo entre eles.

4.4. OPERAÇÃO DO REATOR (FASE II)

Concluída a fase de inoculação, efluente sintético enriquecido com nitrato foi recirculado em fluxo contínuo no interior do reator. Então, analisou-se o efluente enriquecido quanto ao nitrato. Posteriormente, o reator operou durante treze tempos de detenção hidráulicos de 12 horas, para os quais construíram-se tabelas comparativas entre as eficiências na remoção.

A metodologia dos parâmetros avaliados seguiu à American Public Health Association (2005), que utiliza do método Colorimétrico APHA (4500 NO₃C) para determinação da concentração de nitrato.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A variável de entrada no experimento foi o TDH e a de saída foi a eficiência de conversão de Nitrato. Realizou-se a análise de variância (ANOVA) para determinação de diferença estatística significativa entre os dados.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

O primeiro parâmetro determinado foi a temperatura da água residuária, de aproximadamente 14°C, o qual foi aferido no momento da coleta (Figura 12).

Figura 12 – Aferição da temperatura



Fonte: O Autor (2022)

Em laboratório, a água residuária foi caracterizada em termos de DQO, nitrito, nitrato, sólidos, alcalinidade e o pH, conforme Tabela 3:

Tabela 3 – Caracterização da água residuária

Parâmetro	Valor	Unidade
DQO	0	mg/L
Nitrito	0,003	mg/L
Nitrato	2,36	mg/L
Sólidos totais	53,33	mg/L
Sólidos fixos	20	mg/L
Sólidos voláteis	33,33	mg/L
Temperatura	14	°C
Alcalinidade	9,194	ppm
pH	6,04	-

Fonte: O Autor (2022)

O primeiro parâmetro determinado foi a demanda química de oxigênio, cujo resultado foi nulo. Esse valor indica a ausência de matéria orgânica baseada em carbono no efluente, a qual seria essencial para que o processo de desnitrificação pudesse ocorrer (LIN et al, 2016). Em contrapartida, os sólidos voláteis (33,33 mg/L) indicam a provável presença de matéria orgânica nitrogenada na água residuária da lavoura, além de outros compostos (SOUSA, 1999).

Quanto à faixa de temperatura, segundo Zoppas (2016), entre 8 e 28 °C proporciona um aumento nas atividades bacterianas.

Ao determinar o potencial hidrogeniônico do efluente (pH = 6,04), determinou-se que não seria necessária adição de alcalinizante no efluente para que a conversão biológica do nitrato pudesse ocorrer, já que está entre o intervalo ótimo de 6 e 8. (METCALF; EDDY, 2014).

Devido ao baixo valor de nitrato (2,36 mg/L), foram necessários enriquecimentos ao decorrer dos estudos, a fim de tornar o processo de desnitrificação mais visível. A concentração de nitrito também apresentou-se baixa (0,003 mg/L), o que sugere que a nitrificação já ocorreu na água residuária (VON SPERLING, 2007).

5.2 FASE I

Essa fase teve início no dia 14/10/2022, e foi fundamentada em análises diárias de nitrato do reator, sem que houvesse substituição do efluente.

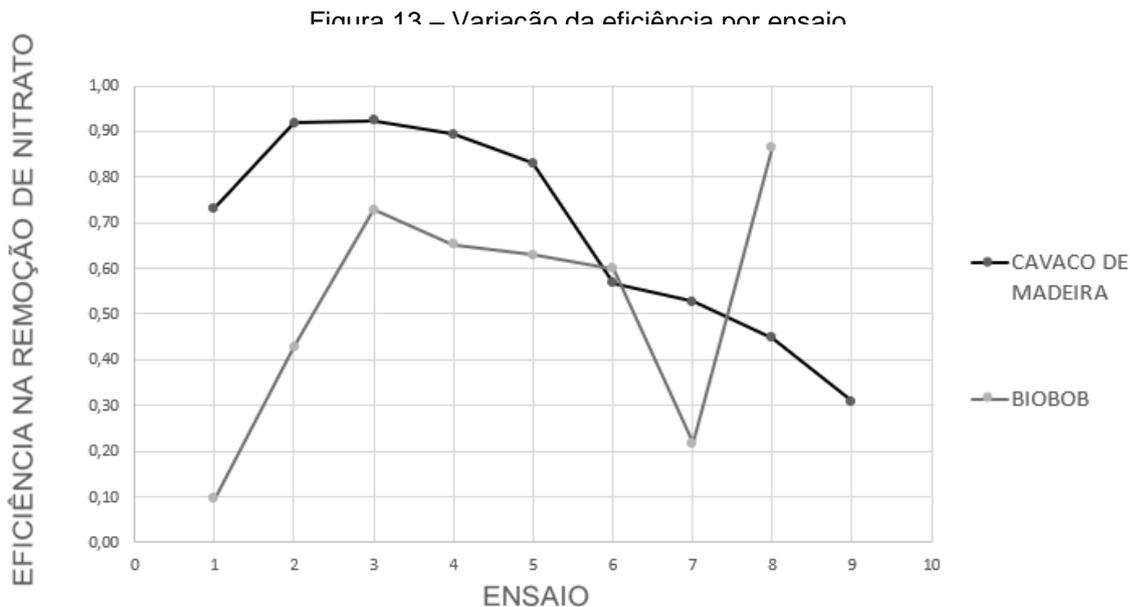
Inicialmente, o reator foi alimentado com efluente bruto (água residuária de lavoura enriquecido com nitrato), apresentando 18 ± 10 mg/L de nitrato, e os ensaios colorimétricos foram executados diariamente, a fim de analisar o comportamento do reator durante o período de inoculação das bactérias e as taxas de remoção a cada 24h. Dessa forma, foram feitas duas alimentações, a partir das quais as eficiências de remoção eram determinadas de 24 em 24 horas, sem que houvesse a troca do efluente. Os resultados são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Período de inoculação

ENSAIO		
ENSAIO	EFICIÊNCIA CAVACO (%)	EFICIÊNCIA BIOBOB (%)
ALIMENTAÇÃO 1		
1	73,1	-
2	91,8	9,5
3	92,3	42,9
4	89,4	72,8
5	83,1	65,2
ALIMENTAÇÃO 2		
1	56,8	62,9
2	52,7	60
3	44,8	21,8
4	30,9	86,5
MÉDIA	68,32	52,7
DESVIO PADRÃO	22,75	24,43

Fonte: O Autor (2022)

Na Figura 13, podemos observar a variação da eficiência média por ensaio com base nas duas alimentações:



Fonte: O Autor (2022)

Como pode-se observar, para os quatro primeiros ensaios o reator com cavaco de madeira apresentou uma remoção superior à do Biobob[®]. A remoção nas primeiras 24 horas foi de 73,1%, subindo para 91,8% nas próximas 24 horas.

Após a segunda alimentação, porém, os resultados na remoção pelo reator com o cavaco reduziram progressivamente, resultando em eficiência inferior à do reator com apenas o Biobob[®]. Esse resultado não era esperado, visto que a água residuária apresentava baixa DQO, isto é, baixa concentração de matéria orgânica carbonácea, necessária no processo de desnitrificação, portanto o reator com Biobob[®] não deveria remover nitrato, porém o aumento contínuo na eficiência de remoção indica adaptação da biomassa.

Além disso, o aumento na concentração de nitrato no reator com madeira pode ter origem na hidrólise de compostos nitrogenados presentes no cavaco de madeira, devido a imersão em meio aquoso por tempo prolongado.

5.3 FASE 2

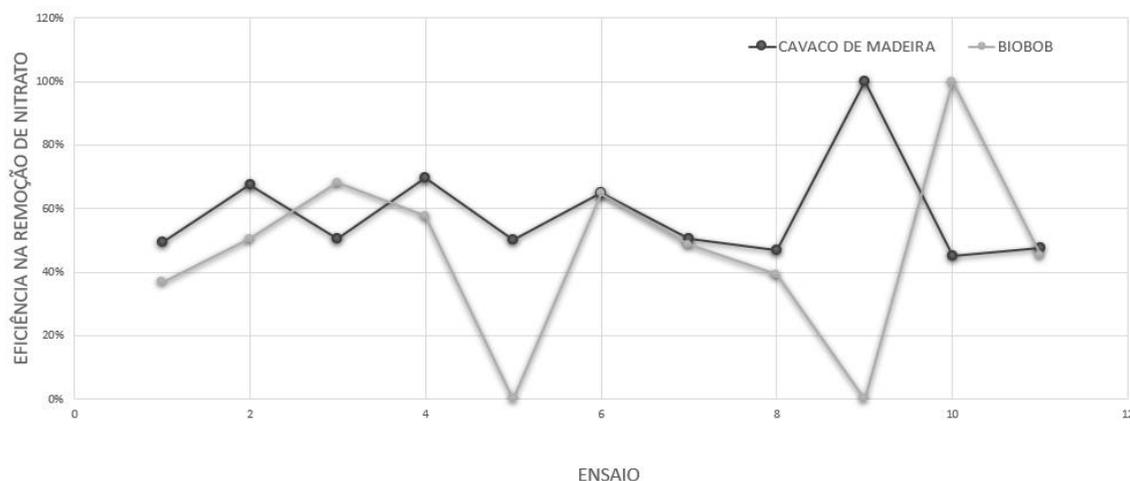
Na segunda fase, os ensaios passaram a ser realizados de 12 em 12 horas, havendo troca do efluente entre cada um dos ensaios, isto é, o reator era esvaziado no fim de cada ensaio e realimentado com efluente enriquecido para o próximo ciclo, conforme pode ser observado na Tabela 5 e na Figura 14.

Tabela 5 – Remoção de nitrato em reatores de batelada com TDH = 12 horas

ENSAIO	ANÁLISE	CONCENTRAÇÃO		EFICIÊNCIA (%)	CONCENTRAÇÃO	
		INICIAL E FINAL DE NITRATO - CAVACO			INICIAL E FINAL DE NITRATO - BIOBOB	
1	1	6,282	✓	50	14,99	✓
	2	3,171	✓		9,475	✓
2	1	10,809	✓	67	6,768	✓
	2	3,525	✓		3,36	✓
3	1	6,455	✓	51	14,833	✓
	2	3,187	✓		4,735	✓
4	1	17,311	✓	70	17,557	✓
	2	5,278	✓		7,434	✓
5	1	19,747	✓	50	17,064	✓
	2	9,821	✓		20,438	✓
6	1	13,693	✓	65	14,002	✓
	2	4,792	✓		4,932	✓
7	1	27,516	✓	51	38,644	✓
	2	13,615	✓		19,829	✓
8	1	11,121	✓	47	9,533	✓
	2	5,903	✓		5,796	✓
9	1	4,422	✓	100	13,467	✓
	2	0	✓		17,409	✓
10	1	15,697	✓	45	6,126	✓
	2	8,628	✓		0,002	✓
11	1	16,883	✓	48	12,718	✓
	2	8,825	✓		6,949	✓
MÉDIA				58,5		46,5
DESVIO PADRÃO				16		29

Fonte: O Autor (2022)

Figura 14 – Remoção de Nitrato por ensaio – FASE II



Fonte: O Autor (2022)

Pode-se observar maior constância na eficiência do reator do cavaco, além de maior percentual de remoção (eficiência média de $58,5 \pm 16\%$) em relação ao reator com Biobob® (eficiência média de $46,5 \pm 29\%$). No entanto, de acordo com o teste ANOVA, com um nível de significância de 0,05, não houve

diferença significativa entre o nível de remoção de nitrato entre os reatores com cavaco de madeira e Biobob® ($F=1,23$; $p\text{-value} = 0,278769$).

O reator com cavaco de madeira mostrou-se enquadrar nas resoluções da Conama 430/2011, segundo a qual a máxima concentração de nitrato permitida em lançamentos de efluentes é de 10 mg/L, com exceção do ensaio 7, que apesar de apresentar eficiência de 51% não pôde atingir uma segunda análise com leitura inferior ao valor permitido.

A eficiência média do reator com Biobob® foi maior do que a esperada. Uma hipótese para tal efeito é que o reator tomou rotas alternativas autotróficas para desnitrificação do efluente, sem que fossem necessárias fontes de carbono. Uma delas é a Anammox (*Anaerobic Ammonium Oxidation*), processo pelo qual bactérias oxidam a amônia concomitantemente ao processo de redução do nitrito, em meio anaeróbio, gerando o gás Nitrogênio como produto (STROUS et al, 1998).

Dessa forma, possivelmente, as remoções de nitrogênio monitoradas tratavam de duas rotas distintas para desnitrificação: uma autotrófica e outra heterotrófica. Uma solução para tal ambiguidade nas pesquisas seria a utilização de outro meio suporte para comparação, ou outra água residuária, que não permitissem a criação de rotas autotróficas de desnitrificação.

6. CONCLUSÃO

Ao longo do processo de partida (inoculação) do reator com cavaco de madeira, o mesmo revelou-se capaz de remover Nitrato. Apesar disso, apresentou diminuição de sua eficiência média ao longo da inoculação, podendo ter origem na hidrólise de compostos nitrogenados presentes no cavaco de madeira.

Durante a segunda fase, verificou-se novamente a eficiência na conversão biológica do Nitrato em Nitrogênio molecular no reator com cavaco de madeira ($58,5\pm 16\%$), sendo superior à do reator com o meio suporte Biobob® ($46,5\pm 29\%$). Essa diferença, porém, não é considerada significativa, já que ambos os reatores apresentaram grandes desvios dos padrões de suas eficiências médias de remoção. Além disso, essas remoções possivelmente tiveram origem em rotas metabólicas diferentes.

Conclui-se que o emprego do cavaco de madeira como fonte de carbono e meio suporte no processo de conversão biológica de Nitrato em Nitrogênio molecular é viável, já que pôde enquadrar-se na normativa que diz respeito às concentrações de Nitrato em efluentes.

7 REFERÊNCIAS

- AHMED, I; ZIA, M; HUSSAIN, M; AKRAM, Z. Bioprocessing of citrus waste peel for induced pectinase production by *Aspergillus niger*; its purification and characterization. **Journal of radiation research and applied sciences**, v. 9, n. 2, p. 148-154, 2016.
- AHN, Y. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1709-1721, 2006.
- ALABURDA, J; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, p. 160-165, 1998.
- ALEXANDRINO, A. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack: Fr). **Food Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007.
- ALMEIDA, J; SOUSA, L; SILVA, E. SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE LATICÍNIOS. **Anais do 3º Simpósio de TCC, das faculdades FINOM e Tecsoma**. 2020; 617-630
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. **20 ed., Washington**, 1998.
- ANDRAE, F; SCHNEIDER, P; DURLO, M. Importância do manejo de florestas nativas para a renda da propriedade e abastecimento do mercado madeireiro. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 1293-1302, 2018.
- BIASI, C; DA ROCHA, M. Rendimento em madeira serrada e quantificação de resíduos para três espécies tropicais. **Floresta**, v. 37, n. 1, 2007.
- CAPODAGLIO, A.; HLAVÍNEK, P; RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. *An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, **Revista Ambiente e Água**, v. 10, n. 3, p. 482-493, 8 mar. 2015.
- CIUDAD, G; GONZALES, R; BORNHARDT, C; ANTILEO, C. Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation. **Water research**, v. 41, n. 20, p. 4621-4629, 2007.
- DA SILVA, C; SERPA, E; GRANDO, M. EFLUENTES INDUSTRIAIS PROVENIENTES DE UMA EMPRESA BENEFICIADORA DE MADEIRA. **Anais de Engenharia Química**, v. 1, n. 1, p. 79-89, 2022.
- FOCO, M; LOPES, G; NOUR, E. Remoção de nitrogênio em sistema combinado anóxico-aeróbio com biomassa imobilizada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, p. 55-64, 2015.
- FONTES, P. J. P., **Auto-Suficiência Energética em Serraria de Pinus e Aproveitamento dos Resíduos**, Dissertação de Mestrado do curso de Pós

Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

KUMMER, A. **Denitrification of tilápia wastewater from slaughterhouse using cassava effluent as a carbon source**. 2008. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2008.

LEENA, A.V.; MEIARAJ, C.; BALASUNDARAM, N. BOD/COD a Measure of dairy waste treatment efficiency – A case study. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 13, p. 107–114, (2016). DOI:10.9790/1684-130508107114.

LEYVA-RAMOS, R. et al. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 12, p. 2662-2668, 2010.

LIN, J.; ZHANG, P.; LI, G.; YIN, J.; LI, J.; ZHAO, X. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal in a membrane-aerated biofilm reactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 113, p. 74-79, jan. 2016.

MATOS, A.; ABRAHÃO, S.; LO MONACO, P.; SARMENTO, A.; MATOS, M. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 12, p. 1311-1317, 2010.

MCCARTY, P. What is the Best Biological Process for Nitrogen Removal: When and Why?. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], p. 3835-3841, 6 mar. 2018.

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

NASCIMENTO, SM ; DUTRA, R. IJP; NUMAZAWA, S. Resíduos de indústria madeireira: caracterização, consequências sobre o meio ambiente e opções de uso. **Holos Environment**, v. 6, n. 1, p. 08-21, 2006.

OLIVEIRA, L. **Avaliação da toxicidade de efluentes gerados na indústria madeireira utilizando bioensaios**. Projeto Acadêmico - Universidade Federal de Santa Catarina. 2013.

PAULO, R. O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional como fatores geradores do impacto ambiental. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 13/14, 2010.

SCHERER, C. **Integração de processos para tratamento de efluente da indústria madeireira de produção de laminados: processos de oxidação avançada e biorremediação fúngica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2022.

SILVA, T. **Remoção de nitratos de água de drenagem agrícola em biorreator com suporte de sabugo de milho e espuma de poliuretano**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

SOUSA, José Tavares de; FORESTI, Eugênio. **Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 3, p. 69-73, 1999.

STROUS, Marc et al. **Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge**. Applied and environmental microbiology, v. 63, n. 6, p. 2446-2448, 1997.

TEIXEIRA, R. **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. Tese (doutorado) – UFSC. 2006.

TORRELL, R; HILLIG, É; CORRADI, G; IWAKIRI, S. Influência da adição de serragem nas propriedades tecnológicas de painéis de madeira aglomerada de Pinus taeda Influence of sawdust addition in the technological properties of Pinus taeda particleboards. **Ambiência**, v. 9, n. 1, p. 57-72, 2013.

VON SPERLING, M. **Activated sludge and aerobic biofilm reactors**. IWA publishing, 2007.

ZOPPAS, F. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. Revisão de Literatura, **Revisão de Literatura**, p. 29-42, 21 mar. 2016.

ZORZETTO, R. Uma proteína fundamental: Equipe brasileira explica o funcionamento da forma saudável do prion, essencial para a proteção das células nervosas. **Pesquisa**, [s. l.], ed. 148, 14 jun. 2008.