

## **II-519 – AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR MEIO DO PROCESSO DE NITRITAÇÃO/DESNITRITAÇÃO**

**Carlos Henrique de Lucena Sampaio Junior** <sup>(1)</sup>

Aluno do curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Brasília (UnB). Bolsista de Iniciação Científica (Edital ProIc UnB/CNPq 2012-2013).

**Genilda Maria de Oliveira** <sup>(1)</sup>

Bióloga pela Universidade Federal de Uberlândia, Mestre em Ecologia pela Universidade de Brasília. Professora de Educação Básica, Técnica e Tecnológica do Instituto Federal de Tecnologia do Triângulo Mineiro, Campus Uberlândia. Doutoranda em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília.

**Ariuska Karla Barbosa Amorim** <sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre e Doutora em Engenharia Civil, área de concentração Hidráulica e Saneamento, pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia. Campus Universitário Darcy Ribeiro, Prédio SG12. Asa Norte. CEP 70919-900. Brasília, DF, Brasil. e-mail: carlos\_sampaio111@hotmail.com

### **RESUMO**

O lixiviado, líquido gerado a partir da degradação de resíduos sólidos e águas de chuva que percolam pela massa de resíduos sólidos depositados em aterros, possui compostos potencialmente poluidores quando disposto de maneira inadequada e sem tratamento. O presente estudo teve como objetivo avaliar as taxas de remoção do nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4$ ) pelo processo biológico de nitrificação/desnitrificação pela via curta num reator em escala de bancada operado em regime de bateladas sequenciais alimentado com lixiviado proveniente do aterro controlado Jockey Club de Brasília. O estudo iniciou com a caracterização do lixiviado pelos seguintes parâmetros: nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4$ ), nitrito ( $N-NO_2$ ), nitrato ( $N-NO_3$ ), alcalinidade, pH, Nitrogênio Total e demanda química de oxigênio (DQO). A cada batelada foram feitas avaliações das formas de nitrogênio no licor misto no início e ao longo dos períodos de monitoramento dos ciclos. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira foi feita a avaliação da biomassa para verificação dos processos biológicos ativos no sistema, visto que o reator encontrava-se sem monitoramento por um longo período. Na 2ª etapa foram feitos os perfis temporais para o cálculo das taxas de conversão da amônia. Nos ciclos realizados para verificar a viabilidade da biomassa foi possível observar a redução na concentração de N-amônia em função do tempo, e conseqüentemente o aumento das concentrações de N-nitrito e N-nitrato. O maior acúmulo de N-nitrito ocorreu a partir do 2º ciclo após 30 horas de tratamento com concentração média de 178 mg/L, mantendo-se relativamente constante até o fim do ciclo aeróbio de 48 horas. A maior eficiência de oxidação de N-amônia, em torno de 86%, foi observada no ciclo 5 provavelmente devido à redução na carga afluente de N-amônia. Ajustes das condições operacionais garantiram uma maior estabilidade biológica para acumulação de N-nitrito. O controle do pH do licor misto próximo a 7,5, não realizado para o ciclo 1, favoreceu a oxidação da N-amônia a N-nitrito pelas bactérias nitrificantes. Os perfis temporais mostraram que o nitrito atingiu a máxima concentração após 30 horas do início das bateladas e permaneceu relativamente constante até às 48 horas da fase aeróbia. Dessa forma, pode-se reduzir a duração da fase aeróbia do ciclo de 48 horas para 36 horas. A concentração do reagente (N-amoniacal) variou linearmente com o tempo e foi função da concentração inicial semelhante ao modelo cinético de ordem zero.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitrificação via curta, Nitritação, Lixiviado, Cinética, Reator em Bateladas Sequenciais.

## INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população e das cidades ocorre consequentemente o aumento na produção de resíduos sólidos que na sua maioria são depositados em locais não adequados, de forma indiscriminada e sem nenhum tipo de tratamento, como por exemplo, nos lixões. O aterro sanitário é a forma de disposição final mais adequada, pois além dos aspectos econômicos envolvidos, produz menos impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana (Barbosa, 2010).

Após a disposição em aterros sanitários o resíduo sólido passa por várias transformações físico-química e biológica. Um líquido potencialmente contaminante é gerado a partir da sua degradação e juntamente com a água da chuva infiltrada no solo forma o denominado lixiviado. Este possui vários componentes tóxicos dentre eles o nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3/\text{NH}_4$ ), substância essa com poder contaminante dos recursos hídricos e do solo, e que se não for destinado corretamente pode causar sérios problemas ambientais.

A remoção biológica de nitrogênio por meio de processos de nitrificação e desnitrificação tem sido amplamente utilizada em escala plena, podendo ser considerada uma tecnologia estabelecida em estações de tratamento de esgoto baseadas nos sistemas de lodos ativados. Na maioria das vezes, os custos operacionais do processo de nitrificação e desnitrificação estão relacionados à necessidade de oxigênio dissolvido (nitrificação) e de matéria orgânica (desnitrificação). Recentemente novos processos e estratégias operacionais surgiram com o objetivo de reduzir esses custos.

A remoção biológica de nitrogênio pela via curta ou via nitrito (nitritação/desnitritação) vem sendo investigada como nova alternativa ao processo de nitrificação e desnitrificação convencional. Devido o nitrito ser um composto intermediário em ambas as etapas é conveniente produzir o acúmulo de nitrito na nitrificação parcial e estabelecer a desnitrificação a partir desse ponto. Esse processo pode permitir economia de oxigênio durante a nitrificação, redução da quantidade de matéria orgânica requerida na desnitrificação, encurtar o tempo de reação na nitrificação e desnitrificação e reduzir o excesso de lodo produzido (Ciudad *et al.*, 2005).

Para a utilização de processos que envolvem reações químicas e bioquímicas é importante o conhecimento da cinética das reações visando otimização e projetos de reatores. Um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema. A obtenção de uma expressão cinética que represente adequadamente uma reação química ou bioquímica, bem como a avaliação das constantes de velocidade, só pode ser realizada através de experimentos nos quais podem ser obtidos dados de velocidade de reação (Zaiat, 2010).

O reator operando em bateladas sequenciais pode permitir o aprimoramento do controle das características do efluente e, com o monitoramento das concentrações das formas de nitrogênio durante a operação do reator, pode-se determinar os perfis temporais e a partir desses dados o modelo cinético que melhor descreva o processo (Kennedy e Lentz, 2000).

O objetivo principal desta pesquisa foi à avaliação preliminar da cinética de remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de resíduos sólidos urbanos, por meio do processo de nitritação/desnitritação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análise de Águas (LAA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Para realização dos experimentos, foi utilizado um Reator em Bateladas Sequenciais (Figura 1) confeccionado em acrílico, com altura 0,43 m e diâmetro de 0,29 m. Trabalhou-se com um volume de 17 litros, sendo 9L o volume mínimo e 8L de troca volumétrica.

Esse reator encontra-se em operação desde Junho de 2009, tratando lixiviado proveniente do aterro de resíduos sólidos Jockey Club de Brasília, DF. Barbosa (2010) definiu um ciclo de operação de 72 horas, sendo 48 horas em condições aeróbias para promoção da nitrificação, via nitrito, e 24 horas em condições anaeróbias, visando a desnitrificação. O reator tratando lixiviado foi mantido nesse ciclo até o início dos experimentos do presente trabalho.

O sistema continuou sendo alimentado com o lixiviado proveniente do aterro controlado Jockey Club de Brasília. O lixiviado foi armazenado sob-refrigeração em temperatura de 4 °C. Para a caracterização das

amostras do lixiviado e do licor misto durante a etapa de avaliação de atividade dos micro-organismos foram avaliadas as concentrações dos seguintes parâmetros: nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2$ ), nitrato ( $\text{N-NO}_3$ ), alcalinidade total, pH, Nitrogênio Total, demanda química de oxigênio (DQO). As metodologias utilizadas seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).



**Figura 1: Reator em escala de bancada operado em bateladas sequenciais.**

O sistema de aeração no reator foi composto por compressores de ar, tipo aerador de aquário da marca Big Air, sendo dois do modelo A320 e um do modelo A420. A vazão de ar proporcionada pelo sistema de aeração foi 11,5 L/minuto (informação segundo fabricante). A distribuição do ar foi realizada através de pedras porosas (utilizadas em aquários domésticos) instaladas no fundo do reator, o que permitiu a injeção de microbolhas de ar. A agitação foi promovida por meio de impelidor, tipo turbina com pás planas, controlado por dispositivo eletromecânico da marca Nova Ética, modelo 103.

Na primeira etapa experimental foi realizada a avaliação da atividade e da viabilidade da biomassa presente no reator, feita em cinco ciclos aeróbios e que objetivavam verificar a eficiência da oxidação do N-amoniaco em nitrito e nitrato durante a nitrificação. Nos três primeiros ciclos o reator foi alimentado com oito litros de lixiviado bruto, porém, em decorrência da baixa conversão de N-amoniaco nas formas oxidadas foi necessário diluir o lixiviado em água destilada (1:1) para diminuir a carga de nitrogênio aplicada ao sistema. Os perfis temporais só foram realizados durante os períodos aeróbios. A partir do ciclo 2 o pH foi mantido próximo a 7,5.

Após o estabelecimento do equilíbrio dinâmico para a fase de nitrificação foram obtidos os perfis temporais (etapa 2) por meio do acompanhamento das concentrações das formas de nitrogênio ( $\text{N-NH}_4$ ,  $\text{N-NO}_2$ ,  $\text{N-NO}_3$ ) ao longo do ciclo operacional do sistema. Esses perfis temporais foram obtidos a partir da coleta horária de alíquotas do licor misto. Os perfis temporais foram obtidos em duplicata para garantir a confiabilidade dos dados. Durante a obtenção dos perfis temporais ocorreu variação do pH acarretando perda amônia por volatilização. Após a detecção desse problema fez-se o controle do valor do pH por meio da utilização de ácido ( $\text{HCl}$  4N) ou base ( $\text{NaOH}$  5N).

## RESULTADOS

A caracterização do lixiviado é apresentada na Tabela 1. O lixiviado apresentou elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida (como DQO) e de alcalinidade, com valores médios de 1719,7 mgDQO/L e 5083,3 mg $\text{CaCO}_3$ /L, respectivamente. Não foram observadas concentrações significativas de  $\text{N-NO}_2$  e  $\text{N-NO}_3$  e a concentração média de nitrogênio amoniacal foi de 922,7 mg  $\text{N-NH}_4$ /L.

**Tabela 1: Caracterização do lixiviado proveniente do aterro controlado Jockey Club, Brasília, DF.**

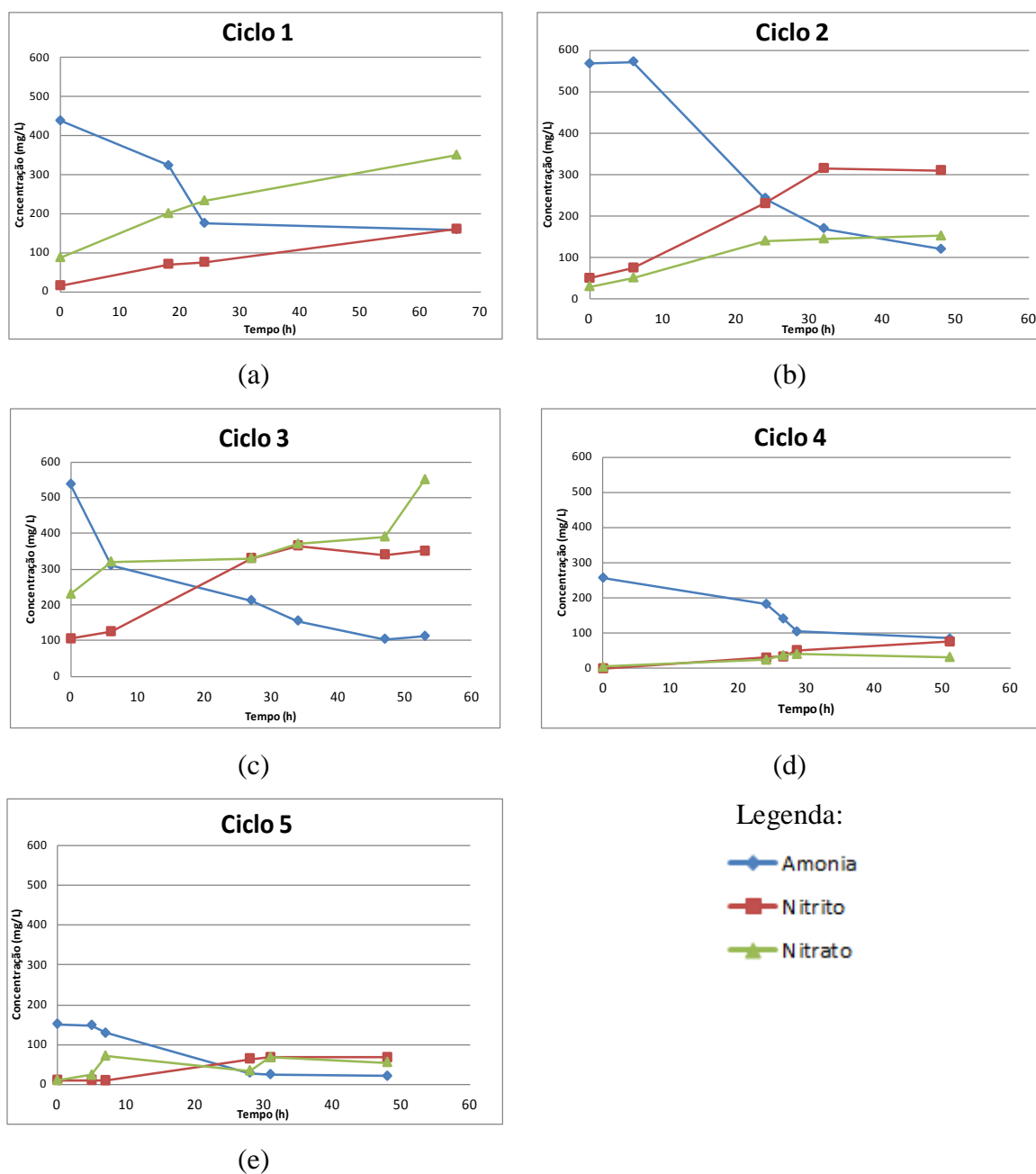
	1ª coleta	2ª coleta	3ª Coleta	Média
<b>N-amoniaco (mg/L)</b>	1259,0	822,6	686,5	922,7
<b>N-nitrito (mg/L)</b>	15,0	25,0	20,0	20,0
<b>N-nitrato (mg/L)</b>	7,5	7,5	5,3	6,8
<b>pH</b>	8,3	8,8	7,8	8,3
<b>Alcalinidade</b>	5125,0	5125,0	5000,0	5083,3
<b>DQO (mg/L)</b>	837,0	2234,0	2088,0	1719,7

Para cada 1,0 mg de nitrogênio amoniacal oxidado são necessários 7,07 mg de alcalinidade (Ahn, 2006), expressa como carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), para manutenção do valor de pH em patamares ótimos para o processo biológico. Considerando os valores médios de alcalinidade e nitrogênio, a relação alcalinidade/N (Tabela 1) no lixiviado indica que a alcalinidade disponível durante o processo de reação aeróbia foi insuficiente para manter pH estável e dentro do valor ótimo para a nitrificação.

As informações obtidas durante o monitoramento dos cinco ciclos operacionais necessários para a verificação da atividade e da viabilidade dos micro-organismos nitrificantes estão disponíveis na Figura 2. É possível observar a redução na concentração de N-amônia em função do tempo, e consequentemente o aumento das concentrações de N-nitrito e N-nitrato. Comparando todos os ciclos, foi constatado que o maior acúmulo de N-nitrito ocorreu a partir do 2º ciclo (Figura 2) aproximadamente após 30 horas de tratamento com concentração média de 178 mg/L, mantendo-se relativamente constante até o fim do ciclo aeróbio. A maior eficiência de oxidação de N-amônia de aproximadamente 86% foi observada no ciclo 5 (Tabela 2), provavelmente devido à redução na carga afluente de N-amônia. Nos ciclos avaliados observa-se que ocorreu a produção concomitante de N-nitrito e de N-nitrato nos sistemas. À exceção dos ciclos 1 e 3, houve acumulação de N-nitrito em detrimento de formação de N-nitrato. Dessa forma, alguns ajustes das condições operacionais garantiram uma maior estabilidade biológica para acumulação de N-nitrito. O controle do pH do licor misto próximo a 7,5, não realizado para o ciclo 1, favoreceu a oxidação da N-amônia a N-nitrito pelas bactérias nitrificantes.

**Tabela 2: Valores afluente, efluente e de eficiência de oxidação da amônia para os ciclos operacionais de adaptação da biomassa.**

Ciclo	Valor de $\text{N-NH}_4$ afluente (mg/L)	Valor de $\text{N-NH}_4$ efluente (mg/L)	Eficiência de oxidação
1	438	159	63,8%
2	567	120	78,8%
3	537	112	79,2%
4	257	84	67,3%
5	151	20	86,4%

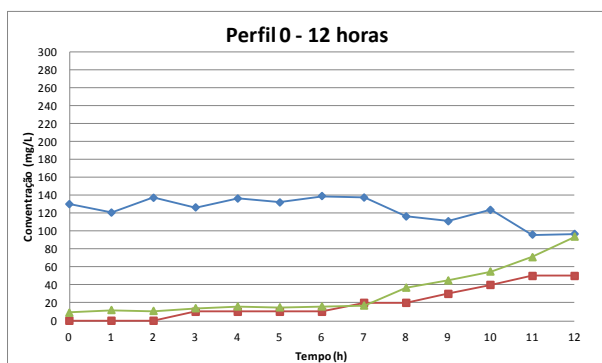


**Figura 2: Ciclos de adaptação da biomassa.**

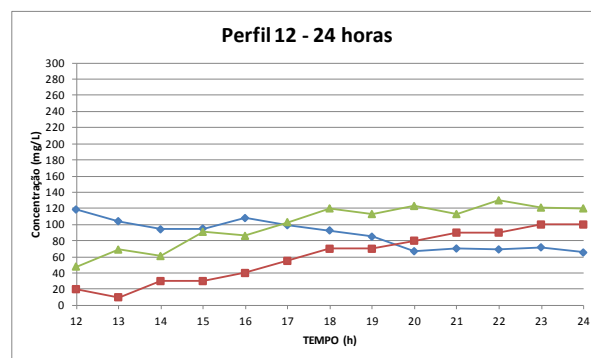
Após o estabelecimento do equilíbrio dinâmico do sistema foram realizados os experimentos para obtenção dos perfis temporais das formas de nitrogênio (Figura 3).

Durante as primeiras 12 horas (Figura 3a) não ocorreu uma diminuição relevante na concentração de N-amoniacoal, com apenas 25,3% da concentração inicial sendo convertida nas formas oxidadas. O valor máximo para a concentração de N-nitrito foi de 50 mg/L, prevalecendo o N-nitrato como forma oxidada.

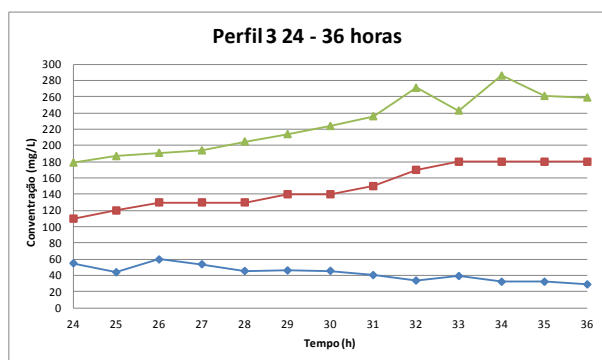
Entre 12 e 24 horas (Figura 3b) observa-se um decaimento na concentração de N-amoniacoal e um aumento nas concentrações de N-nitrito e N-nitrato, que atingem concentrações maiores do que N-amoniacoal. A eficiência de conversão de N-amoniacoal nas formas oxidadas, durante esse período, foi de 56,6% sendo então maior que o ciclo das primeiras 12 horas. Esse fato indica que a reação aeróbia de nitrificação estava ainda em curso.



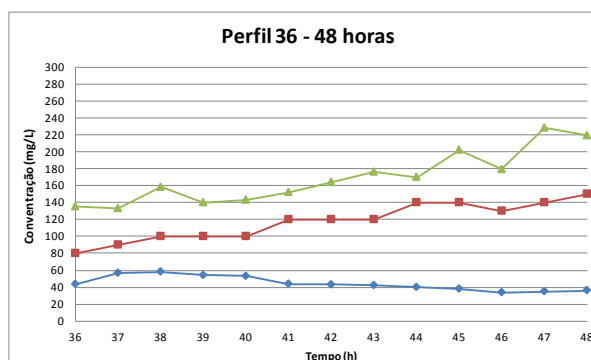
(a)



(b)



(c)



(d)

Legenda:

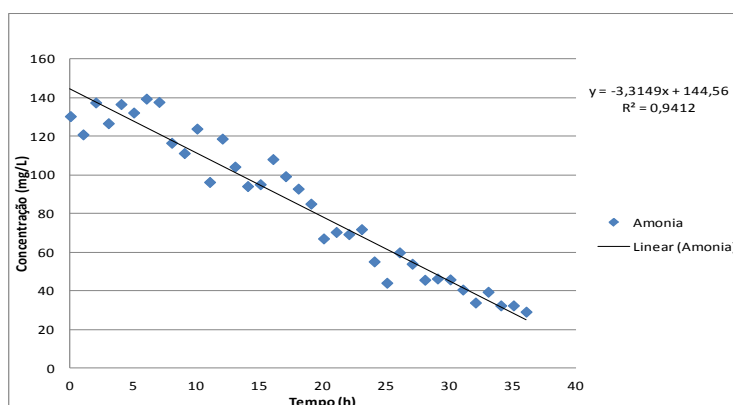
- ◆ Amonia
- Nitrito
- ▲ Nitrato

**Figura 3: Perfis temporais das formas de nitrogênio**

No ciclo da Figura 3c observa-se que cerca de 77,8% do N-amoniacoal foi convertido em N-nitrito e N-nitrato. Sendo que a concentração do N-nitrato prevaleceu. O comportamento do perfil apresentado na Figura 3d foi semelhante ao da Figura 3c, com conversão de cerca de 80% do N-amoniacoal afluente.

Com relação ao acúmulo de nitrito, o valor máximo obtido foi após 33 horas do início do experimento (Figura 3c) com valor da concentração igual a 180 mg/L. Após 36 horas observa-se pequenas variações nas concentrações das formas nitrogenada avaliadas, indicando que o sistema atingiu a sua capacidade máxima de conversão do N-amoniacoal.

Para a obtenção da taxa de conversão do N-amoniacoal para as condições experimentais avaliadas, foram utilizados os dados do perfil temporal até 36 horas de reação aeróbia (Figura 4). Apesar da variabilidade nos valores foi obtido o ajuste linear com  $R^2$  igual a 0,94, indicando que a concentração do reagente (N-amoniacoal) variou linearmente com o tempo e foi função da concentração inicial semelhante ao modelo cinético de ordem zero.



**Figura 4: Perfil de Remoção da amônia durante 36 horas.**

## CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação preliminar da cinética de remoção da amônia de lixiviado por meio do processo de nitrificação e desnitrificação via nitrito, em reator em escala de bancada operado em bateladas sequencias, e foi possível obter as seguintes conclusões:

O controle do pH e da temperatura são importantes para estabilidade do processo de nitrificação, permitindo a manutenção das condições ótimas para as bactérias nitrificantes. Houve eficiência na conversão de amônia pelo processo de nitrificação, com consequente acúmulo de nitrito, quando o pH foi mantido em torno de 7,5.

Os perfis temporais mostraram que o nitrito atingiu às máximas concentrações após 30 horas do início das bateladas e permaneceu relativamente constante até às 48 horas da fase aeróbia. Dessa forma, pode-se reduzir a duração da fase aeróbia do ciclo de 48 horas para 36 horas.

A concentração do reagente (N-amoniaco) variou linearmente com o tempo e foi função da concentração inicial semelhante ao modelo cinético de ordem zero.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq (Edital ProIc UnB/CNPq-2011/2012), pela bolsa de iniciação científica. Ao SLU/DF na pessoa do Sr. Cícero Carlos Gomes de Lacerda pela autorização para coleta de amostras de lixiviado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, 2005. Standard Methods for the examination of water and of wastewater. By Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg, A.E.; Frason, M.A.H. (eds). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. 21<sup>th</sup> ed. USA.
2. Barbosa, J.S.B. (2010). Remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por nitrificação e desnitrificação via nitrito. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 105p.
3. Ciudad, G.; Rubilar, O.; Muñoz, P.; Ruiz, G; Chamy, R.; Vergara, C. e Jeison, D. (2005). "Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process." *Process Biochemistry*, 40 (5): 1715-1719. Contrera, R.C. (2003). *Tratamento Biológico de Líquidos Percolados*
4. Kennedy, K.J. e Lentz, E.M. (2000). "Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors." *Water Research*, 14, 3640-3656.
5. Zaiat, M. (2010). "Fundamentos de Cinética e Análise de Reatores Aplicados ao Tratamento de Águas Residuárias". Notas de Aulas. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.