

III-178 - AVALIAÇÃO DA ECONOMIA DE FONTE EXTERNA DE CARBONO NA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO, EM LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS, POR MEIO DA VIA NITRITO**Bruno de Oliveira Freitas** ⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (PTARH) pela Universidade de Brasília (UnB). Professor do curso de Eng^a Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Londrina.

Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília. Professora do curso de Eng^a Ambiental do Instituto de Estudos Superiores da Amazônia.

Ricardo Silveira Bernardes

Engenheiro Civil pela Universidade de Campinas (Unicamp). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) e Doutor em Environmental Sciences pela Wageningen Agricultural University. Professor do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (PTARH) da Universidade de Brasília (UnB).

Ariuska Karla Barbosa Amorim

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (PTARH) da Universidade de Brasília (UnB).

Endereço ⁽¹⁾: UTFPR – Campus Londrina, Av. dos pioneiros, 3131 - Londrina - PR - CEP: 86036-370- Brasil – Tel.: (43) 3315-6100 - e-mail: brunofreitas@utfpr.edu.br

RESUMO

A remoção do nitrogênio amoniacal presente em lixiviados de aterros sanitários é necessária para evitar a depreciação da qualidade da água. Atualmente como alternativas ao processo biológico convencional têm sido estudados novos processos, principalmente, para águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio. Entre os novos processos para remoção de nitrogênio destaca-se a nitrificação/desnitrificação via nitrito. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a economia de fonte externa de matéria orgânica, durante a remoção do nitrogênio amoniacal de lixiviado de resíduos sólido urbano, por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito, utilizando etanol como fonte de matéria orgânica e sem o controle da concentração do oxigênio dissolvido, do valor do pH e da temperatura. Para realização dos experimentos, foi utilizado um Reator em Bateladas Sequenciais confeccionado em acrílico, com volume útil de 15L, inoculado com lodo proveniente de um sistema de lodos ativados tratando esgoto sanitário e alimentado com lixiviado bruto do aterro controlado Jockey Club de Brasília, DF. O reator foi monitorado por 160 dias, com ciclo de 48h, sendo 24h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação. De acordo com os resultados obtidos, a conversão de nitrogênio variou entre 54 e 99,96 %, com média de 86 %, resultando em efluente final com valores de concentração de nitrogênio amoniacal média de 141 mg N/L. A remoção de nitrogênio variou entre 22 e 93 %, com média de 75 %. Devido as características do lixiviado, especificamente o valor do pH (média de 8,3) e nitrogênio amoniacal em concentrações elevadas (média 1224 mg N-NH₃/L) foi possível acumular nitrito e realizar a remoção do nitrogênio por meio dessa via, com economia de fonte externa de matéria orgânica em média de 39,7 %, quando comparado ao processo convencional de nitrificação/desnitrificação.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado de aterros, Remoção biológica de nitrogênio, Acúmulo de nitrito, Reator em bateladas sequenciais, Economia de fonte externa de carbono.

INTRODUÇÃO

O processo, convencional, de remoção biológica do nitrogênio é conhecido por ser realizado em duas etapas, nitrificação e desnitrificação, o processo de nitrificação ocorre quando o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito, que é um intermediário, e posteriormente oxidado a nitrato. Os principais microrganismos responsáveis por desenvolver a nitrificação são do gênero *Nitrosomona* e *Nitrobacter*, os microrganismos oxidam o nitrogênio na forma de amônia e nitrito com a utilização do oxigênio dissolvido como acceptor de elétrons. O processo de desnitrificação é uma redução biológica do nitrato e do nitrito para nitrogênio na forma gasosa (EPA, 1993; Metcalf & Eddy, 2003).

Atualmente, variações do processo convencional de remoção biológica de nitrogênio estão sendo pesquisadas para tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, com o intuito de atender as legislações ambientais mais restritivas e diminuir os custos com processos de tratamento. O enfoque dessas pesquisas é o acúmulo do nitrito (Pollice *et al.*, 2002; Garinué *et al.*, 2007), e o uso do nitrito como principal acceptor de elétrons na fase desnitrificante no processo conhecido por nitrificação/desnitrificação via nitrito (Abeling e Seyfried, 1992; Fux *et al.*, 2006; Spagni e Marsili-Libelli, 2008).

A oxidação do nitrogênio amoniacal com ocorrência do acúmulo de nitrito é a fase crítica para o processo de remoção do nitrogênio via nitrito. Nesse sentido, pesquisas enfocando o acúmulo de nitrito ou a desnitrificação via nitrito têm sido desenvolvidas sob condições controladas para que o acúmulo de nitrito seja favorecido. Como exemplo (temperatura em 30 °C, oxigênio dissolvido (OD) entre 2 e 3 mg/L e valor do pH mantido por volta de 8,0) em (Bae *et al.*, 2002), (temperatura controlada entre 30 e 32 °C, OD em 1,5 mg/L) em (Fux *et al.*, 2006), (temperatura em 30 °C, valor do pH mantido em $8,0 \pm 0,1$ e OD mantido em concentrações menores que 1,0 mg/L) em (Dosta *et al.*, 2007). No entanto, já vem sendo pesquisado a ocorrência do acúmulo de nitrito sem o controle de alguns parâmetros, como exemplo, valor do pH (Lai *et al.*, 2004; Blackburne *et al.*, 2008), concentrações elevadas de oxigênio dissolvido entre 3 e 5 mg/L (Kim *et al.*, 2006) e temperatura do experimento entre 17 e 30 °C (Zang *et al.*, 2007).

Segundo (Blackburne *et al.*, 2008), a remoção do nitrogênio por meio da via nitrito pode proporcionar economia de até 25 % na demanda de oxigênio dissolvido (OD), na fase nitrificante, e até 40 % na demanda de matéria orgânica necessária para desnitrificação, o que, segundo (Surmacs-Gorska *et al.*, 1997), torna a aplicação do processo interessante para tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e baixa relação C/N, condições geralmente presentes no lixiviado de aterro sanitário/controlado.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a economia de fonte externa de matéria orgânica necessária à remoção biológica de nitrogênio, presente em lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, por meio do processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada utilizando um reator em bateladas sequenciais (RBS) construído em acrílico, com altura de 0,43 m, diâmetro de 0,29 m e volume total de 31L. Do volume total do reator, 5 L foram utilizados para a biomassa e 10 L para o lixiviado (Figura 1). A homogeneização do licor misto foi realizada por agitador eletro-mecânico dotado de dois impelidores tipo turbina com 6 pás planas. A aeração foi realizada por bombas difusoras tipo aerador de aquário, através de mangueiras de silicone acopladas a pedras porosas instaladas no fundo do reator para garantir a injeção de micro-bolhas no meio líquido. A alimentação do lixiviado bruto e o descarte do efluente tratado foram realizadas por gravidade.

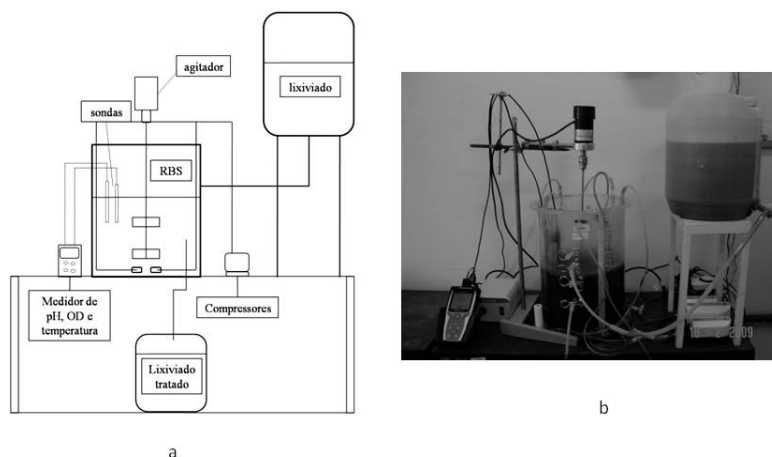


Figura 1: (a) Esquema do aparato experimental, (b) Reator em bateladas sequenciais, sistema de agitação eletromecânica, compressores de ar e câmara para alimentação.

O sistema experimental foi monitorado por 160 dias. O primeiro ciclo com a fase desnitrificante só foi realizado no 54º dia de monitoramento do reator, em virtude de ocorrências de inibição da nitrificação e ajustes metodológicos para determinação das concentrações das formas de nitrogênio. Após o estabelecimento da fase desnitrificante o RBS foi operado com tempo de ciclo total de 48 h (Figura 2), sendo 24 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para sedimentação, 0,5 h para descarte e nova alimentação.

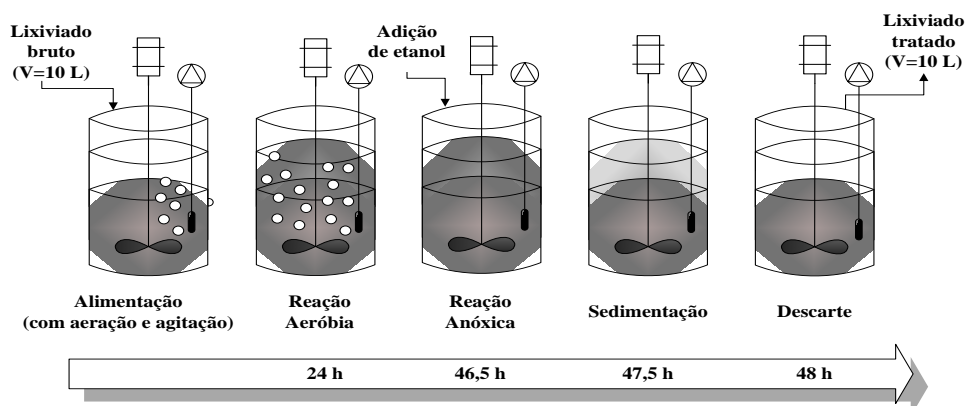


Figura 2 - Ciclo operacional do RBS: 24 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.

Como inóculo foi utilizado lodo de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) composta por sistema de lodo ativado, ETE CAGIF da Rede Sarah de Hospitais em Brasília. O lodo foi coletado da tubulação de recirculação do decantador secundário para o tanque de aeração. A aclimação da biomassa ao lixiviado consistiu no aumento gradual, de 5 em 5 %, na proporção de lixiviado diluído no esgoto sanitário, coletado após o decantador primário da ETE-Norte, até ser atingida a relação de 50 % de lixiviado e 50 % de esgoto sanitário. A partir desse ponto, o aumento da porcentagem de lixiviado foi de 10 em 10 % até ser atingida a meta de 100 % de lixiviado bruto.

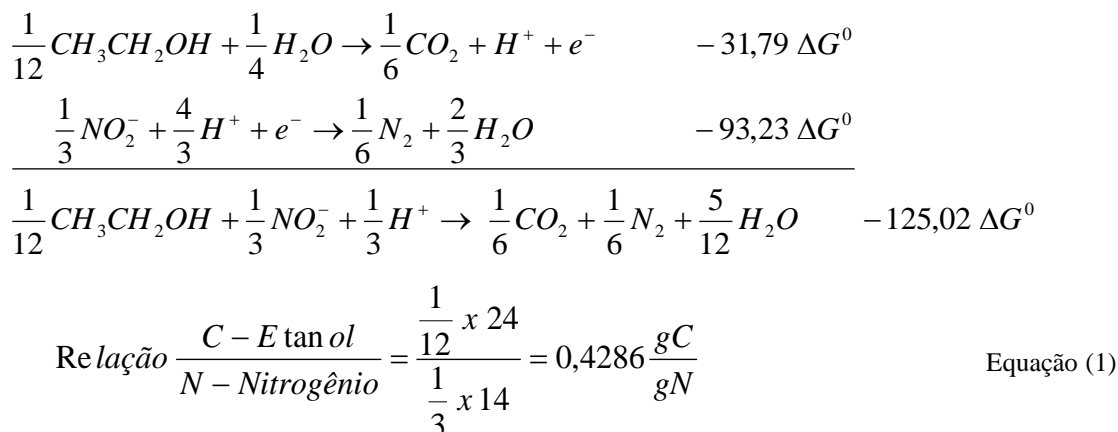
O monitoramento do sistema foi realizado por meio da avaliação das concentrações afluentes e efluentes de N-total, N-amoniaco, N-nitrato e alcalinidade total. No licor misto foram monitoradas as concentrações de Amônia Livre, Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos (SS), oxigênio dissolvido, o valor do pH e da temperatura. As metodologias foram realizadas de acordo com as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005), exceto para o cálculo da alcalinidade total que foi determinada pelo método proposto por Dilallo e Albertson (1961), modificado por Ripley *et al.* (1986) e Amônia Livre, calculada segundo Anthonisen *et al.* (1976).

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foi utilizado como fonte externa de matéria orgânica para fase desnitrificante, seguindo a recomendação de Fux *et al.* (2006). A quantidade de etanol adicionada era calculada em função das

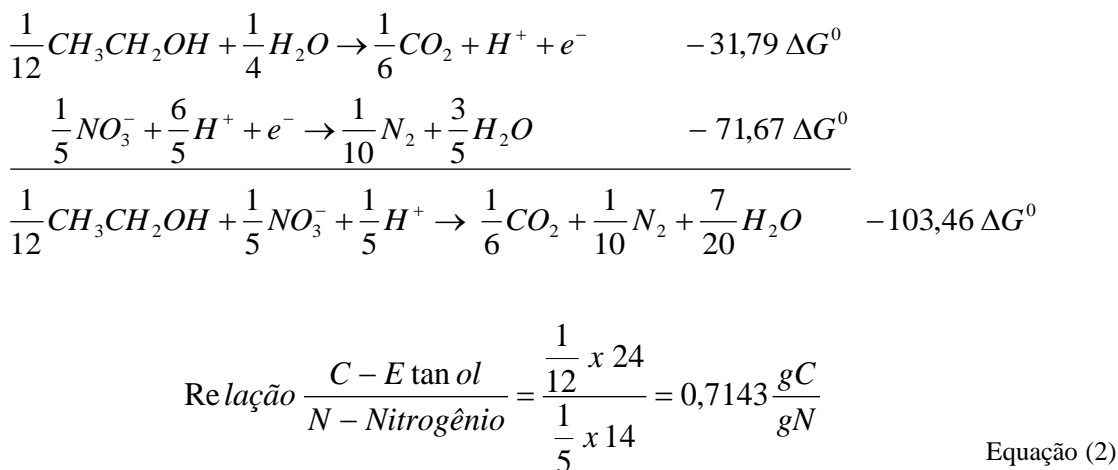
quantidades de nitrito e nitrato no licor misto. O cálculo da quantidade necessária de etanol foi realizado de acordo com USEPA (1993), desconsiderando a concentração de oxigênio dissolvido. As relações C/N necessárias para quantificação do etanol a ser adicionado foram calculadas a partir das meias reações de oxidação-redução disponíveis em Metcalf & Eddy (2003).

Após a fase de reação aeróbia, uma alíquota de licor misto era retirada para determinação das concentrações de nitrito e nitrato. A quantidade de etanol era adicionada em dose única. A seguir podem ser observadas as reações químicas considerando o etanol como fonte externa de carbono e o nitrogênio na forma de nitrito e nitrato como aceptor de elétrons, além da relação entre o C/N (Equação 1 e Equação 2).

a) Etanol (CH_3CH_2OH) – Nitrito ($N - NO_2^-$)



b) Etanol (CH_3CH_2OH) - Nitrato ($N - NO_3^-$)



Para avaliar a economia de fonte externa de carbono, os cálculos foram realizados considerando que todo o nitrogênio oxidado, presente no licor misto ao final da fase aeróbia, estava na forma de nitrato (demanda de etanol = 100%). Depois era calculada a demanda real de fonte externa de carbono em função da quantidade de nitrito e nitrato presente no reator. Dessa forma, a avaliação da economia de matéria orgânica foi realizada pela diferença entre os dois valores calculados.

RESULTADOS

A concentração de nitrogênio amoniacal afluente ao RBS aumentou à medida que a porcentagem de lixiviado bruto no afluente foi elevada, atingindo o valor máximo de 1274 mg N-NH₃/L no 28º ciclo de operação do reator (Figura 3).

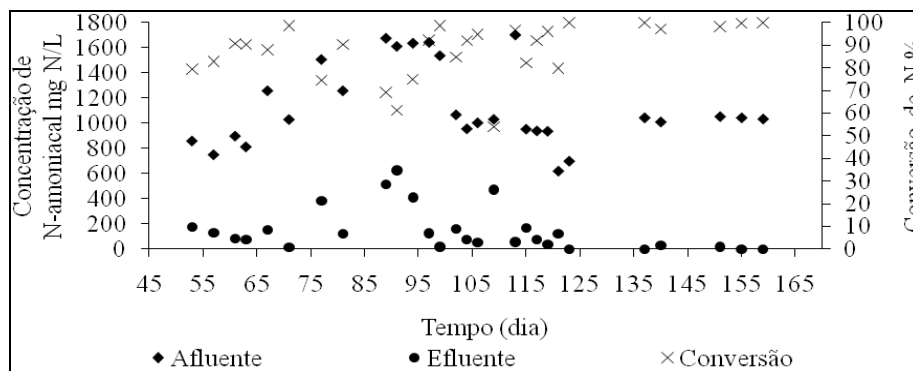


Figura 3 - Concentrações de nitrogênio no afluente, no efluente e desempenho do RBS na conversão do nitrogênio amoniacal.

A conversão do nitrogênio amoniacal variou entre 54 e 99,9%, com média de $86 \pm 12\%$, resultando em efluente final com valores de concentração de nitrogênio amoniacal de 0,5 a 625 mg N/L e média de 141 mg N/L (Figura 3).

O acúmulo de nitrito na fase aeróbia foi observado ao longo de todo o período de monitoramento. Após o 6º ciclo, o nitrito foi a forma oxidada de nitrogênio que prevaleceu no efluente do reator, com exceções dos dias 77º, 91º, 109º e 121º. O mau funcionamento do reator nesses dias, provavelmente, esteve relacionado à inibição da nitrificação, pois as concentrações de nitrato também foram baixas (Figura 4).

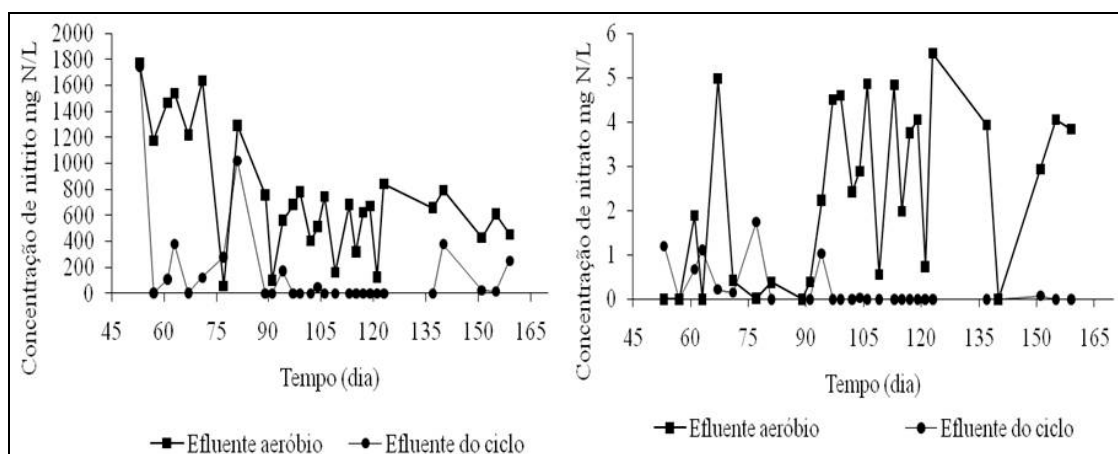


Figura 4 - Concentrações de N-nitrito e N-nitrato no efluente da fase de reação aeróbia e efluente final do RBS.

Os valores das concentrações de amônia livre, no início dos ciclos operacionais, calculadas de acordo com as equações propostas por Anthonisen *et al.* (1976), encontravam-se dentro da faixa inibitória, 10 a 150 mg N-NH₃ livre/L, e em algumas situações extrapolava (entre 101 e 768 mg N-NH₃ livre/L.), o que causaria a inibição dos microrganismos nitrificantes e nitrificantes. Entretanto, observou-se apenas a inibição parcial da oxidação do nitrito, detectado por meio da presença do nitrato no licor misto após a fase aeróbia. Resultado semelhante foi observado por Liang e Liu (2007) no estudo de fatores que influenciavam o acúmulo de nitrito em lixiviado de resíduos sólidos urbanos.

No período de monitoramento a remoção de nitrogênio variou entre 22 e 93 %, com média de $75 \pm 16\%$. O baixo desempenho na remoção de nitrogênio, ocorrido no 81º dia, ocorreu devido a falha do sistema agitador eletro-mecânico, causando aeração do licor misto, o que, provavelmente pode ter causado a inibição do processo de desnitrificação.

A economia de fonte externa de carbono foi elevada (Figura 5), resultado do acúmulo do nitrogênio oxidado quase que totalmente na forma de nitrito. Verificou-se nos ciclos que a economia média de matéria orgânica foi 39,7%. Segundo Spagni *et al.* (2007), economia de fonte externa de carbono acima de 20% pode ser

considerada satisfatória, por ser a metade do total que pode ser economizado com a remoção biológica do nitrogênio por meio da via nitrato.

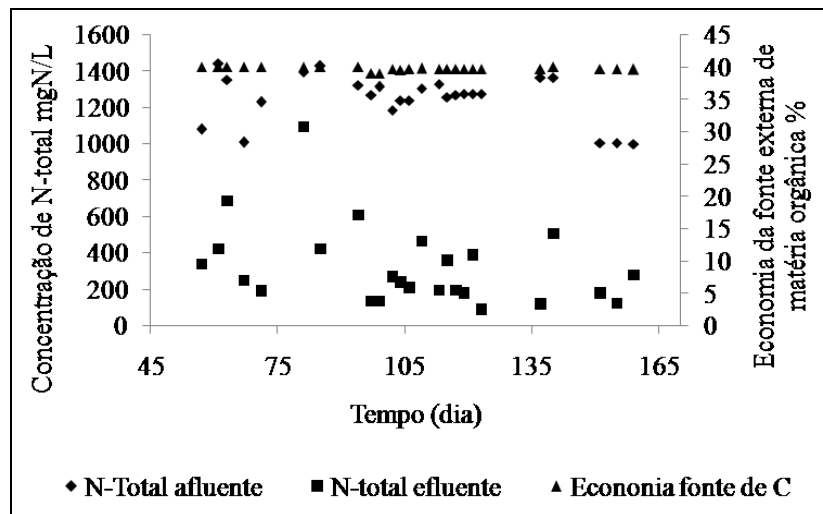


Figura 5 - Economia da fonte externa de matéria orgânica e concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) durante o período experimental.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O desempenho do RBS na conversão do nitrogênio amoniacal foi satisfatório. A conversão do nitrogênio variou de 54 a 99,96%, com média de $86 \pm 12\%$.

A remoção do nitrogênio ocorreu preferencialmente por meio da via nitrato. Durante o funcionamento do reator a remoção máxima foi 93% e a média $75 \pm 16\%$.

A economia média de fonte externa de matéria orgânica foi de 39,7%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELING, U. e SEYFRIED, F. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite. *Water Science & Technology*. Vol. 26, n. 5-6, pp 1007-1017.
- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. (48) 835 – 852.
- APHA – AWWA – WPCF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association 21ª Edition, Washington DC.
- BAE, W., BAEK, S., CHUNG, J. E LEE, Y. (2002). "Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors." *Biodegradation*, 12(5): 359-366.
- BLACKBURN R, YUAN, Z., KELLER J. (2008). Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*. Vol. 42, n. 8-9, pp. 2166-2176.
- DOSTA, J., GALÍ, A., BENABDALLAH EL-HADJ, T., MACÉ, S. e MATA-ÁLVAREZ, J. (2007). "Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite." *Bioresource Technology*, 98(11): 2065-2075.
- EPA (1993). "Process design manual for nitrogen control. Cincinnati." EPA/625/R-93/010/. September 1993.
- FUX C., VELTEN S., CAROZZI V., SOLLEY D. AND KELLER J. (2006). Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using a SBR with continuous loading. *Water Research*. Vol. 40, n. 14, pp. 2675-2775.

9. FUX, C., VELTEN, S., CAROZZI, V., SOLLEY, D. E KELLER, J. (2006). "Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading." *Water Research*, 40(14): 2765-2775.
10. GARINGUÉ R., LOPÉZ H., BALANGUER M.D. AND COLPRIM J. (2007). Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium urban landfill leachate. *Water Research*. Vol. 41, n. 15, pp. 3317-3326.
11. GERARDI M. H. (2002). *Nitrification and denitrification in the activated sludge process*, John Wiley and Sons, New York.
12. KIM D.J., LEE D.I., KELLER J. (2006). Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacteria community by FISH. *Bioresource Technology*. Vol. 97, n. 9, pp. 459-468.
13. LAI E., SENKPIEL S., SOLLEY D. AND KELLER J. (2004). Nitrogen removal of high strength wastewater via nitrification/denitrification using a sequencing batch reactor. 3rd IWA Especialised conference on sequencing batch reactor technology, 2004, Noosa, Australia.
14. LIANG ZHU e LIU JUN-XIN (2007). Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Science*, Vol. 19, n. 5, pp. 523-529.
15. METCALF & EDDY (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse*, McGraw-Hill, New York.
16. POLLICE A., TANDOI V., CARMELA L. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonia oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*. Vol. 36, n. 10, pp. 2541-2546.
17. RIPLEY, L. E., BOYLE, W. C. e CONVERSE, J. C. (1986). "Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes." *Journal of Water Pollution Control Federation*, 58 (5), 406-411.
18. SPAGNI A. AND MARCILI-LIBELLI S. (2008). Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Bioresource Technology*. Vol. 100, n. 2, pp. 609-614.
19. SPAGNI A., LAVAGNOLO M.C., SCARPA C., VENDRAME P., RIZZO A. e LUCCARINI L. (2007). Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health part A*. Vol. 42, n. 6, pp. 757-765.
20. SURMACZ-GÓRSKA J., CICHON A. e MIKSCH K. (1997). Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Science & Technology*. Vol. 36, n. 10, pp. 73-78.
21. ZHANG, S.-J., PENG, Y.-Z., WANG, S.-Y., ZHENG, S.-W., E GUO, J. (2007). "Organic matter and concentrated nitrogen removal by shortcut nitrification and denitrification from mature municipal landfill leachate." *Journal of Environmental Sciences*, 19 (6), 647-651.