



III-392 – ESTRATÉGIA DE PARTIDA DE UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS ALIMENTADO COM CHORUME VISANDO A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VIA NITRITO

Bruno de Oliveira Freitas⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Estudante de mestrado 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⁾: L3 Norte, Colina UnB, Bloco K, Asa Norte - Brasília - DF - CEP: 70910-900 - Brasil - Tel: (61) 8156-3955 - e-mail: engbrunoliveira@gmail.com

RESUMO

A remoção do nitrogênio presente em águas residuárias é requerida quando se pretende evitar a depreciação da qualidade da água de corpos receptores, como a depleção do oxigênio dissolvido e eutrofização. Atualmente, variações do processo biológico convencional para remoção do nitrogênio têm sido estudadas e aplicadas, principalmente, para água residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio, como o chorume de aterro de resíduos sólidos urbanos. Entre os novos processos, destaca-se a nitrificação/desnitrificação no qual a obtenção do acúmulo de nitrito é etapa fundamental para remoção do nitrogênio, fato que é alcançado com o favorecimento das condições no reator para o crescimento de microrganismos nitrificantes em detrimento aos nitrificantes ou por meio da inibição da atividade dos microrganismos nitrificantes. Neste estudo foi avaliada a adaptação de biomassa proveniente de um sistema de lodo ativado tratando esgoto sanitário à chorume de aterro controlado, utilizando um reator em bateladas sequenciais. A estratégia utilizada para a adaptação da biomassa foi a substituição gradual do esgoto sanitário por chorume em proporções de 5% em 5%, na proporção de lixiviado diluído no esgoto sanitário 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. Com essa estratégia as concentrações de nitrogênio amoniacal no afluente variaram de 44,7 mg N-NH₃/L a 1274 mg N-NH₃/L, resultando em cargas aplicadas na faixa entre 10 mg N-NH₃/mg SSV.dia e 501 mg N-NH₃/mg SSV.dia. A biomassa foi considerada adaptada a partir do 23º ciclo de funcionamento do reator quando o sistema foi alimentado apenas com chorume. Foram observadas eficiências de conversões de N-amoniacal a N-nitrito e N-nitrato na faixa de 3% a 86%. Durante a aclimação o nitrito foi detectado a partir do 6º ciclo do RBS (86 mg N-NO₂/L) e foi a forma oxidada de nitrogênio predominante no efluente do RBS. As características do chorume, elevado valor do pH e concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, foram fundamentais para o acúmulo do nitrito, assim como a manutenção de baixas concentrações de oxigênio dissolvido no licor misto.

PALAVRAS-CHAVE: Adaptação de biomassa, Nitrificação parcial, Reator em bateladas sequenciais, Remoção de nitrogênio, Condições ambiente.

INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos vem sendo intensificada nas últimas décadas, essa geração está relacionada ao crescimento urbano, populacional e ao consumo elevado de produtos industrializados, além do desperdício. Esses fatores somados a disposição inadequada dos resíduos podem provocar graves problemas ambientais. Para atenuar os problemas decorrentes da disposição inadequada dos resíduos sólidos a alternativa mais utilizada para disposição é o aterro sanitário e o aterro controlado.

Após o aterramento o resíduo é submetido às transformações físico-químicas e biológicas. O líquido gerado a partir da degradação do resíduo mais as águas de intrusão (chuva e lençol freático) que percolam através das células de resíduos é conhecido por lixiviado. Esse líquido possui potencial poluidor muito elevado e pode causar grandes problemas ambientais se disposto de forma inadequada no ambiente, como a depleção do oxigênio dissolvido (OD) devido às concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal e de matéria orgânica.



Esse potencial poluidor é função das características do lixiviado, as quais, segundo (Lema *et al.* 1988) são muito variáveis e dependem de uma série de fatores tais como a composição dos resíduos sólidos, o tempo de funcionamento do aterro, as características geotécnicas do local onde o aterro está instalado, o clima da região, entre outros. Os lixiviados de aterros de resíduos sólidos estabilizado contêm, geralmente, elevadas concentrações ($\pm 1000 \text{ mg N-NH}_3/\text{L}$) de nitrogênio amoniacal (Kim *et al.*, 2006).

A remoção biológica do nitrogênio presente em águas residuárias é realizada por meio dos processos de nitrificação e desnitrificação. Variações do processo convencional 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. Nesse sentido, diversos trabalhos têm avaliado os fatores que favorecem o acúmulo do nitrito (Pollice *et al.*, 2002; Garinué *et al.*, 2007), e o uso do nitrito como principal aceptor de elétrons na fase desnitrificante no processo conhecido por nitrificação/desnitrificação via nitrito (Fux *et al.*, 2006; Spagni *et al.*, 2007).

De acordo com (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, como exemplo o lixiviado de aterro sanitário/controlado considerado estabilizado.

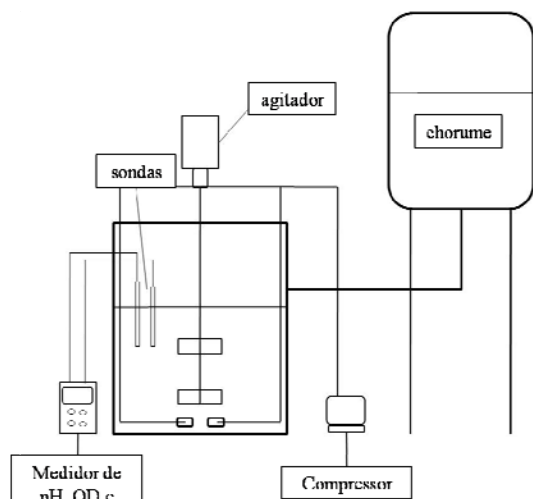
Neste trabalho foi avaliada, como estratégia de partida, de um reator em bateladas seqüências utilizado para a remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pelo processo nitrificação/desnitrificação via nitrito, o aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

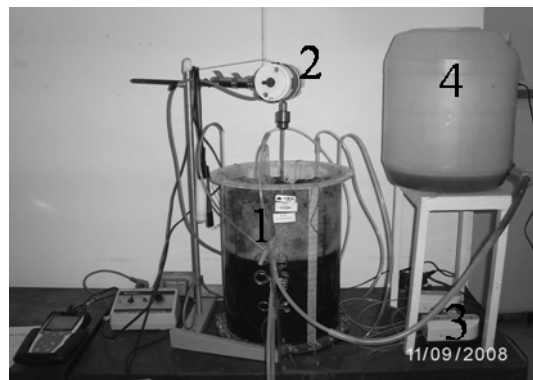
O reator em bateladas seqüenciais (RBS) aeróbio utilizado no experimento foi construído em acrílico transparente com 30 cm de diâmetro e 43 cm de altura, resultando em volume total de aproximadamente 31 litros (Figura 1), porém para a pesquisa foram utilizados 15 litros como volume útil. A homogeneização do licor misto foi realizada por meio de agitador mecânico dotado de dois impelidores tipo turbina com 6 pás planas. O sistema de aeração foi composto por bomba difusora, tipo aerador de aquário, acoplada à pedras porosas, instaladas no fundo do reator para realizar a injeção de micro-bolhas. Nesta etapa do experimento o RBS funcionou com ciclos aeróbios de 24h sendo 23h de reação aeróbia, 0,5h para sedimentação e 0,5h para descarte do sobrenadante e nova alimentação. A alimentação do afluente e o descarte do efluente tratado foram realizados por gravidade.

Como inóculo, foi utilizado lodo proveniente de um sistema de lodo ativado tipo Bardenpho, da ETE CAGIF da Rede Sarah de Hospitais em Brasília/DF, segundo recomendação de Felipe (2008). O lodo foi coletado da tubulação do sistema de recirculação de biomassa, do decantador secundário para o tanque de reação.

Para aclimação da biomassa o RBS foi inicialmente alimentado apenas com esgoto sanitário (10 L), o esgoto foi coletado na ETE Norte/Brasília após a unidade de decantação primária. Posteriormente o volume de esgoto foi gradativamente substituído por chorume em frações de 5, 10, 15, 20, 25, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% baseado em estratégia descrita por Liang e Liu (2007). Essa estratégia proporcionou o aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente segundo as recomendações de (Pollice *et al.*, 2002).



(a)



(b)

Figura 1: (a) Esquema do aparato experimental; (b) (1) Reator em Batelada Sequencial, (2) Sistema de agitação eletromecânico, (3) Compressores de ar e (4) Câmara para alimentação por gravidade.

O monitoramento do sistema foi realizado por meio da avaliação das concentrações afluentes e efluentes de N-amoniaco, N-nitrito, N-nitrato, alcalinidade total e pH. No licor misto foram monitoradas a temperatura, o valor do pH, as concentrações de Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e oxigênio dissolvido (OD). As medidas dessas concentrações e do nitrogênio amoniacal foram realizadas segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005), exceto na determinação da alcalinidade total que foi medida considerando o método proposto por Ripley *et al.* (1986), N-nitrito (Método 8507-Hach), N-nitrato (Método de redução por cádmio 8039-Hach). A concentração de Amônia Livre (AL) foi calculada usando a Equação 1 proposta por Anthonisen *et al.* (1976).

$$\text{Amônia livre (N - NH}_3\text{) mg / L} = \frac{17}{14} \times \frac{\text{N - amoniacal (mg / L)} \times 10^{\text{pH}}}{e^{(6.344/273+T)} + 10^{\text{pH}}} \quad \text{equação (1)}$$

RESULTADOS

A concentração de nitrogênio amoniacal no afluente ao sistema aumentou à medida que a porcentagem de lixiviado foi elevada (Figura 2) atingido o valor máximo de 1274 mg N-NH₃/L no 23º ciclo de operação do reator o que representou alimentação apenas com chorume. No efluente foram observadas concentrações maiores que 40 mg N-NH₃/L a partir do 3º ciclo de operação, e no 23º ciclo foram medidos 391 mg N-NH₃/L, indicando que não ocorreu a oxidação completa da amônia durante as 24h de reação aeróbia. Esse fato pode estar relacionado com a deficiência de alcalinidade para oxidação do nitrogênio amoniacal, pois a água residuária, resultante da mistura entre o esgoto sanitário e o chorume, utilizada para aclimação não apresentava a relação indicada para oxidação completa do nitrogênio (7,14 mg CaCO₃/mg N oxidado). Durante todo o período de aclimação foi observado acúmulo de nitrito no sistema (Figura 2).

As concentrações expressivas de nitrito começaram a ocorrer a partir do 6º ciclo, nesse ciclo foi possível medir 86 mg N-NO₂/L de nitrogênio na forma oxidada de nitrito. Após o 6º ciclo, o nitrito foi a forma de nitrogênio prevalecente no efluente do reator.

Em alguns ciclos foram observados situações em que as concentrações de nitrito foram maiores que o nitrogênio amoniacal afluente, isso pode ser explicado pelo fato do reator não ter funcionado com a fase anóxica durante a aclimação, por isso, quando um novo ciclo era iniciado o reator já continha nitrito remanescente do ciclo anterior.

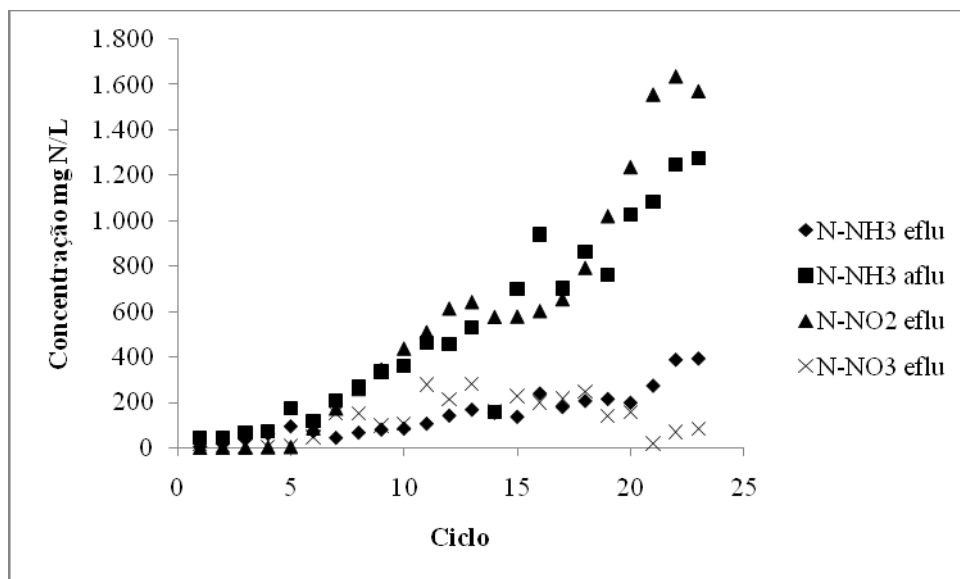


Figura 2: Concentrações de nitrogênio nos ciclos do RBS durante o período de partida: N-NH₃ (afluente e efluente), N-NO₂ e N-NO₃ (efluentes).

O acúmulo de nitrito, provavelmente, foi favorecido pela concentração de amônia livre no início dos ciclos (verificar Tabela 1), nos quais foram medidas concentrações entre 0,7 e 166 mg N-NH₃ Livre/L, influenciada pelo valor do pH do afluente que apresentou valor médio de 8,1. Segundo Anthonisen *et al.* (1976), concentrações de Amônia Livre entre 0,1 e 1,0 mg N-NH₃ Livre/L são responsáveis pela inibição dos microrganismos que realizam a nitratação. Esses mesmos autores encontraram condições inibitórias para os microrganismos nitrificantes na faixa de concentração de Amônia Livre entre 10 mg N-NH₃ Livre /L e 150 mg N-NH₃ Livre/L. Porém, nesse trabalho, não foi observado a inibição completa da nitratação na faixa de amônia livre indicada por Anthonisen *et al.* (1976), situação semelhante ocorreu no estudo de Liang e Liu (2007). Na Tabela 1 podem ser observados, de acordo com os ciclos, a porcentagem de lixiviado misturado ao esgoto sanitário, concentrações de N-amoniaco afluente, N-amoniaco efluente, nitrogênio convertido à nitrito e nitrato e concentrações de amônia livre no afluente.



Tabela 1: Ciclos do RBS, porcentagem de lixiviado misturado ao esgoto sanitário, concentrações de N-amoniaco afluente, N-amoniaco efluente, nitrogênio convertido à nitrito e nitrato e concentrações de amônia livre no afluente.

Ciclo	Lixiviado %	N-NH ₃ afluente mg N/L	N-NH ₃ efluente mg N/L	N convertido %	N-NH ₃ Livre afluente mg N/L
1º	5%	45	6	86	0,7
2º	5%	45	18	59	1
3º	10%	67	40	41	2
4º	10%	72	61	15	3
5º	15%	175	94	46	10
6º	15%	117	72	39	6
7º	20%	208	44	79	25
8º	25%	266	67	75	53
9º	35%	333	80	76	129
10º	40%	359	85	76	33
11º	45%	463	106	77	45
12º	50%	457	141	69	39
13º	60%	531	167	69	42
14º	45%	158	153	3	15
15º	50%	700	136	81	69
16º	50%	938	238	75	75
17º	60%	703	179	75	68
18º	70%	864	206	76	166
19º	80%	760	214	72	126
20º	90%	1027	198	81	87
21º	100%	1082	272	75	104
22º	100%	1247	386	69	124
23º	100%	1274	391	69	152

Concentrações de oxigênio dissolvido inferiores a 2 mg/L, média 1,3 mg/L, foram mantidas no licor misto do RBS durante o período de reação aeróbia. Segundo Spagni *et al.* (2007), baixas concentrações de OD na faixa entre 0,2 e 2,0 mg/L contribuem para o acúmulo de nitrito devido ao seu efeito inibitório no processo de nitratação. Por esse motivo, acredita-se que as concentrações de oxigênio dissolvido no licor misto também favoreceram o acúmulo de nitrito.

O efeito da oxidação do nitrogênio amoniacal no valor do pH e na concentração da alcalinidade total (Figura 3) indicaram que o processo de nitrificação ocorreu de forma satisfatória, o que foi confirmado pelas baixas concentrações de alcalinidade no efluente e também pela mudança do pH da faixa básica para faixa ácida.

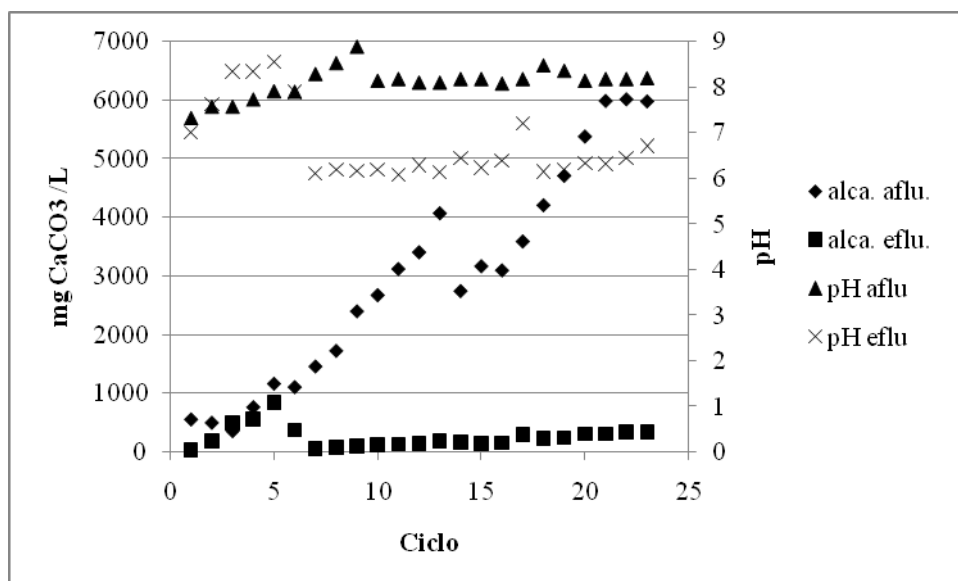


Figura 3: Concentrações de Alcalinidade Total (afluente e efluente) e pH (afluente e efluente) durante a aclimação.

O efeito do pH na concentração de amônia livre foi fundamental para o acúmulo de nitrito no RBS, pois mesmo com a diminuição do valor do pH durante os ciclos, causado pelo baixo efeito tampão, foi possível manter a amônia livre em concentrações inibitórias para o processo de nitratação.

Não foi realizado descarte de sólidos do reator durante o período de aclimação. Foi verificado que a concentração de sólidos diminuiu gradativamente ao longo do experimento, como pode ser observado na Figura 4.

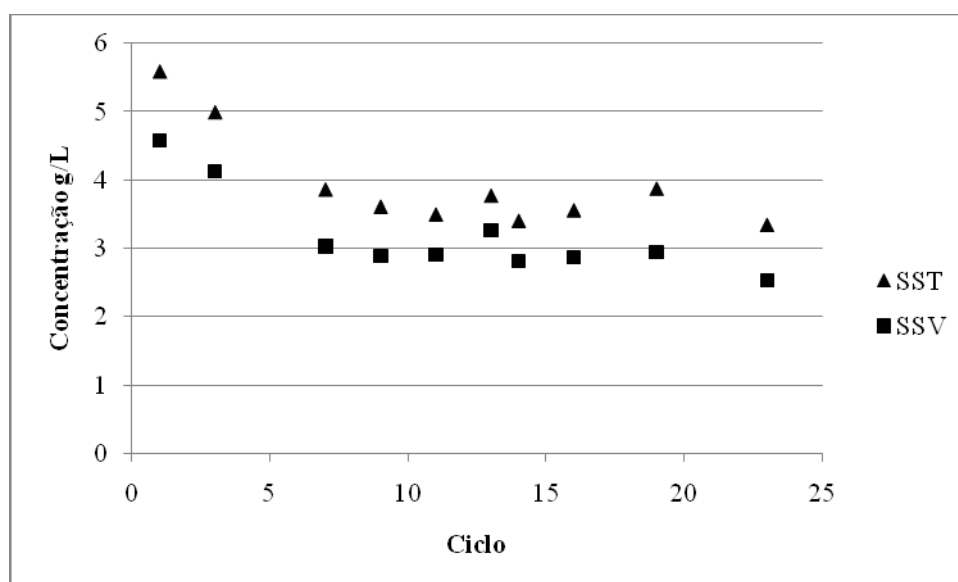
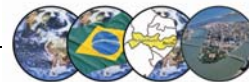


Figura 4: Concentrações de Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) no licor misto.

A diminuição da concentração de SST e SSV, aparentemente, não interferiu na oxidação do nitrogênio amoniacal. Como citado anteriormente a concentração de nitrogênio variou de 44,7 mg N-NH₃/L a 1274 mg N-NH₃/L, o que proporcionou a aplicação de cargas de nitrogênio afluente entre 10 mg N-NH₃/mg SSV.dia e 501 mg N-NH₃/mg SSV.dia.



A próxima etapa da pesquisa será a incorporação da etapa anóxica para a efetiva remoção do nitrogênio por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito.

CONCLUSÕES

O aumento gradativo de N-amoniacal aplicado até o valor máximo de 1274 mg N-NH₃ não interferiu no processo de nitrificação;

O afluente utilizado, em especial, devido ao chorume, por apresentar valor do pH na faixa de 7,32 até 8,89 e elevada concentração de nitrogênio amoniacal favoreceu o acúmulo de nitrito;

As concentrações relativamente baixas de oxigênio dissolvido no licor misto podem ter favorecido o ambiente para os microrganismos nitrificantes em relação aos nitratantes;

A diminuição gradual da concentração de biomassa, medida como SSV, aparentemente, não interferiu no processo de nitrificação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Ricardo Silveira Bernardes pelas valiosas contribuições ao longo do desenvolvimento do trabalho e ao PROSAB – Edital 5 - Tema Resíduos Sólidos, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S. e SRINATH, E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation*. Vol. 48, n. 5, pg. 835–852.
2. APHA – AWWA – WPCF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association 21ª Edition, Washington DC.
3. BLACKBURNE, 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.
4. FELIPE, E. C. Operação de reator em bateladas sequenciais visando a nitrificação de lixiviado de aterro novo: avaliação em escala de bancada. Brasília. 2008. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília 2008.
5. FUX, C.; VELTEN, S.; CAROZZI V.; SOLLEY, D. e 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.
6. GARINGUÉ, R.; LOPÉZ, H.; BALANGUER, M.D. e COLPRIM, J. (2007). Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium urban landfill leachate. *Water Research*. Vol. 41, n. 15, pp. 3317-3326.
7. KIM D, J.; LEE D, I. e 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.
8. LEMA, J.M.; MENDEZ, R. e BLAZQUEZ, R. (1988). Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water, Air, And Soil Pollution*. Vol. 40, n. 3-4, pp. 223-250.
9. 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.
10. POLLICE, A.; TANDOI, V. e 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.
11. RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C. e CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength waste. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Vol. 58, n. 5, pp. 406-411.
12. 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, pg. 757–765.