

# REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO E MATÉRIA ORGÂNICA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO EM REATOR DE LODO ATIVADO EM BATELADA SEQUENCIAL

## **Lara Lessa Feijó<sup>(1)</sup>**

Engenheira civil pela Universidade Federal da Bahia, mestranda em Engenharia hidráulica pela Escola Politécnica da USP.

## **Susher Carolina Yabroudi**

Professora da Universidad del Zulia (LUZ), Venezuela

## **Pedro Além Sobrinho**

Professor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

## **Ronan Cléber Contrera**

Professor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

## **Dione Mari Morita**

Professor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Professor Almeida Prado, nº 83, travessa 2, Prédio de Engenharia civil, laboratório de saneamento – Cidade universitária – São Paulo - SP - CEP: 05508-900 - Brasil - Tel: +55 (11)30915444 - Fax: +55 (11) 3091-5423 - e-mail: [lara.lessa@hotmail.com](mailto:lara.lessa@hotmail.com)

## **RESUMO**

Lixiviado oriundo do aterro sanitário São João, localizado na região metropolitana de São Paulo, foi tratado em um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais. Foi utilizado o método nitrificação/desnitrificação para a remoção biológica de nitrogênio e matéria orgânica. Depois de adaptar e estabilizar o sistema, realizou-se a operação de 9 (nove) ciclos, todos contendo etapa aeróbia, para a oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito, seguida de uma anóxica, para a redução de nitrito a nitrogênio gasoso. Por se tratar de lixiviado de aterro sanitário antigo, contendo assim grandes concentrações de matéria orgânica recalcitrante, foi preciso adicionar etanol como fonte externa de carbono no início da etapa anóxica para a sua utilização pelas bactérias desnitrificantes. Ao final do experimento alcançou-se uma remoção de 97 e 98% de N-NH<sub>3</sub> e NKT e 56±9% de COT. As taxas de nitrificação específica e volumétrica foram satisfatórias, evidenciando uma atividade estável de bactérias oxidantes de nitrogênio amoniacal, ficando entre 0,066 e 0,205 KgN-NO<sub>2</sub>-/KgSSV.d; e 0,125 e 0,243 KgN-NO<sub>2</sub>-/m<sup>3</sup>.d respectivamente. Porém, foram detectadas concentrações significativas de bactérias oxidantes de nitrito (2,82E+4 NMP/100mL), e conseqüentemente de nitrato (182±59 mgN/L).

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitrificação, desnitrificação, lixiviado de aterro.

## **INTRODUÇÃO**

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido gerado pela degradação da matéria orgânica e perda de umidade presentes nos resíduos sólidos, e pela percolação da água da chuva. São águas residuárias complexas, que podem conter grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável e biorrefratária - compostos húmicos; nitrogênio amoniacal; metais pesados; organo clorados, sais inorgânicos, ácidos graxos voláteis, dentre outros (LANGE e AMARAL, 2009; EL-FADE et al., 2002).

As concentrações dos compostos citados anteriormente, além de variarem com o índice pluviométrico do local em que o aterro está instalado, também variam de acordo com a composição dos resíduos sólidos aterrados, com a operação aplicada e com o tempo, o que

muitas vezes dificulta o projeto e o planejamento do tratamento deste tipo de água residuária (RENOU et al., 2007; IFEANYICHUKWU M. J., 2008).

Lixiviados de aterro sanitário podem ser tratados por processos físico-químicos e biológicos. Métodos físico-químicos são utilizados geralmente para polimento de efluentes de sistemas biológicos para remover substâncias recalcitrantes e toxicidade. Já os processos biológicos convencionais são os mais utilizados para remover a matéria orgânica de fácil degradação, porém são pouco eficientes na remoção de biorrefratários (KURNIAWAN, 2005). A nitrificação via curta apresenta uma série de vantagens para o tratamento de águas residuárias com baixa relação C/N, dentre elas, estão o menor consumo de carbono orgânico na fase aeróbia (25% menos) e também a sua menor demanda na fase anóxica (40% menos) (TURK e MARVINIC, 1989). Para o processo de nitrificação, o Reator em Batelada Sequencial (RBS) é especialmente interessante pelo fato de favorecer a formação de ambientes anóxicos e aeróbios no mesmo reator, sem inserir complexidade à sua operação.

## OBJETIVO

Este trabalho visa o estudo da nitrificação e desnitrificação de lixiviado de aterro sanitário antigo em um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais, com a adição de etanol como fonte externa de carbono.

## MATERIAL E MÉTODOS

O aterro sanitário São João localiza-se na zona leste da cidade de São Paulo e recebeu cerca de 27,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos domiciliares durante quinze anos, encerrando sua operação no início do ano de 2007. A Tabela 1 mostra as características do lixiviado utilizado.

**Tabela 1: Caracterização do lixiviado do aterro sanitário São João.**

Variáveis	Valor mínimo	Valor máximo	Número de amostras
pH	7,86	8,26	40
Temperatura (°C)	20	25	40
Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	6400	7200	40
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	2157	10891	40
COT (mg/L)	578	1126	40
Nitrogênio Amoniacal (mgN/L)	1406	1764	40

O reator RBS possuía um volume de 50 litros e foi construído em chapa de aço inoxidável, com espessura de 2 mm, sendo suas dimensões: 35 x 35 x 40 cm. Completavam o sistema: um agitador mecânico de 0,5 HP para manter a biomassa em suspensão; compressor de ar com potência igual a 20 Watts e vazão de 30 litros de ar/minuto a fim de aerar a mistura, e sistema de dispersão de ar na massa líquida do reator, constituído de pedras porosas similares às utilizadas em aquários domésticos para a produção de bolhas finas.

Depois de se verificar a completa adaptação e estabilidade operacional do reator, foram realizados 9 ciclos que possuíam fase de reação aeróbia seguida de fase anóxica. A rotina operacional compreendia em, primeiramente, alimentar o reator com lixiviado bruto em uma razão de troca de 10%, em seguida iniciava-se a etapa aeróbia com a concentração de oxigênio dissolvido de 2mg/L, que durava o tempo necessário para que a concentração de N-NH<sub>3</sub> não fosse mais detectável pelo método analítico empregado. Começava-se então, a fase anóxica, onde foi necessária a adição de uma solução de etanol 0,17 M como fonte externa de carbono a fim de tornar viável o processo de desnitrificação. A duração da fase

anóxica era determinada pela ausência de concentração de nitrito no reator. Contudo, muitas vezes o nitrito era totalmente reduzido, mas ainda restava etanol, que era degradado em uma aeração posterior. Na etapa aeróbia inicial, as concentrações de nitrogênio amoniacal e de carbono orgânico total (COT) foram medidas de 8 em 8 horas. Na etapa anóxica, o nitrito e o COT também foram medidos no mesmo intervalo de tempo. A Tabela 2 mostra os métodos analíticos utilizados na medição do COT, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e NKT, e a Figura 1 mostra a rotina operacional do sistema.

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados no monitoramento do sistema

Variáveis	Método analítico	Descrição
COT	5310 B, 5310 C	Alta temperatura de combustão, oxidação UV
N-NH <sub>3</sub>	4500 - N-NH <sub>3</sub>	Destilação e titulação
NKT	4500 - NKT	Digestão, Destilação e titulação
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4500 - N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Método colorimétrico com amostra filtrada em membrana 0,45µm
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4500 - N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cromatografia de íons

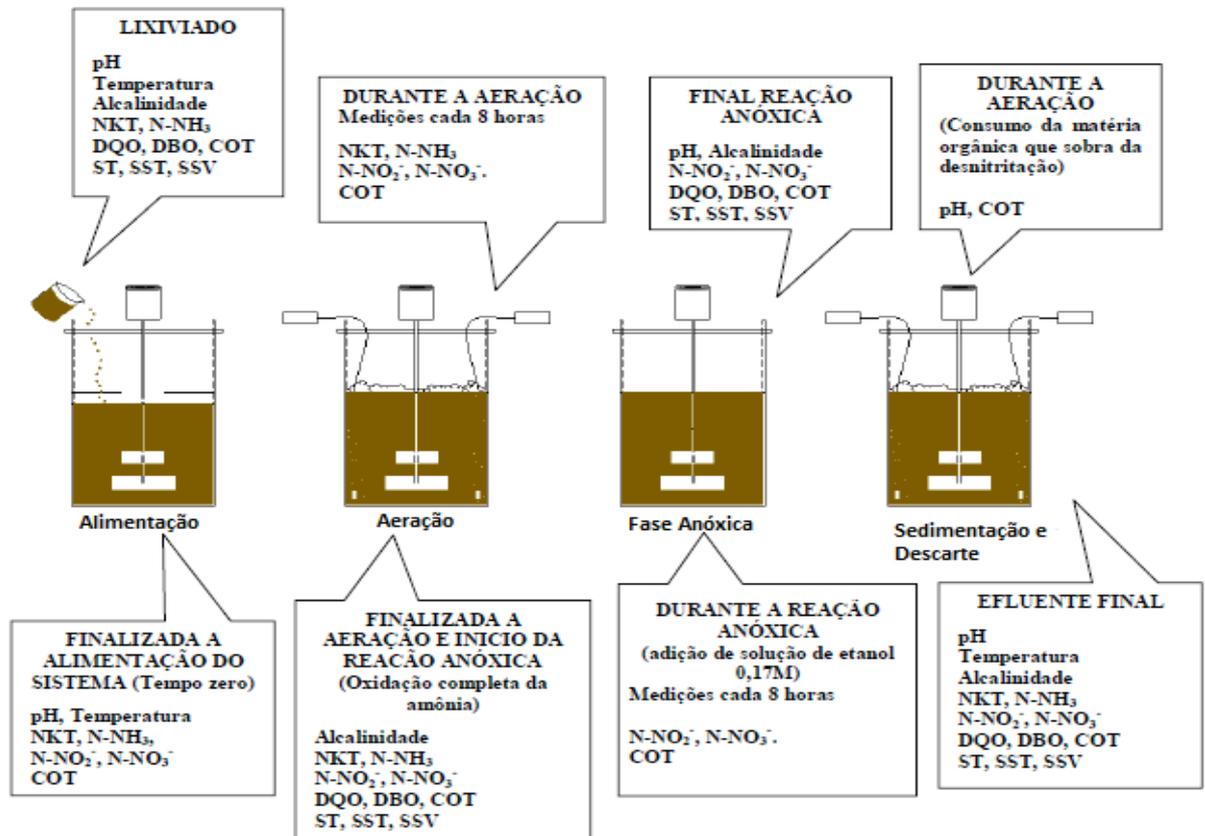


Figura 1: Rotina operacional do sistema

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A nitrificação realizada na fase aeróbia, com concentração de OD no reator de 2,0 mg/L e pH variando na faixa de 7,82-8,60, mostrou-se eficiente ao apresentar uma remoção de N-NH<sub>3</sub> e NKT de 97 e 98% para todos os ciclos avaliados.

Entretanto, a relação  $N-NO_2^- / (N-NO_2^- + N-NO_3^-)$  foi igual ou inferior a 70% durante toda a pesquisa, indicando a presença de nitrato, cuja concentração variou dentro da faixa de 82-267 mgN/L. Este resultado demonstra que outros fatores interferem na inibição da atividade das bactérias oxidantes do nitrito, uma vez que, verificou-se elevadas concentrações de amônia livre no início da aeração ( $7,33 \pm 4,15$  mg/L), mas, mesmo assim, a nitratação não foi completamente inibida. Foi considerada a relevância, no caso do presente experimento, da atuação conjunta de dois fatores: adaptação da biomassa nitrificante às elevadas concentrações de amônia livre, e a adoção da concentração de OD de 2,0 mg/L.

O primeiro fator já foi estudado e verificado por vários autores, como Turk; Mavinic (1989), que ao estudarem o acúmulo de nitrito em sistemas com altas concentrações de amônia, verificaram que este não se sustenta indefinidamente, devido à adaptação das NOB à grande concentração de N-NH<sub>3</sub>. Wong-Chong; Loehr (1978) relataram tolerância das oxidantes do nitrito a concentrações de até 50 mg/L NH<sub>3</sub>-N, enquanto que as não adaptadas foram inibidas a concentrações de 3,5 mg/L NH<sub>3</sub>-N. Quanto ao segundo fator, Ciudad et al (2005) verificaram que 1,0 mg/L de oxigênio dissolvido possibilita um maior acúmulo de nitrito, porém, a oxidação da amônia é afetada. Já com 1,4 mg/L de OD, o acúmulo é um pouco menor, contudo, a remoção de amônia se apresenta de forma mais satisfatória. Outros autores citam o intervalo de 1,0 a 1,5 mg/L de OD como o ideal para acúmulo de nitrito. (PENG; ZHU,2006; BAE et al., 2002; JIALONG; NING, 2003; ASLAN et al. 2008).

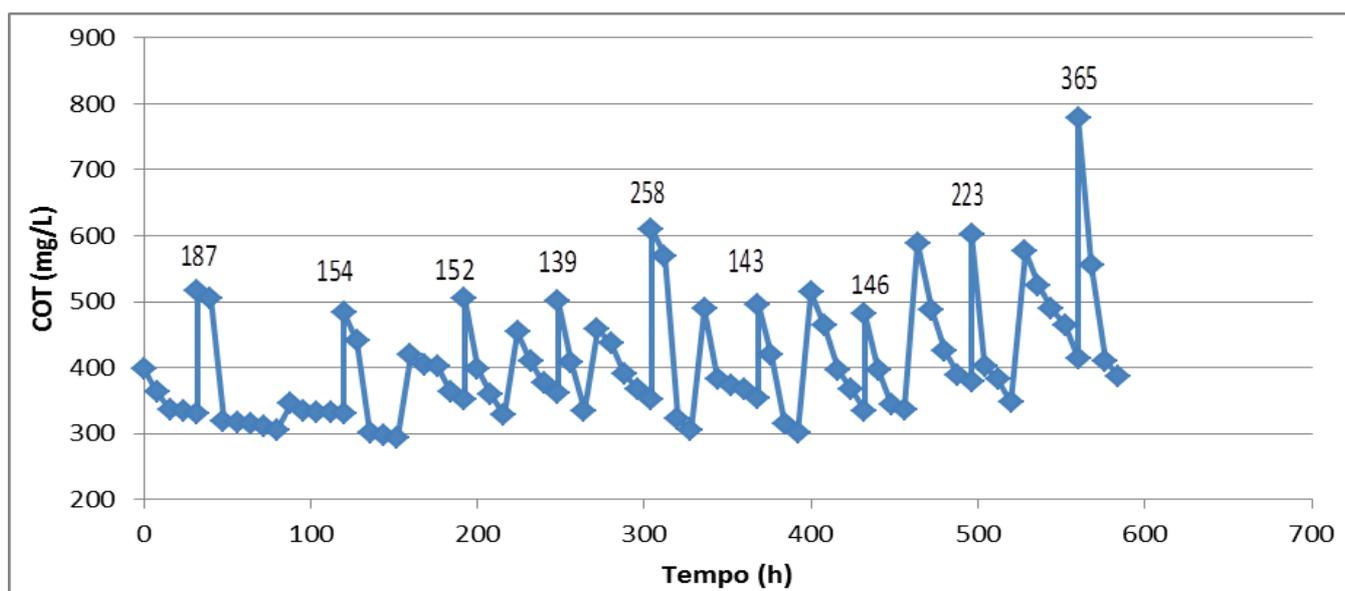
Porém, embora a detecção e quantificação de micro-organismos nitrificantes das amostras coletadas ao final de cada ciclo do reator tenham registrado a presença significativa de bactérias oxidantes de nitrito (média de  $2,82E+4$  NMP/100 mL), foi evidenciado o predomínio de bactérias oxidantes da amônia ( $\sim 10^6$  NMP/100 mL).

Ao final do experimento, foram verificadas taxas de nitrificação específica,  $0,123 \pm 0,041$  kgN-NH<sub>3</sub>/kgSSV.dia, e volumétrica,  $0,197 \pm 0,045$  kgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.dia que se mostraram adequadas ao sistema.

A remoção de COT manteve-se em  $56 \pm 9\%$ , permanecendo em todos os ciclos uma concentração residual de  $357 \pm 26$  mg/L, o que evidenciou a presença de uma matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado utilizado na pesquisa, que o sistemas de tratamento biológicos convencionais não são capazes de degradar.

Na etapa de desnitrificação, todo o nitrito foi removido em um tempo médio de 24 horas. O longo tempo de reação pode estar associado às elevadas concentrações de nitrito no início da reação anóxica, que variou de 94 a 540mg/L. Os valores das taxas de desnitrificação específica oscilaram na faixa de 0,066 a 0,205 KgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/KgSSV.d e os da taxa volumétrica ficaram entre 0,125 até 0,243 KgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>.d.

Por haver uma concentração significativa de carga orgânica recalcitrante, as bateladas não podem ser estudadas separadamente, uma vez que há um acúmulo de COT no reator de um ciclo para o outro. Por isso, a Figuras 2 traz o comportamento dos ciclos de forma contínua, levando em consideração a influência que a batelada anterior exerce na posterior. Também foi exposto no gráfico as concentrações de etanol, em mg/L, inseridas no início da etapa anóxica de cada batelada.



**Figura 2: Concentração de carga orgânica em função do tempo continuamente com os respectivos valores em mg/L de etanol adicionado no início de cada reação anóxica**

A partir da observação da Figura 2, pode-se inferir que há um acúmulo de carga orgânica recalcitrante ao longo do tempo. Isso se deve ao fato do experimento ter sido conduzido em bateladas sequenciais com troca volumétrica de 10%, o que não permitiu que a carga orgânica recalcitrante presente no afluente, isto é, no lixiviado, fosse descartado junto ao efluente. Com isso, mais uma vez é verificado que os compostos birrefratários, muito frequentes em lixiviado de aterro antigo, além de não serem removidos por processos biológicos convencionais, representam um problema relevante aos sistemas de tratamento. A Figura 3 traz os valores de N-NH<sub>3</sub> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> também de forma contínua, a fim de facilitar a visualização do experimento como um todo, levando em consideração os efeitos de eventuais acúmulos no sistema.

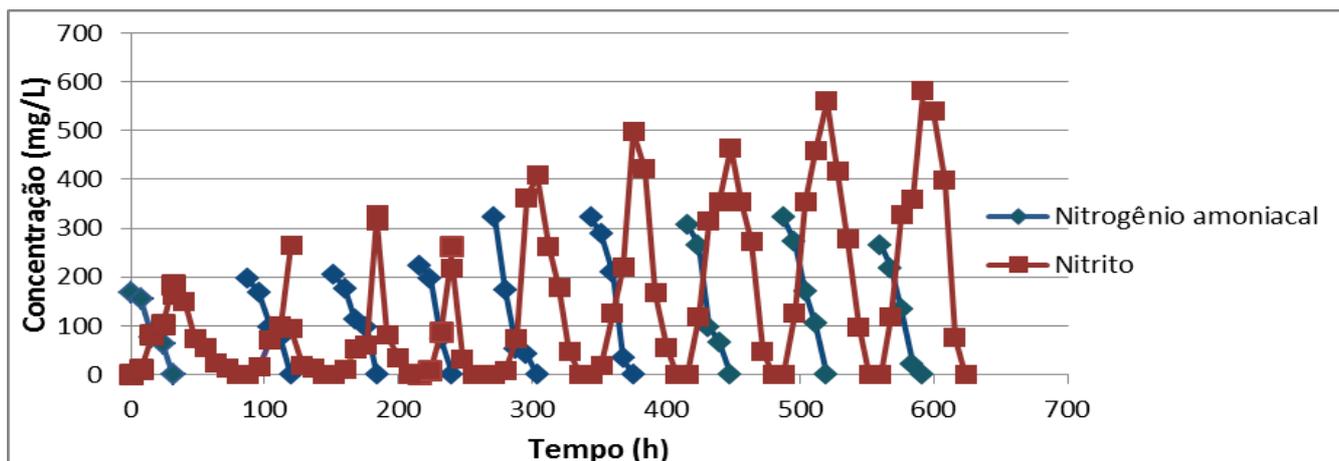


Figura 3: Concentração de  $N-NH_3$  e  $N-NO_2^-$  em função do tempo

A Figura 3 mostra que ocorreu a completa nitrificação, seguida, de também completa, desnitrificação. Porém, é possível observar que já a partir do segundo ciclo, a concentração de nitrito é maior que a concentração de nitrogênio amoniacal inserido no início da batelada, e essa diferença apresenta uma tendência de aumento em função do tempo. Uma possível explicação é a combinação do nitrogênio com a matéria orgânica recalcitrante presente no sistema (principalmente compostos fenólicos), que como já foi visto, se acumula com o tempo. Tal combinação dá origem a compostos nitrogenados que são reduzidos a nitrito na fase anóxica, que então se apresentam na fase anóxica do próximo ciclo, se adicionando ao nitrito proveniente da nitrificação do nitrogênio amoniacal afluente à batelada. Queiroz (2009), ao tratar despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação, verificou ao final de 12 horas de reação anóxica em um reator de lodo ativado de bateladas sequenciais, uma concentração de 4,0 mg/L de 2-NF e 4,2 mg/L de 4-NF, e associou tais quantidades de nitrofenóis à concentração de nitrito e fenol no sistema.

### Conclusões

A nitrificação/desnitrificação se apresentou como uma boa alternativa para a remoção biológica de nitrogênio em lixiviado de aterro, com eficiências de remoção de até 98% de  $N-NH_3$  com a adição de uma fonte externa de carbono.

Ocorreu o acúmulo de nitrito, porém, foi detectada a presença de bactérias oxidantes do nitrito, e conseqüentemente, de nitrato. Tal fato pode ter ocorrido tanto pela adaptação das BON às altas concentrações de amônia livre, quanto pela concentração de OD no tanque não ter sido baixa o suficiente.

Foi verificado no experimento o acúmulo de matéria orgânica recalcitrante no reator em função do tempo e uma diferença entre a concentração de nitrogênio amoniacal inserido no sistema e a concentração de nitrito no início da fase anóxica. Tal diferença também apresentou uma tendência de aumento em função do tempo.

### Recomendações

Seria interessante estudar concentrações de OD ideais para o acúmulo de nitrito sem presença de nitrato e verificar a intensidade e influência da formação de nitrocompostos em sistemas com altas concentrações de matéria orgânica recalcitrante na concentração de nitrito do sistema.

### Referências bibliográficas

1. ASLAN, S., MILLER, L., DAHAB, M. Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 659-664, 2009.

2. BAE, W. F., BAEK S., CHUNG J., LEE Y. Optimal operation factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, v. 12, p. 359-366, 2002.
3. CIUDAD G., RUBILAR O., MUÑOZ P., RUIZ G. CHAMY R., VERGARA C., JEISON D.; Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, v.40, p. 1715-1719, 2005.
4. EL-FADEL, M., BOU-ZEID, E., CHAHINE W., ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, v. 22, p. 269-282, 2002.
5. IFEANYICHUKWU M, J.; New leachate treatment methods. Dissertação (mestrado) – Lund University, Suécia, 2008.
6. JIANLONG, W., NING, Y. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process biochemistry*, v. 39, p. 1223-1229. 2003
7. KURNIAWAN, T. A., LO, W., CHAN, G. Y. S., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129, p. 80-100, 2006
8. LANGE, L. C., AMARAL, M. C. S., Geração e características do lixiviado. PROSAB – Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras, cap. 2, 2009.
9. PENG, Y., ZHU, G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 73, p. 15-26, 2006.
10. QUEIROZ, L. M. Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais. Tese (doutorado). 203 pgs. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
11. RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G., POULAIN, S., DIRASSOUYAN. F.,; MOULIN, P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, p. 468-493, 2008.
12. WONG-CHONG, G. M., LOEHR, R. C. Kinetics of microbial nitrification: nitrite-nitrogen oxidation. *Water Research*, v.12, p. 605-609. 1978