

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR MEIO DO
PROCESSO NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VIA
NITRITO EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

BRUNO DE OLIVEIRA FREITAS

ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL
E RECURSOS HÍDRICOS**

**PUBLICAÇÃO: PTARH.DM 126/2009
BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO – 2009**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR MEIO DO
PROCESSO NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VIA
NITRITO EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS.**

BRUNO DE OLIVEIRA FREITAS

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS.**

APROVADO POR:

Prof^a. Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dr. (ENC-UnB)
(Orientadora)

Prof. Marco Antonio Almeida de Souza, PhD. (ENC-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Marcelo Zaiat, Dsc. (EESC-USP)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 15 DE DEZEMBRO DE 2009.

FICHA CATALOGRÁFICA

FREITAS, BRUNO DE OLIVEIRA

Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas seqüenciais¹). [Distrito Federal] 2009.

xv, 80p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2009).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1.Lixiviado

2.Nitrogênio

3.Nitrito

4.Remoção

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FREITAS, B. O. (2009). Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas seqüenciais. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-126/2009, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 80p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bruno de Oliveira Freitas.

TÍTULO: Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas seqüenciais.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Bruno de Oliveira Freitas.

L3 Norte, Colina UnB, Bloco K, Apto 304, Asa Norte.

Brasília, Brasil.

Endereço eletrônico: engbrunoliveira@gmail.com

*Dedico este trabalho a meus pais
José Rosildo e Angela Maria
e a todos as pessoas que
acreditam no meu sucesso.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

A CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro e concessão da bolsa de estudo.

A Prof^a. Ariuska Karla pela orientação deste trabalho.

A minha família pelo apoio e confiança desde a decisão de continuar os estudos longe de todos.

Aos amigos mais antigos por sempre acreditarem na minha capacidade e pelos conselhos construtivos.

Ao PROSAB-Edital 5-CNPq/FINEP – Tema Resíduos Sólidos, pelo auxílio financeiro para aquisição de equipamentos.

A Eneida Campos Felipe por ter ajudado na montagem do sistema experimental.

Ao Serviço de Limpeza Urbana do Distrito Federal (SLU), especialmente ao Edmundo Gadelha e Divino por autorizarem o acesso livre ao aterro Jockey Club para coleta do lixiviado.

A Rede Sarah de Hospitais de Brasília por intermédio dos Engenheiros Mauro Felizzato e Wagner Aparecido, por ter cedido o lodo biológico da ETE-CAGIF para inoculação e partida do RBS.

Aos professores do PTARH pelas aulas ministradas que tanto contribuíram ao meu conhecimento na área da Eng^a Sanitária. Em especial, a Prof^a. Cristina Célia Silveira Brandão e ao Prof^o. Marco Antonio Almeida de Souza.

Ao Prof^o. José Goes pela oportunidade de trabalhar no Núcleo Regional Centro-Oeste de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental (NuReCO) e concessão da bolsa de pesquisa tão importante na fase final do mestrado.

Ao apoio recebido do pessoal do laboratório de análise de água da UnB e pelos vários momentos de alegria: Antônio (Boy), Junior, Roseli, Marcilene e Yovanka.

Aos novos amigos do Brasil e do mundo por terem tornado a estadia em Brasília tão alegre e pelo apoio nos momentos de tristeza: Diego (Colômbia), Edcélio (AC), Paulo (GO), Augusto (Colômbia), Sebastian (Chile), Juan (Colômbia), Juliana (Colômbia), Rodrigo (Uruguai) e Wladimir (Colômbia).

Aos novos amigos que fiz no PTARH, pelos vários momentos de alegria: Bruno Távora, Ronaldo, Bruno Goulart, Melissa Riani, Marceley, Dayani, Davi Marwell, Lícia Maria, Débora, Gustavo Lopes, Bernardo, Eduardo, Alessandra, Orlandina e Leonor.

A Kátia Poluceno, por ter sido uma pessoa tão especial.

A todos os alunos do programa de pós-graduação, pelos momentos legais em Brasília.

Ao tio Valmiro e a tia Inês pelo apoio nos primeiros meses em Brasília.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR MEIO DO PROCESSO NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO VIA NITRITO EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS.

Autor: Bruno de Oliveira Freitas

Orientadora: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Dezembro, 2009

O lixiviado é um efluente com grande potencial para causar problemas ambientais em corpos receptores, devido às altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Atualmente, vários processos de tratamento têm sido estudados para promover a remoção do nitrogênio por meio de variações do processo convencional. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator em bateladas seqüenciais (RBS) na remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, 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 pH e da temperatura. O estudo foi desenvolvido em um RBS, com volume útil de 15L, sendo dividido em três fases: Fase 1 – adaptação da biomassa ao lixiviado, realizada por meio do aumento gradual do volume de lixiviado afluyente ao RBS, Fase 2– operação do reator com tempo total de ciclo de 48 horas e Fase 3 - operação do reator com tempo total de ciclo de 72 horas. Todas as fases foram desenvolvidas sem controle do pH, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido. Na Fase 2 avaliou-se a remoção do nitrogênio no reator funcionando da seguinte forma: 24h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação e 0,5h para descarte e alimentação. Na Fase 3, avaliou-se a influência do tempo de reação aeróbia na remoção do nitrogênio. O tempo de ciclo total foi de 72 horas, sendo 48h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação e 0,5h para descarte e alimentação. De acordo com os resultados obtidos, a adaptação da biomassa ao lixiviado ocorreu em 28 dias de funcionamento do RBS. O acúmulo de nitrito foi verificado a partir do 6º dia de monitoramento (86 mg N-NO₂⁻/L), o que viabilizou a remoção do nitrogênio por meio da via alternativa. A conversão de nitrogênio amoniacal foi em média 99,96 % e 99,99 % na Fase 2 e 3, respectivamente. Não foi verificada diferença na conversão do nitrogênio, devido o tempo de aeração. A remoção de nitrogênio na Fase 2 variou entre 22 e 93 %, com média de 75 ± 16 % e na Fase 3 a remoção variou de 53 a 92 % e média de 82 ± 12 %. Devido as características do lixiviado, especialmente o valor do pH elevado (média 8,3) e nitrogênio amoniacal em concentrações elevadas (média 1224 mg N-NH₃/L), e as condições operacionais do RBS 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 %.

PALAVRAS CHAVE: Lixiviado de resíduos sólidos urbanos, Remoção biológica de nitrogênio, Acúmulo de nitrito, Reator em bateladas seqüenciais.

ABSTRACT

NITROGEN REMOVAL FROM SOLID WASTE LEACHATE BY NITRIFICATION/DENITRIFICATION VIA NITRITE IN A SEQUENCING BATCH REACTOR.

Author: Bruno de Oliveira Freitas

Advisor: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Post-Graduate Program in Environmental Technology e Water Resource

Brasília, December, 2009

The leachate is an effluent with high potential to cause environmental problems in receiving body due to the high concentrations of ammoniacal nitrogen. Currently, several treatment processes have been studied to promote nitrogen removal by the hand of conventional process variations. Therefore, the present study was developed to evaluate the performance of a sequencing batch reactor (SBR) in order to promote nitrogen removal from sanitary landfill leachate, by nitrification/denitrification via nitrite process, using ethanol as source of organic matter, without the control of dissolved oxygen concentration, pH and temperature. The study was carried out in a SBR (volume of 15L). The work was divided into three phases: Phase 1 – Biomass adaptation to leachate, accomplished through the gradual increasing in the volume of leachate inlet into SBR, Phase 2 - Operation of the reactor (total cycle time of 48h) and Phase 3 - Operation of the reactor (total cycle time of 72h). All phases were developed without control of pH, temperature and concentration of dissolved oxygen. In Phase 2 the nitrogen removal was evaluated in the reactor running as follows: 24h for aerobic reaction, 22.5h for anoxic reaction, 1h for settling and 0.5h for disposal/refill. In Phase 3, the influence of aerobic reaction time in the nitrogen removal was evaluated. The total cycle time was 72h, carried out as follows: 48h for aerobic reaction, 22.5h for anoxic reaction, 1h for settling and 0.5h for disposal/refill. In according to the results, the biomass adaptation to leachate occurred within 28 days of the SBR operation. The nitrite accumulation was observed after the 6th day of monitoring (86 mg NO₂-N/L), which enabled the nitrogen removal via nitrite pathway. The mean conversion of ammoniacal nitrogen was 99.96% and 99.99% in Phase 2 and 3, respectively. There was not difference in the conversion of nitrogen due to aeration time. The nitrogen removal in Phase 2 ranged from 22 to 93%, mean $75 \pm 16\%$ and in Phase 3 ranged from 53 to 92%, mean of $82 \pm 12\%$. Because of the leachate characteristics, especially the high pH values (average of 8.3), high concentrations of ammoniacal nitrogen (average of 1224 mg NH₃-N/L) and SBR operating conditions, the SBR was able to promote nitrite accumulation and perform the nitrogen removal by nitrification/denitrification via nitrite pathway, saving 39.7% of the external source of organic matter.

KEY WORDS: Leachate from urban solid waste, Biological nitrogen removal, Nitrite accumulation and Sequencing batch reactor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1- OBJETIVO GERAL	3
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1- LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	4
3.1.1- Geração e características do lixiviado.....	4
3.1.2- Tratamento de lixiviado de aterro sanitário.....	9
3.2- REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS	11
3.2.1- Remoção do nitrogênio por processo biológico convencional.....	11
3.2.2- Nitrificação/Desnitrificação via nitrito.....	15
3.2.2.1 Balanço do oxigênio dissolvido e quantificação da matéria orgânica necessária para desnitrificação via nitrito/nitrato.....	17
3.2.3- Métodos e estratégias para acúmulo e manutenção do nitrito.....	20
3.2.3.1 Temperatura do licor misto.....	20
3.2.3.2 Tempo de retenção celular	21
3.2.3.3 Valor do pH (influência na Amônia Livre e ácido nitroso livre).....	21
3.2.3.4 Concentração de oxigênio dissolvido	23
3.2.3.5 Adaptação às condições inibitórias.....	24
3.2.3.6 Ocorrência do acúmulo de nitrito sem controle da temperatura, oxigênio dissolvido e pH	25
3.3- REATORES EM BATELADAS SEQUÊNCIAIS.....	26
3.3.1- Aplicação de reatores operando em bateladas sequenciais para remoção de nitrogênio via nitrito.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1- DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA PESQUISA.....	32
4.2- DESCRIÇÃO DO REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS UTILIZADO.....	34
4.3- LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO	35
4.4- INÓCULO	37

4.5- DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO.....	37
4.5.1- Fase 1 – Adaptação da biomassa ao lixiviado bruto	37
4.5.2- Fase 2 e 3: Operação do RBS	39
4.5.2.1 Fase 2: funcionamento do reator com tempo total de ciclo de 48 h	
39	
4.5.2.2 Fase 3: funcionamento do reator com tempo total de ciclo de 72h	
41	
4.5.2.3 Levantamento dos perfis temporais de concentrações das formas	
de nitrogênio, pH, OD e temperatura.....	41
4.5.2.4 Cálculo da demanda de fonte externa de matéria orgânica para	
fase desnitrificante.	42
4.6- DESEMPENHO DO REATOR NA CONVERSÃO DO NITROGÊNIO	
AMONICAL E REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.....	44
4.7- MONITORAMENTO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1- LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO	47
5.2- DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO.....	48
5.2.1- Fase 1 – Partida do reator	48
5.2.2- Fase 2: Desempenho do reator com tempo de ciclo total de 48h	51
5.2.2.1 Perfil temporal 39º dia	58
5.2.2.2 Perfil temporal 198º dia	60
5.2.3- Fase 3: Desempenho do reator com tempo de ciclo total de 72h	62
5.2.3.1 Perfis temporais 243º e 273º dia	65
5.2.3.2 Avaliação da economia de fonte externa de matéria orgânica....	68
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
APÊNDICES.....	80
APÊNDICE A – Cálculo da quantidade necessária de fonte externa de	
carbono.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificações dos lixiviados relacionadas à idade do aterro (Chian e DeWalle (1976) <i>apud</i> Renou <i>et al.</i> 2008).....	6
Tabela 3.2 – Algumas características físicas e químicas dos lixiviados de aterros sanitários.....	8
Tabela 3.3 – Valores de velocidades de desnitrificação via nitrito e via nitrato encontrados em experimento de desnitrificação biológica.....	14
Tabela 3.4 - Variáveis controladas para favorecer o acúmulo de nitrito.....	26
Tabela 3.5 – Vantagens e desvantagens do Reator Operando em Bateladas	27
Tabela 3.6 - Variáveis nos estudos de remoção de nitrogênio por meio da via nitrito ..	30
Tabela 3.7 - Variáveis nos estudos de remoção de nitrogênio por meio da via nitrito- Continuação.....	31
Tabela 4.1– Características operacionais do RBS.....	34
Tabela 4.2– Ciclos de operação e porcentagem de lixiviado diluído em esgoto.....	38
Tabela 4.3– Variáveis para monitoramento e avaliação do desempenho do RBS.	45
Tabela 4.4– Variáveis para monitoramento e avaliação do desempenho do RBS - Continuação.....	46
Tabela 5.1- Estatística descritiva das características do lixiviado bruto utilizado no experimento.	48
Tabela 5.2 - 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.	50
Tabela 5.3- Dados da estatística descritiva das concentrações afluente e efluente de N-amoniaco durante o período de monitoramento do RBS com ciclo de 48h.	53
Tabela 5.4- Dados da estatística descritiva das concentrações afluente e efluente de N-amoniaco durante o período de monitoramento do RBS com ciclo de 72h.	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diferentes formas do nitrogênio no meio ambiente (Madigan <i>et al.</i> , 2004).	12
Figura 3.2 – Diferentes estados de oxi-redução do nitrogênio no processo de nitrificação e desnitrificação.....	18
Figura 3.3 – Relação da concentração de amônia livre e ácido nitroso livre e condições de inibição dos microrganismos nitrificantes da amônia e do íon amônio em função do valor do pH (Anthonisen <i>et al.</i> , 1976).....	22
Figura 3.4 – Ciclo operacional do RBS (EPA, 1999).....	28
Figura 4.1 – Resumo das fases experimentais.....	33
Figura 4.2 - (a) esquema do aparato experimental, (b) reator em bateladas seqüenciais, sistema de agitação eletromecânico, compressores de ar, câmara para alimentação.	35
Figura 4.3 – Vista aérea do aterro Jockey Club, da lagoa de acumulação de lixiviado e de procedimentos de coleta.....	36
Figura 4.4 – Ciclo operacional do RBS, etapa um: ciclo de 48h.....	39
Figura 4.5 – Ciclo operacional do RBS, etapa um: ciclo de 72h.....	41
Figura 5.1 - Formas de nitrogênio durante o período de partida do sistema.	49
Figura 5.2 - Concentrações de Alcalinidade Total (afluente e efluente) e valor do pH (afluente e efluente) durante a partida.	51
Figura 5.3 - Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente e efluente) e conversão de nitrogênio amoniacal no período de monitoramento com tempo de ciclo total de 48h..	52
Figura 5.4 – Disponibilidade de alcalinidade/nitrogênio no lixiviado bruto no período de monitoramento com tempo ciclo total de 48h.	53
Figura 5.5 - Concentrações de N-nitrito (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.....	54
Figura 5.6 - Concentrações de N-nitrato (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.....	54
Figura 5.7 - Concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h e porcentagem de remoção de nitrogênio.	56
Figura 5.8 - Comportamento do valor do pH: pH afluente, pH efluente da fase aeróbia e pH efluente do ciclo do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.	57

Figura 5.9 - Aplicação de massa de nitrogênio por massa de microrganismos medidos como SSVLM durante o período de monitoramento com ciclo de 48h.	58
Figura 5.10 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 39º dia.	59
Figura 5.11 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 198º dia.	61
Figura 5.12 - Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h e conversão de nitrogênio.	62
Figura 5.13 - Concentrações de N-nitrito (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h.....	63
Figura 5.14 - Concentrações de N-nitrato (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h.....	64
Figura 5.15 - Concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h e porcentagem de remoção de nitrogênio.	64
Figura 5.16 - Concentrações de nitrogênio (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h e conversão de nitrogênio.	65
Figura 5.17 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 243º dia.	66
Figura 5.18 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 273º dia.	67
Figura 5.19 - Economia da fonte externa de matéria orgânica e concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) durante todo o período experimental.	69

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
Anammox	Anaerobic ammonia oxidation
C/N	Relação carbono nitrogênio
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IDEA	<i>Intermittently Decanted Extended Aeration</i>
IVL	Índice volumétrico de lodo
K	Taxa de crescimento Taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam
K_a	amônia Taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam
K_n	nitrito
K_{OD}	Constante cinética de afinidade pelo OD
MOA	Microrganismos que oxidam amônia
MON	Microrganismos que oxidam nitrito
$N-NH_4^+$	Nitrogênio na forma de íon amônio
$N-NH_3$	Nitrogênio na forma de amônia
$N-NO_2^-$	Nitrogênio na forma de nitrito
$N-NO_3^-$	Nitrogênio na forma de nitrato
N-org	Nitrogênio orgânico
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio dissolvido
PO_4^{-3}	Ortofosfato
P-total	Fósforo total
RBS	Reator em Bateladas Seqüenciais
RBSs	Reatores em Bateladas Seqüenciais
Sharon	Single Reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite

SS	Sólidos Suspensos
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TDH	Tempo de detenção hidráulica
Y	Coefficiente de produção celular
Forsu	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos
SSVLM	Sólidos suspensos voláteis no licor misto

1. INTRODUÇÃO

Os aterros de resíduos sólidos urbanos representam a forma de destinação final mais empregada no mundo para os resíduos sólidos urbanos, principalmente devido aos baixos custos de operação e manutenção (Lema *et al.*, 1988). Os aterros de resíduos sólidos urbanos têm alguns problemas associados ao seu funcionamento, um deles é a produção do lixiviado. O lixiviado é o líquido resultante dos processos físico-químicos e da degradação biológica da fração orgânica dos resíduos sólidos, somado à água de chuva que percola através das células do aterro, umidade dos resíduos e intrusão de água subterrânea (El-Fadel *et al.*, 2002). Segundo Oman e Junestedt (2007), o lixiviado contém uma variedade grande de compostos, dos quais muitos podem causar problemas à saúde pública e ao meio ambiente, se forem lançados sem tratamento na natureza.

O lixiviado pode causar poluição ambiental, com danos ao solo e depreciação da qualidade da água superficial e subterrânea (Tatsi e Zouboulis, 2002). Porém, a grande preocupação com lixiviado é o seu lançamento nos corpos receptores, sem que seja submetido previamente ao tratamento adequado, resultando na liberação dos seus poluentes com possíveis efeitos tóxicos a vida aquática ou desencadeadores de desequilíbrio do ecossistema aquático, como é o caso do nitrogênio amoniacal (Akerman, 2005; Oman e Junestedt, 2007).

Para dar condições de lançamento do lixiviado nos corpos receptores, é necessário o tratamento adequado, que pode ser tanto físico-químico quanto biológico (Renou *et al.*, 2008), ou combinações de ambos. Dando enfoque à remoção do nitrogênio presente em águas residuária, por processo biológico, sabe-se que é necessário proceder a oxidação da amônia e a posterior redução das formas oxidadas do nitrogênio a N₂ gasoso, o que tem custo elevado quando se trata de água residuária com concentrações elevadas de nitrogênio como o lixiviado.

Nesse sentido, as tentativas de aplicação de tecnologias estabelecidas para remoção do nitrogênio de esgoto sanitário, no tratamento de lixiviado, apontam para essa possibilidade, devido aos resultados bem sucedidos (Welander *et al.*, 1998; Laitinen *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007). Porém, atualmente, além do aprimoramento de processos

estabelecidos, ocorre o aumento da investigação de novas tecnologias baseadas nos processos biológicos para tratamento de lixiviado, principalmente para melhorar o desempenho do processo e proporcionar economia na operação, como por exemplo, a nitrificação e desnitrificação por meio da via nitrito (Verstraete e Philips, 1998; Fux *et al.*, 2006).

O processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito é uma alternativa interessante para remover o nitrogênio do lixiviado. Nesse processo, a amônia é oxidada até nitrito em ambiente aeróbio. Posteriormente o nitrito acumulado é usado por microrganismos desnitrificantes para oxidar a matéria orgânica presente no lixiviado ou oxidar a fonte externa de carbono orgânico. Com esse processo, a demanda de oxigênio dissolvido para oxidação do nitrogênio amoniacal é reduzida em até 25 % na nitrificação e também pode ser alcançada até 40 % de economia de fonte externa de carbono durante a fase desnitrificante (Khin e Annachhatre, 2004).

O desenvolvimento da nitrificação com ocorrência do acúmulo de nitrito no meio líquido é primordial à remoção do nitrogênio por meio da via nitrito. Segundo Peng e Zhu (2006), os métodos utilizados para acumular nitrito são baseados na regulação apropriada da temperatura, pH, oxigênio dissolvido, tempo de retenção celular e concentração inicial de nitrogênio. Em trabalhos visando o acúmulo ou remoção do nitrogênio já foram observados o acúmulo de nitrito sem o controle de alguns parâmetros, como exemplo, valor do pH (Blackburne *et al.*, 2008), concentrações de oxigênio dissolvido (Kim *et al.*, 2006) e temperatura (Zhang *et al.*, 2007). Verifica-se que há uma lacuna de conhecimento do processo, pois, a literatura diverge a respeito das condições necessária para acumular o nitrito no meio líquido.

Devido ao que foi exposto, verifica-se a necessidade de estudar a remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos, por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito. Para isso, um Reator em Bateladas Sequenciais (RBS) foi avaliado no desempenho do processo de remoção de nitrogênio via nitrito, sem o controle da temperatura, concentração do oxigênio dissolvido e pH.

2. OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de um reator operando em bateladas seqüenciais, em escala de bancada, na remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, com aplicação do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- 1 Avaliar o desempenho do reator em bateladas seqüenciais na conversão do nitrogênio amoniacal na fase aeróbia, sob condições de tempo de reação de 24h e 48h.
- 2 Avaliar a remoção do nitrogênio presente no lixiviado por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito, sem o controle da temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido.
- 3 Avaliar a economia de fonte externa de matéria orgânica necessária ao processo de desnitrificação via nitrito em comparação com a via convencional.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica na qual são abordados a geração e a composição do lixiviado, a origem da amônia presente no lixiviado e a tratabilidade do lixiviado por processos biológicos.

No item (3.2) são apresentadas informações a respeito do processo de tratamento convencional para remoção do nitrogênio e a remoção do nitrogênio por nitrificação/desnitrificação via nitrito. Também é abordado o balanço de oxigênio dissolvido e a quantidade de matéria orgânica necessária para o processo. Além disso, são comentados alguns dos novos processos baseados na remoção biológica do nitrogênio via nitrito.

Dando prosseguimento, o item (3.3) é destinado à informação a respeito da aplicação dos reatores em Bateladas Sequenciais (RBS) no tratamento de águas residuárias.

3.1- LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

3.1.1- Geração e características do lixiviado

Estudos comparativos realizados em diferentes países, entre os vários métodos de disposição dos resíduos sólidos urbanos, têm mostrado que o aterro sanitário é a opção mais econômica (Lema *et al.*,1988). Por esse motivo, El-Fadel *et al.* (2002) comentam que o aterro sanitário é a opção mais atrativa para disposição dos resíduos sólidos urbanos. O que torna o aterro sanitário a alternativa mais difundida em países em desenvolvimento como o Brasil.

Após o aterramento do resíduo, ocorre um período curto de degradação aeróbia. Esse processo é limitado pela quantidade de oxigênio. Depois desse período, tem início a degradação em ambiente anaeróbio, com maior duração. Comumente, a degradação anaeróbia dos resíduos sólidos que ocorre no aterro sanitário é dividida em três fases distintas. Na primeira fase da degradação ocorre a hidrólise dos lipídios e polímeros orgânicos em moléculas menores, como ácidos graxos, entre outros. Na segunda fase há

a quebra dos produtos gerados na primeira fase em ácidos orgânicos mais simples e hidrogênio. Na terceira fase, conhecida como metanogênese, ocorre a conversão dos ácidos orgânicos simples e hidrogênio para os produtos finais dióxido de carbono e metano (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

O lixiviado de aterro sanitário é o líquido resultante da percolação da água de chuva, da entrada da água subterrânea na célula do aterro e da quantidade de água inerente ao próprio resíduo. Além disso, também há contribuição à geração do lixiviado devido aos processos bioquímicos que ocorrem na célula do aterro (Lema *et al.*, 1988; Tchobanoglous *et al.*, 1993 e Renou *et al.*, 2008).

Tatsi e Zouboulis (2002) e El-Fadel *et al.* (2002) relatam que a geração de lixiviado permanece como consequência inevitável da disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. Lema *et al.* (1988) reconhecem que o lixiviado é um dos problemas associados à operação dos aterros sanitários. Para Baccini *et al.* (1987) *apud* Tatsi e Zouboulis (2002), o lixiviado pode causar problemas consideráveis de poluição dos solos circunvizinhos ao local de disposição dos resíduos sólidos e das águas subterrânea e superficial.

O lixiviado é formado quando a quantidade de umidade dos resíduos excede a capacidade de campo do resíduo, que é definida como a umidade máxima que é retida no meio poroso sem desencadear a percolação. A retenção da umidade é atribuída, principalmente, a ação das forças de tensão superficial e de capilaridade. Nesse sentido, a percolação ocorre quando a magnitude da força gravitacional excede as forças responsáveis pela retenção da umidade (El-Fadel *et al.*, 2002).

Quando a água percola através dos resíduos, que está submetido ao processo de decomposição biológica, os constituintes químicos e biológicos são lixiviados para fase líquida (Tchobanoglous *et al.*, 1993). O lixiviado também pode conter líquidos imiscíveis e pequenas partículas na forma de materiais em suspensão (Tchobanoglous *et al.*, 1993; Akerman, 2005).

A composição físico-química e a quantidade do lixiviado produzido variam consideravelmente em função da idade do aterro, da sazonalidade e da própria

composição dos resíduos depositados no aterro (Tchobanoglous *et al.*, 1993 e Neczaj *et al.*, 2005). Os fatores que governam a composição e a vazão do lixiviado são o tamanho das partículas, o grau de compactação a composição do resíduo sólido, a característica hidrológica local, o clima e a idade do aterro (Lema *et al.*, 1988).

Os lixiviados podem conter um número grande de compostos, sendo que alguns desses compostos são potencialmente perigosos para a saúde e para o ambiente. Em investigação realizada em 12 aterros sanitários públicos e privados na Suécia, que recebiam resíduos doméstico, industrial, de construção e demolição, bem como, cinzas, escória, lodo, sedimentos e material de escavação, Oman e Junestedt (2007), compilaram um total de 400 compostos encontrados em amostras dos lixiviados analisados, dos quais muitos foram classificados como perigosos à saúde.

De forma geral, as características dos lixiviados de aterros sanitários podem ser usualmente representadas por variáveis como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), relação DBO/DQO, pH, Sólidos Suspensos (SS), Nitrogênio na forma de amônia (N-NH₃), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e metais pesados (Chian e DeWalle, 1976 *apud* Renou *et al.*, 2008). Na Tabela 3.1 pode ser observada a classificação dos lixiviados relacionadas à idade do aterro.

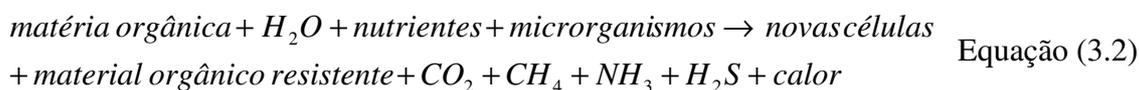
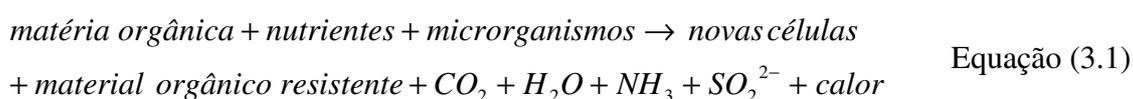
Tabela 3.1 - Classificações dos lixiviados relacionadas à idade do aterro (Chian e DeWalle (1976) *apud* Renou *et al.* 2008)

	Recente	Intermediário	Antigo
Idade (ano)	< 5	5-10	> 10
pH	6,5	6,5,-7,5	>7,5
DQO (mg/L)	> 10000	4000-10000	< 4000
DBO ₅ /DQO	> 0,3	0,1-0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % ácidos graxos voláteis (AGV)	5-30 % AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	baixo-média		baixa
Biodegradabilidade	alta	média	baixa

Esses três tipos de lixiviados têm sido definidos de acordo com a idade dos aterros (Chian e DeWalle (1976) *apud* Renou *et al.*, 2008), deixando evidente a grande variação da composição do lixiviado devido às fases de estabilização da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos.

Durante a fase de formação dos ácidos orgânicos simples, o valor do pH é baixo e as concentrações da matéria orgânica medidas como DBO₅, Carbono Orgânico Total (COT) ou DQO, dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e dos metais pesados são altas. O lixiviado gerado durante a fase metanogênica apresenta valor de pH, comumente, na faixa entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO₅, COT, DQO e nutrientes são significativamente menores. Similarmente a essas características, as concentrações dos metais pesados também são menores devido à baixa solubilidade dos metais na faixa neutra do valor de pH (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Tchobanoglous *et al.*(1993) apresentam as equações genéricas que representam o processo aeróbio (Equação 3.1) e o anaeróbio (Equação 3.2) que ocorrem no aterro durante a estabilização da fração orgânica dos resíduos sólidos. Pode ser observado que a amônia está presente entre os produtos resultantes de ambos os processos. Também é importante ressaltar que a maior parte do nitrogênio presente no lixiviado bruto está na forma amoniacal e que pode variar entre 0,2 e 13000 mg N-NH₃ /L (Renou *et al.*, 2008).



Akerman (2005) relata que a concentração do nitrogênio no lixiviado não é particularmente dependente da fase de degradação em que o resíduo sólido está submetido. Em ambas as fases, formação de ácidos simples e metanogênica, a maioria dos lixiviados de aterros sanitários contém elevadas concentrações de nitrogênio, principalmente na forma de íon amônio. A Tabela 3.2 contém a compilação de algumas

características físicas e químicas dos lixiviados encontradas na literatura nacional e internacional.

Tabela 3.2 – Algumas características físicas e químicas dos lixiviados de aterros sanitários.

Constituinte	Referências					
	Santos e Coelho (2003) ¹	Rocha <i>et al.</i> (2005) ²	Contrera <i>et al.</i> (2006) ³	Luzia <i>et al.</i> (2005) ⁴	Campos <i>et al.</i> (2004) ⁵	Tchobanoglous <i>et al.</i> (1993) ⁶
DBO ₅ mg/L	453,1	3655,22	-	370	215	2000-30000
COT mg/L	-	-	-	-	170	1500-20000
DQO mg/L	3360	7863,15	6396	2541	818	3000-60000
SST mg/L	211,3	567,60	404	215	201	200-2000
N-org mg/L	-	-	203	-	-	10-800
N-NH ₃ mg/L	1984	4,00	1930	974	351	10-800
N-NO ₃ ⁻ mg/L	-	2,13	-	-	-	5-40
P-total mg/L	4,7	13,14	-	5,0	0,71	5-100
PO ₄ ⁻³ mg/L	-	-	-	-	-	4-80
Alcalinidade mg/L CaCO ₃	8226	4451,67	11726	5360	2817	1000-10000
Cloreto mg/L	4522	1724,00	-	3380	1146	200-3000
pH	7,89	7,64	8	8,13	7,04	4,5-7,5

1- Aterro sanitário do município de Uberlândia/MG, 2- Aterro da Muribeca/PE, 3- Aterro sanitário de São Carlos/SP, 4- Aterro metropolitano de Gramacho/RJ, 5- Aterro Sanitário do município de Pirai/RJ e 6- Dados típicos de aterros sanitários jovens (com menos de dois anos)

As características dos lixiviados dos aterros sanitários são bastante diferentes, segundo as informações da literatura. A quantidade de poluentes presentes é expressiva, principalmente o nitrogênio e a matéria orgânica, os quais exercem influência no oxigênio dissolvido (OD) nos corpos receptores. Lixiviados com essas características

também podem ser potencialmente tóxicos à biota aquática, principalmente devido às altas concentrações do nitrogênio na forma não ionizada (N-NH₃).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1993), um dos maiores problemas relacionados à presença de formas de nitrogênio em corpos receptores tem sido a depleção do oxigênio dissolvido.

A diminuição do oxigênio dissolvido acontece de forma direta quando a nitrificação ocorre no corpo d'água e de forma indireta quando as plantas morrem e passam a contribuir com a demanda de oxigênio dissolvido.

3.1.2- Tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Segundo Renou *et al.* (2008), o tratamento convencional do lixiviado pode ser classificado em três grandes grupos:

- 1- Tratamento combinado com esgoto sanitário em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE);
- 2- Tratamento biológico;
- 3- Tratamentos físico-químicos: Oxidação química, absorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e stripping.

Os processos biológicos têm mostrado efetividade na remoção do nitrogênio e da matéria orgânica dos lixiviados dos aterros de resíduos sólidos, principalmente, que têm relação DBO/DQO maior que 0,5, ou seja, concentrações consideráveis de matéria orgânica biodegradável (Renou *et al.*, 2008). Os lixiviados de aterros jovens contêm altas concentrações de Ácidos Graxos Voláteis (AGV), resultando em relação DBO/DQO relativamente elevada, o que favorece o tratamento por processos biológicos. Os processos físico-químicos são indicados para tratamento de lixiviados de aterros antigos ou estabilizados, pois a quantidade de matéria orgânica biodegradável é reduzida, quando comparada aos lixiviados de aterros novos.

Usualmente combinações dos processos físico-químicos e biológicos são aplicadas para tratamento do lixiviado. É difícil obter desempenho satisfatório no tratamento do

lixiviado quando apenas um processo é aplicado. No entanto, para remoção de nitrogênio, segundo EPA (1993), as tecnologias baseadas nos processos biológicos são mais econômicas e efetivas, por causa dos menores custos dos processos biológicos quando comparados aos processos físico-químicos.

Renou *et al.* (2008) relatam que tecnologias com processo biológico aeróbio que possuem a biomassa com crescimento suspenso, como lagoa aerada, lodo ativado e o reator operando em bateladas seqüenciais têm sido largamente avaliadas e adotadas para tratamento do lixiviado.

Renou *et al.* (2008) afirmam que até poucos anos a solução mais utilizada para tratar o lixiviado era misturá-lo ao esgoto sanitário para posterior tratamento em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). A respeito disso, Ahn (2006) comenta que na Coréia o tratamento conjunto foi preferível pela fácil manutenção e pelo baixo custo de operação. Entretanto, a aplicação desse método tem resultado em distúrbios nas ETES devido à matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado.

Com relação ao nitrogênio, sua remoção do lixiviado tem interessado os pesquisadores da área de engenharia sanitária e ambiental (Pambrun *et al.*, 2008), devido às altas concentrações no lixiviado bruto durante o funcionamento do aterro sanitário e também após o encerramento do aterramento de resíduos sólidos.

Zhang *et al.* (2007) estudaram o tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário antigo para remoção de nitrogênio e matéria orgânica. Foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de 4,25L seguido de um reator aeróbio/anóxico de 15L de volume total, composto por 10 câmaras (simulando fluxo pistão). A DQO variou entre 2000 e 4500 mg/L e nitrogênio amoniacal entre 1200 e 1800 mg N-NH₃/L. A vazão de operação do sistema foi de 4,6 L/d, a temperatura variou entre 17 e 30 °C, o valor do pH entre 8,0 e 8,3, a alcalinidade total foi 10000 mgCaCO₃/L e a relação DQO/N-NH₃ entre 2 e 2,5. O reator aeróbio/anóxico foi operado com nitrificação até nitrito. O efluente era recirculado para câmara anóxica do reator aeróbio/anóxico (primeira câmara) e para o tanque de alimentação do reator UASB. A remoção de DQO no sistema variou entre 50 e 70 % e a remoção de nitrogênio variou entre 67 e 80 %.

Polprasert e Sawaitayothin (2006) avaliaram a aplicação de wetlands construídos com escoamento sub-superficial para remoção no nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário. A espécie de planta utilizada no wetland foi a *Typha angustifolia*. O sistema foi operado na temperatura ambiente 30 °C, com tempo de detenção hidráulica de 8 dias. As características do lixiviado eram valor do pH entre 7,7 e 8,1, DQO entre 400 e 3330 mg/L, DBO entre 130 e 730 mg/L e Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) entre 140 e 312 mg/L. A remoção de nitrogênio foi de 96 %.

Welander *et al.* (1998), com dois reatores em série, avaliaram o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os reatores continham material suporte para aderência e crescimento do biofilme. O primeiro reator foi operado para nitrificação e o segundo foi operado para desnitrificação. O lixiviado usado continha nitrogênio entre 400 e 800 mg N-NH₃ /L, DQO entre 800 e 2000, DBO entre 30 e 140 mg/L. No reator nitrificante o valor pH foi controlado em 7,8. No segundo reator, acetato e metanol foram usados como fonte externa de carbono para desnitrificação, a relação aplicada foi 4 g DQO/g N. A taxa de desnitrificação alcançou 0,55 g N/m³.h. O sistema removeu acima de 90 % do nitrogênio total.

3.2- REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO PRESENTE EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

3.2.1- Remoção do nitrogênio por processo biológico convencional

O processo de tratamento biológico para remoção de nitrogênio é uma reprodução do que ocorre no ambiente natural dentro do ciclo do nitrogênio, no qual as formas de nitrogênio são transformadas biologicamente, apresentando diferentes estados de óxido-redução. Porém, nos sistemas de tratamento de águas residuárias as condições para que isso ocorra são controladas (Ciudad *et al.*, 2005). Na Figura 3.1 pode-se observar as diferentes formas de nitrogênio no ambiente.

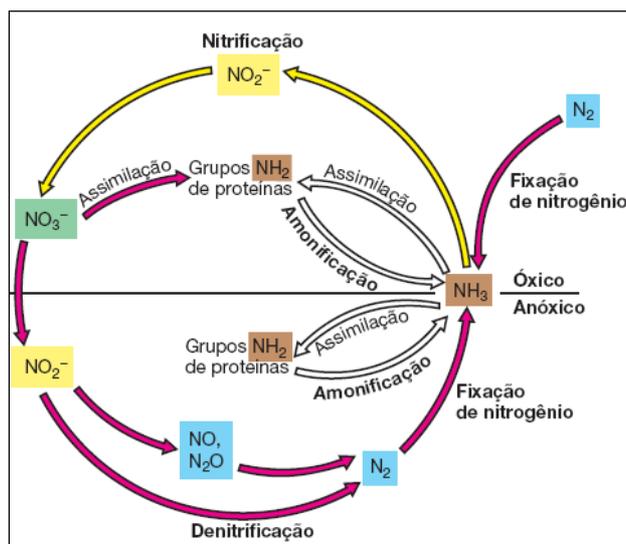


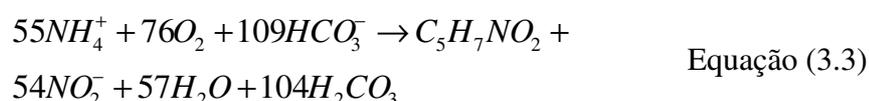
Figura 3.1 - Diferentes formas do nitrogênio no meio ambiente (Madigan *et al.*, 2004).

O processo de tratamento convencional para remoção biológica do nitrogênio é baseado na nitrificação completa, em ambiente aeróbico, e posterior desnitrificação, em ambiente anóxico. A nitrificação é o termo usado para descrever o processo biológico formado, basicamente, por duas etapas para oxidação do nitrogênio amoniacal (N-NH₃) até nitrato (N-NO₃⁻) (Metcalf & Eddy, 2003). A amônia é oxidada a nitrito por espécies de bactérias, principalmente do gênero *Nitrosomonas*, no processo chamado de nitritação. Na segunda fase o nitrito é oxidado a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*, no processo chamado de nitratação.

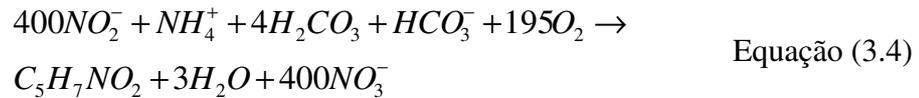
A taxa de utilização da amônia na nitrificação varia de acordo com a configuração do reator, a concentração de nitrogênio afluente e condições ambientais (Ahn, 2006).

As Equações 3.3 e 3.4, que representam a oxidação do nitrogênio amoniacal (nitritação) e do nitrito (nitratação) podem ser usadas para estimar a geração de biomassa e o consumo de oxigênio dissolvido (EPA, 1993).

a) Nitritação:



b) Nitratação:



Considerando $C_5H_7NO_2$ como matéria orgânica celular gerada nas reações bioquímicas, o NH_4^+ e o NO_2^- , expresso como nitrogênio (N), os coeficientes de produção celular (Y) estimados para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são 0,15 mg células/mg N- NH_4^+ oxidado e 0,02 mg células/mg N- NO_2^- oxidado (Metcalf & Eddy, 2003). A quantidade de OD consumido nas reações são 3,16 mg OD/mg N- NH_4^+ oxidado e 1,11 mg OD/mg N- NO_2^- oxidado.

A oxidação da amônia à nitrito e posterior oxidação à nitrato requer a disponibilidade de alcalinidade, para manutenção do valor do pH do meio na faixa adequada para os microrganismos nitritantes e nitratantes, evitando que ocorra a inibição da atividade dos mesmos em valores de pH baixos.

A alcalinidade consumida na nitrificação também pode ser estimada (Equações 3.3 e 3.4), verificando-se que são necessários 7,07 mg de alcalinidade, expressa como carbonato de cálcio ($CaCO_3$), para cada 1,0 mg de nitrogênio amoniacal oxidado (Ahn, 2006). Aproximadamente metade da alcalinidade consumida na etapa nitrificante é recuperada com uso do nitrato como aceptor de elétrons, isso ocorre devido à geração de íons de bicarbonato (Equação 3.5) na reação bioquímica da desnitrificação. Cada 1,0 mol de nitrato reduzido gera 1,0 mol do íon bicarbonato. Então, verifica-se que, para cada 1,0 mg de nitrogênio removido da água residuária são necessários 3,54 mg de alcalinidade, expressa como bicarbonato de cálcio (van Haandel e Marais, 1999; von Sperling, 2005).

A redução do nitrato por ação dos microrganismos para nitrogênio gasoso (N_2) é chamada de desnitrificação (Metcalf & Eddy, 2003). A desnitrificação é realizada por microrganismos heterotróficos que usam o nitrato e o nitrito como aceptores de elétrons na ausência do OD (Ahn, 2006).

Um grande número de espécies de bactérias tem se mostrado capaz de realizar a desnitrificação. Essas espécies estão incluídas nos gêneros *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Artrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio*, *Halobacterium* e *Methanobacterium* (Metcalf & Eddy, 2003).

As etapas do processo de desnitrificação ocorrem em velocidades diferentes com relação à utilização do nitrato e do nitrito como aceptores de elétrons. Na Tabela 3.3 podem ser verificados os valores de velocidades de desnitrificação encontrados por Castro *et al.* (2003) e Iamamoto *et al.* (2005) em experimentos com utilização de água residuária sintética em reatores em bateladas. Ressalta-se que as velocidades de desnitrificação são funções das concentrações iniciais de nitrato e nitrito, portanto esse valores são específicos dos trabalhos de Castro *et al.* (2003) e Iamamoto *et al.* (2005).

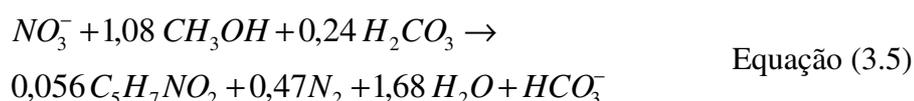
Tabela 3.3 – Valores de velocidades de desnitrificação via nitrito e via nitrato encontrados em experimento de desnitrificação biológica.

N-NO ₂ (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)	Água residuária	Velocidade de desnitrificação (gN/gSSV.dia)		Autor
			N-NO ₂	N-NO ₃	
30	30	sintética	0,48	0,18	Castro <i>et al.</i> (2003)
30	10	sintética	0,28	0,22	Iamamoto <i>et al.</i> (2005)

Para que ocorra a desnitrificação biológica é necessária a disponibilidade de matéria orgânica biologicamente biodegradável, servindo como fonte de carbono para geração de material celular e de elétrons, como fonte de energia. A fonte de carbono pode ser adicionada ao efluente a ser tratado (fonte externa), como, por exemplo, o metanol ou a própria água residuária bruta, lixiviado ou esgoto bruto, adicionada na fase desnitrificante do processo de remoção de nitrogênio.

As fontes de carbono e elétrons geralmente utilizadas no processo de desnitrificação são a matéria orgânica da própria água residuária (Obaja *et al.*, 2005), a glicose, (Marchetto *et al.*, 2002), o ácido acético (EPA, 1993), o fenol (Queiroz, 2006), o metanol (Metcalf & Eddy, 2003) e o etanol (Iamamoto *et al.*, 2005 e Fux *et al.* 2006).

Considerando o metanol como fonte de carbono (CH₃OH) a desnitrificação a partir do nitrato pode ser representada pela Equação 3.5.



A partir da equação (3.5), pode-se estimar o consumo da matéria orgânica, que é de aproximadamente 2,47 mg CH₃OH/mg N-NO₃⁻ reduzido.

3.2.2- Nitrificação/Desnitrificação via nitrito

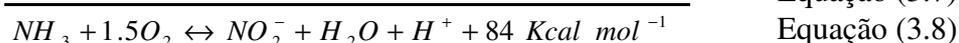
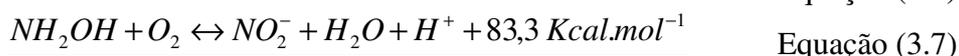
Diferente da remoção biológica do nitrogênio por meio do processo convencional, outras tecnologias têm sido desenvolvidas para que seja possível acumular o nitrito durante o processo de nitrificação e fazer o uso do nitrito como o principal acceptor dos elétrons liberados por meio da oxidação da matéria orgânica no processo de desnitrificação biológica (Philips *et al.*, 2002). Novos processos e estratégias operacionais também têm sido estudados nos últimos anos, com o objetivo principal de reduzir os custos associados à remoção de nitrogênio. Um desses processos é a nitrificação/desnitrificação via nitrito (Philips *et al.*, 2002). Esse processo é baseado no fato de que o nitrito é o intermediário tanto do processo de nitrificação quanto do processo de desnitrificação (Philips *et al.*, 2002; Ruiz *et al.*, 2006). Então, é atrativo conduzir a oxidação do nitrogênio até nitrito e depois realizar desnitrificação a partir do nitrito para gás nitrogênio (Ciudad, 2005).

A oxidação do nitrogênio amoniacal com ocorrência do acúmulo de nitrito é a fase crítica para remoção do nitrogênio via nitrito. Segundo Bae *et al.* (2002), raramente o nitrito é observado no ambiente em concentrações elevadas, pois, a taxa de crescimento dos microrganismos nitratantes é maior que a taxa dos nitritantes, ou seja os microrganismos nitratantes utilizam o substrato mais rápido que os nitritantes, razão

pela qual o nitrito raramente acumula durante o tratamento de alguns efluentes, como o esgoto sanitário.

A remoção do nitrogênio pela 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 (Blackburne *et al.*, 2008). Esta economia torna a aplicação do processo interessante para tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e baixa relação C/N, como o lixiviado de aterro sanitário/controlado considerado estabilizado (Surmacs-Gorska *et al.*, 1997).

Hagopian e Riley (1998) e Jianlong e Ning (2004) descrevem o fenômeno biológico da nitrificação. Segundo esses autores, a nitrificação ocorre em duas etapas e tem início dentro da membrana citoplasmática da bactéria nitrificante, quando o nitrogênio é oxidado à hidroxilamina (NH₂OH), essa reação biológica é mediada pela enzima amônia monoxigenase. A hidroxilamina é posteriormente transportada para o periplasma onde é convertida para nitrito (Hagopian e Riley, 1998), essa segunda reação é mediada pela enzima hidroxilamina oxidoreductase. Simultaneamente a oxidação do nitrogênio ocorre a formação de íons de hidrogênio (H⁺). Essas duas etapas podem ser representadas pelas Equações 3.6 e 3.7.



No processo de nitrificação (Equação 3.8), para que 1,0 mol de nitrogênio amoniacal seja oxidado à nitrito, os microrganismos utilizam 1,5 mol de oxigênio, ao contrário da nitrificação até o nitrato, na qual são necessários 2,0 mols de OD. Isso representa uma diminuição de 25 % na demanda de oxigênio dissolvido necessário para oxidação do nitrogênio (Ruiz *et al.*, 2003).

De acordo com Philips *et al.* (2002), em condições normais, a oxidação do nitrogênio amoniacal e a oxidação do nitrito são acopladas. Esses mesmos autores informam que as bactérias nitrificantes são microrganismos sensíveis às variações das condições

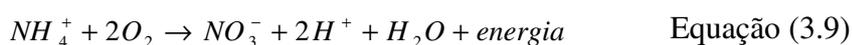
ambientais e que a estabilidade das taxas de oxidação do nitrogênio entre os Microrganismos que Oxidam Amônia (MOA) e os Microrganismos que Oxidam Nitrito (MON) pode facilmente ser afetada, o que geralmente contribui para o acúmulo do nitrito.

3.2.2.1 Balanço do oxigênio dissolvido e quantificação da matéria orgânica necessária para desnitrificação via nitrito/nitrato

Segundo van Haandel e Marais (1999), as condições necessárias para que ocorra desnitrificação são: a presença de massa bacteriana facultativa, a ausência de oxigênio dissolvido (ambiente anóxico), a presença da matéria orgânica para servir como fonte de carbono e elétrons e as condições ambientais adequadas ao processo.

Os microrganismos desnitrificantes possuem mecanismos biológicos que possibilitam a troca do aceptor de elétron, como a síntese de enzimas que os capacita a utilizarem o nitrato e o nitrito como os aceptores dos elétrons transferidos da matéria orgânica, possibilitando a mudança no estado de oxidação-redução dos compostos envolvido no processo (EPA, 1993).

Na nitrificação, o estado de oxidação do nitrogênio amoniacal muda de -3 na amônia para +5 no nitrato (Figura 3.2), o que significa que ocorre a transferência de 8 elétrons para o aceptor (OD). De acordo com a Equação 3.11 são necessários 2 mols de OD para cada 1 mol do íon amônio oxidado, o que representa 4,57 mg OD/mg N-NH₃ convertido. Quando ocorre a etapa de desnitrificação, há nova mudança no estado de oxidação do nitrogênio, esse é convertido de +5 no nitrato para 0 no nitrogênio gasoso, isso significa que 5/8 dos elétrons são recuperados com a desnitrificação, com equivalência ao OD de (5/8 x 4,57) 2,86 mg OD/mg N-NO₃⁻ reduzido.



O balanço de OD no processo de nitrificação/desnitrificação convencional é igual a 4,57 mg de OD – 2,86 mg de OD = 1,71 mg OD. O que significa que para cada 1,0 mg N removido são consumidos 1,71 mg de OD.

NITRIFICAÇÃO				→	→	DESNITRIFICAÇÃO			
-3	-1	+1	+3		+5	+3	+2	+1	0
NH ₃	NH ₂ OH	NHO	NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO	N ₂ O	N ₂
Amônia	Hidroxilamina	Nitroxil	Nitrito		Nitrato	Nitrito	Óxido nítrico	Óxido nítrico	Nitrogênio gasoso

Figura 3.2 – Diferentes estados de oxi-redução do nitrogênio no processo de nitrificação e desnitrificação.

Na nitrificação/desnitrificação via nitrito, o estado de oxidação varia de -3 no nitrogênio amoniacal para +3 no nitrito, o que representa a transferência de 6 elétrons para o OD. De acordo com a Equação 3.10 é necessário 1,5 mol de OD para cada 1 mol de nitrogênio amoniacal oxidado até nitrito, o que representa em massa 3,43 mg OD/mg N-NH₃ convertido. Na etapa de desnitrificação, com a utilização do nitrito como aceptor de elétrons, o estado de oxidação é novamente alterado de +3 no nitrito para 0 no nitrogênio gasoso. Nessa reação de desnitrificação 3/6 dos elétrons transferidos na etapa nitrificante são recuperados, representando a equivalência ao OD de (3/6 x 3,43) 1,71 mg de OD/mg N-NO₂⁻ reduzido.

Com isso, o balanço de OD no processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito é igual a 3,43 mg de OD – 1,71 mg de OD = 1,71 mg OD. O que significa que para cada 1,0 mg N removido pela via nitrito são consumidos 1,71 mg de OD.

De acordo com van Haandel e Marais (1999), do total de matéria orgânica removida da água residuária, 2/3 (medido como DQO) é sintetizado por anabolismo e 1/3 é efetivamente oxidado, refletindo no consumo de OD na proporção 0,33 g de OD /g DQO removida.

Sendo a equivalência de 1 mg de N-NO₃⁻ = 2,86 mg de OD no processo de desnitrificação convencional, então o consumo teórico da matéria orgânica, quando o nitrato é utilizado como oxidante, expresso em termos de demanda química de oxigênio, pode ser estimado pela Equação 3.10.

$$DQO \text{ consumida} = mg \text{ N} - NO_3^- \times \frac{2,86}{0,33} mg \text{ OD} = 8,6 mg \text{ DQO} \quad \text{Equação (3.10)}$$

Para desnitrificação via nitrito há equivalência de 1 mg de N-NO₂⁻ = 1,71 mg de OD, então o consumo da matéria orgânica, em termos de DQO, na desnitrificação via nitrito pode ser estimado pela Equação 3.11.

$$DQO \text{ consumida} = mg \text{ N} - NO_2^- \times \frac{1,71}{0,33} mg \text{ OD} = 5,2 mg \text{ DQO} \quad \text{Equação (3.11)}$$

Com isso, pode ser estimado (Equação 3.12) que há economia de 40 % na demanda da matéria orgânica necessária para desnitrificação quando o processo ocorre somente por meio da via nitrito.

$$\text{Economia} = \frac{8,6 - 5,2}{8,6} \times 100 = 40 \% \quad \text{Equação (3.12)}$$

Os compostos orgânicos que servem de fonte de carbono e elétrons são bastante variados. Entre os compostos que podem ser degradados com uso do oxigênio como acceptor dos elétrons, grande parte também podem ser consumido em ambiente anóxico (EPA, 1993).

Marcheto *et al.* (2002) usaram diferentes fontes de carbono para avaliar a velocidade de desnitrificação. O metanol, ácido acético, glicose, esgoto doméstico (efluente de reator anaeróbico) e água residuária sintética (simulando esgoto doméstico) foram usados separados como fonte de carbono. O experimento foi desenvolvido em batelada, usando reatores de 400 ml, em temperatura de 30 °C. Os testes cinéticos simularam a operação de um reator com carga orgânica aplicada de 0,61 kg DQO/m³.d, 20 mg N-NO₃⁻/L de nitrato e 4.000 mg Sólidos Voláteis Totais (SVT)/L. A velocidade de desnitrificação foi medida pela quantificação do óxido nitroso (N₂O) gerado como produto da redução do nitrato. A eficiência de conversão do nitrato variou entre 94 e 96 %. As velocidades de desnitrificação variaram de 0,25 a 0,39 g N/g SVT.d e a ordem crescente de preferência pelo substrato foi esgoto sintético, glicose, esgoto doméstico, metanol, ácido acético. Segundo os autores, a velocidade de desnitrificação foi influenciada pela característica

da fonte de carbono, sendo as fontes de mais fácil biodegradação as que proporcionaram maiores velocidades ao processo de desnitrificação.

3.2.3- Métodos e estratégias para acúmulo e manutenção do nitrito

As estratégias estudadas para o acúmulo de nitrito têm como principal objetivo a manutenção do ambiente favorável aos microrganismos que oxidam amônia (MOA) em detrimento dos microrganismos que oxidam nitrito (MON). Esses métodos baseiam-se, principalmente, na regulação apropriada de fatores que, individuais ou combinados, exercem influência no processo, como: temperatura (Verstraete e Philips, 1998; Ilies e Marvinic, 2001; Philips *et al.*, 2002; Jianlong e Ning, 2004), valor do pH (Bae *et al.*, 2002; Ruiz *et al.*, 2003; Pambrun *et al.*, 2008), concentração de amônia e ácido nitroso livre (Anthonisen *et al.*, 1976; Kim *et al.*, 2006; Liang e Liu, 2007), oxigênio dissolvido (Bae *et al.*, 2002; Ciudad *et al.*, 2005; Ruiz *et al.*, 2006), tempo de detenção celular (Pollice *et al.*, 2002 e Felipe, 2008) e fonte de carbono inorgânico (Weet e Rauch, 2003). A discussão detalhada dos fatores comumente encontrados na literatura é feita a seguir.

3.2.3.1 Temperatura do licor misto

A energia de ativação e a sensibilidade à temperatura dos dois grupos de microrganismos responsáveis por realizar a nitrificação são completamente diferentes (Helinga *et al.*, 1998). Segundo Yoo *et al.* (1999), o aumento da temperatura não só influencia na elevação da taxa de crescimento (K) dos MOA, como também influencia na expansão da diferença entre as taxas de crescimento entre os MOA e os MON.

Em temperaturas elevadas, entre 25 e 30 °C, a taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam amônia (K_a) é maior que a taxa de crescimento dos microrganismos que oxidam nitrito (K_n). A relação K_a/K_n em temperaturas elevadas favorece o acúmulo de nitrito (Verstraete e Philips, 1998; Philips *et al.*, 2002).

Entre as novas tecnologias estudadas para remoção do nitrogênio, a temperatura elevada é fundamental para favorecer o acúmulo de nitrito no processo Sharon (Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite).

O processo Sharon, segundo Khin e Annachhatre (2004), é uma nova alternativa para nitrificação biológica, esse processo funciona, sem nenhuma retenção da biomassa, em um reator aerado, operando em temperatura de aproximadamente (35°C) e valor do pH acima de 7,0. O tempo de detenção hidráulica baixo proporciona o carreamento dos microrganismos do gênero *Nitrobacter* do sistema, devido a esses microrganismos possuírem velocidade de multiplicação menor que os microrganismos que oxidam nitrogênio amoniacal, nas condições operacionais de temperatura elevada do processo Sharon.

3.2.3.2 Tempo de retenção celular

O tempo mínimo para duplicação celular dos MOA e dos MON é de 7-8 h e de 10-13 h, respectivamente. Os MOA podem ser acumulados e os MON carreados de sistemas biológicos com biomassa em suspensão por meio do estabelecimento do valor do tempo de detenção celular, que favoreça os MOA em detrimento dos MON (Peng e Zhu, 2006).

Pollice *et al.* (2002) realizaram testes de nitrificação com dois reatores em escala de laboratório, operados com tempo de detenção celular elevada (10 e 40 dias) e sob condições de aeração contínua e intermitente. Segundo os autores, no reator em que o oxigênio dissolvido não foi limitante, o acúmulo de nitrito não foi observado. A nitrificação parcial foi bem sucedida nos testes com tempo de detenção celular de 10 dias, sob ambas as condições de aeração.

3.2.3.3 Valor do pH (influência na Amônia Livre e ácido nitroso livre)

O valor do pH influencia na formação de amônia livre e ácido nitroso livre presentes no meio líquido. Quando mantidos dentro de faixas de concentrações adequadas, favorece

a manutenção de condições inibitórias para os microrganismos que oxidam o nitrito e consequentemente o acúmulo de nitrito. A faixa de concentração de amônia livre que favorece a inibição dos microrganismos é 0,1 a 1,0 mg N-NH_{3livre}/L para o gênero *Nitrobacter* e 10 a 150 mg N-NH_{3livre}/L para o gênero *Nitrosomonas*. Para o ácido nitroso livre a inibição do processo de nitrificação é iniciada em ambiente com concentração entre 0,22 e 2,8 mg HNO₂ /L (Anthonisen *et al.*, 1976).

De acordo com os autores, as combinações entre concentrações de nitrogênio, na forma amoniacal e de nitrito, com valores de pH, resultam em formação de amônia livre e ácido nitroso livre que proporcionam condições de inibição ou não do processo de nitrificação. As combinações podem ser interpretadas a partir das zonas propostas por Anthonisen *et al.* (1976). Segundo os autores, as zonas de inibição podem ser as seguintes: Zona-1, na qual a amônia livre causa inibição da nitratação e nitratação; Zona-2, na qual a amônia livre causa a inibição da nitratação; Zona-3, na qual ocorre a nitrificação completa e Zona-4, na qual o ácido nitroso livre causa a inibição da nitratação, verificar Figura 3.3.

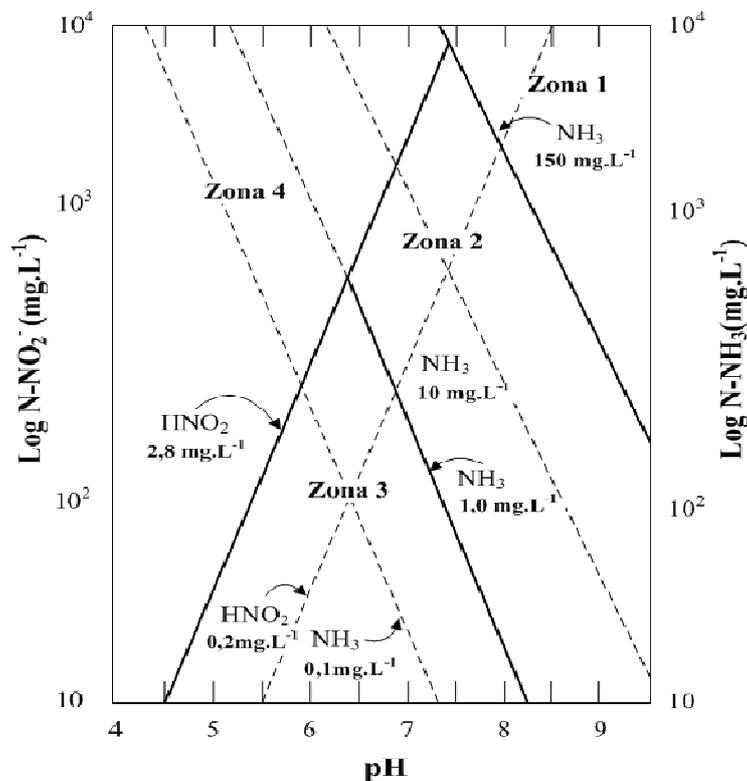


Figura 3.3 – Relação da concentração de amônia livre e ácido nitroso livre e condições de inibição dos microrganismos nitrificantes da amônia e do íon amônio em função do valor do pH (Anthonisen *et al.*, 1976).

Os valores das concentrações de amônia livre e de ácido nitroso livre, em função do valor do pH, da temperatura, da concentração do nitrogênio amoniacal e da concentração de nitrito, podem ser calculadas utilizando-se as Equações 3.13 e 3.14, respectivamente (Anthonisen *et al.*, 1976).

$$\text{Amônia livre } (N - NH_{3\text{livre}}) \text{ mg / L} = \frac{17}{14} \times \frac{N - \text{amoniacal (mg / L)} \times 10^{\text{pH}}}{e^{(6.344 / 273 + T)} + 10^{\text{pH}}} \quad \text{Equação (3.13)}$$

$$\text{Ácido nitroso livre } (HNO_2) \text{ mg / L} = \frac{46}{14} \times \frac{N - NO_2^- \text{ (mg / L)}}{e^{(-2.300 / 273 + T)} \times 10^{\text{pH}}} \quad \text{Equação (3.14)}$$

Segundo Yang e Alleman (1992), a amônia livre é uma molécula que compete com a enzima nitrito oxidoreductase, diminuindo a atividade da enzima na membrana celular dos MON. A inibição por amônia livre ocorre em condições de concentração diferentes para os dois principais grupos de microrganismos responsáveis por desenvolver a nitrificação (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter*).

3.2.3.4 Concentração de oxigênio dissolvido

A inibição da atividade dos MON pode ser alcançada por meio do controle da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto. Segundo Peng e Zhu, 2006, o ambiente com baixa concentração de oxigênio dissolvido favorece o crescimento dos microrganismos que oxidam o nitrogênio amoniacal em detrimento dos microrganismos que oxidam o nitrito. Porém, na literatura, os valores de concentração de oxigênio dissolvido considerados críticos são diferentes.

Os baixos valores de oxigênio dissolvido influenciam de forma diferente os microrganismos durante a nitrificação e a nitratação. Pois, as constantes cinéticas de meia saturação, que indicam a afinidade pelo OD (K_{OD}) são diferentes, com o valor de 0,3 mg OD/L para *Nitrosomonas* e de 1,1 mg OD/L para *Nitrobacter*. Então, baixas concentrações de oxigênio dissolvido podem afetar mais significativamente a oxidação

biológica do nitrito que a do nitrogênio amoniacal, resultando no acúmulo do nitrito no meio líquido (Ciudad *et al.*, 2005).

Ciudad *et al.* (2005) analisaram o acúmulo de nitrito e a remoção de nitrogênio em um reator tipo lodo ativado que foi operado sob diferentes concentrações de oxigênio dissolvido. A partir dos resultados foi verificado que concentração de OD de 1,4 mg/L, 75 % do nitrogênio foi acumulado na forma de nitrito, com 95 % remoção do nitrogênio. Os autores ressaltaram que o acúmulo de nitrito ocorreu de forma estável por um período de operação do sistema superior a 170 dias.

Bae *et al.* (2002) estudaram a influência da concentração do oxigênio dissolvido sobre o acúmulo do nitrito, utilizando água residuária sintética com 50 mg N-NH₃/L em frascos de 250 ml simulando reatores. Os experimentos foram executados com valores de OD 0,5 ± 0,2, 1,5 ± 0,2 e 2,5 ± 0,2 mg/L. O maior acúmulo de nitrito foi observado em concentrações de 1,5 mg OD/L. Em 0,5 mg OD/L as taxas de oxidação do nitrogênio amoniacal e do nitrito foram iguais. Na concentração de 2,5 mg OD/L ocorreu o maior consumo de nitrito, isso refletiu na diminuição do nitrito acumulado, que passou de 77 % para 54 % do total de nitrogênio oxidado.

3.2.3.5 Adaptação às condições inibitórias

As pesquisas com processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito têm demonstrado estabilidade no acúmulo de nitrito. A estabilidade do processo é assumida devido o tempo relativamente longo em que o nitrito é a única forma de nitrogênio no reator, ou está presente em concentração considerável no meio líquido.

O aumento das concentrações de nitrito observada nos trabalhos de Ruiz *et al.* (2003) e Jianlong e Ning (2004) foram atribuídas a inibição dos microrganismos que oxidam nitrito, que ocorreu devido a presença de amônia livre.

No entanto, Liang e Liu (2007), durante avaliação do acúmulo de nitrito em biofiltro aerado tratando lixiviados de aterros sanitários, observaram a ocorrência de aclimatação dos microrganismos nitratantes à amônia livre em concentrações consideradas

inibitórias. A concentração de amônia livre variou de 122 a 224 mg N-NH_{3livre}/L. Essa faixa é muito superior a informada por Anthonisen *et al.* (1976) para inibição da nitrificação, 10 a 150 mg N-NH_{3livre}/L.

Villaverde *et al.* (2000) monitoraram dois biofiltros aerados submersos (R1 e R2) para tratamento de lixiviado e acúmulo de nitrito por período de quatro meses. A concentração de amônia livre que causou a inibição da nitratação foi expressa como concentração específica, mg N-NH_{3livre}/g de Sólidos Voláteis Aderidos (SVA) ao meio suporte, porém, foi verificado que ocorreu o aumento progressivo da concentração de nitrato no efluente do sistema. Para ambos os biofiltros no início do período de monitoramento o valor foi de 0,2 mg N-NH_{3livre}/g SVA. A concentração específica de amônia aumentou e alcançou 0,5 mg N-NH_{3livre}/g SVA em R1 e 0,7 mg N-NH_{3livre}/g SVA em R2. Segundo os autores, esse fato comprovou que houve aclimatação dos microrganismos para amônia livre, pois não houve variação na concentração da biomassa nos dois biofiltros.

3.2.3.6 Ocorrência do acúmulo de nitrito sem controle da temperatura, oxigênio dissolvido e pH

A oxidação do nitrogênio amoniacal com ocorrência do acúmulo de nitrito é a fase crítica para o processo de remoção do nitrogênio via nitrito. Pesquisas enfocando o acúmulo de nitrito ou desnitrificação via nitrito têm sido desenvolvidas sob condições controladas para que o acúmulo de nitrito seja favorecido. As variáveis mais avaliadas para favorecer o acúmulo de nitrito são: temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e pH (Tabela 3.4).

Em alguns trabalhos foi observada 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 entre 17 e 30 °C (Zhang *et al.*, 2007). A ocorrência da nitrificação parcial sem controle das variáveis pode ser de grande interesse, principalmente quando se pretende aplicar o processo em escalas maiores.

Tabela 3.4 - Variáveis controladas para favorecer o acúmulo de nitrito

Variável		Água residuária	Referência
Temperatura	30 °C		
Oxigênio dissolvido	2-3 mg/L	Sintética	Bae <i>et al.</i> (2002)
pH	8		
Temperatura	25 °C		
Oxigênio dissolvido	2 mg/L	Lixiviado de aterro sanitário	Akerman (2005)
pH	7,5		
Temperatura	30-32 °C		
Oxigênio dissolvido	1,5mg/L	Efluente de digestor anaeróbio de lodo	Fux <i>et al.</i> (2006)
Temperatura	30 °C		
Oxigênio dissolvido	0,7 mg/L	Sintética	Ruiz <i>et al.</i> (2006)
pH	7,8-7,9		
Temperatura	30 °C		
Oxigênio dissolvido	<1,0mg/L	Efluente de digestor anaeróbio de lodo	Dosta <i>et al.</i> (2007)
pH	8		
Temperatura	19 ± 1 °C		
Oxigênio dissolvido	0,7 ± 0,2 mg/L	Sintética	Aslan <i>et al.</i> (2009)
pH	7,5		

3.3- REATORES EM BATELADAS SEQUÊNCIAIS

Ardern e Lockett, em 1914, estudaram a viabilidade do tratamento do esgoto da cidade de Manchester em um sistema de lodo ativado com aeração cíclica e operação em batelada. Nos primeiros experimentos foi observada a nitrificação completa do nitrogênio amoniacal presente no esgoto, então, o sobrenadante tratado foi trocado por uma nova quantidade de esgoto bruto. Isso foi repetido várias vezes e foi percebido que a quantidade de matéria depositado no fundo havia aumentada, com diminuição do tempo necessário para oxidação da matéria orgânica, até que foi possível oxidar a matéria orgânica em três horas de reação (Wilderer *et al.*, 2001; Artan e Orhon, 2005).

Embora o início da utilização do reator em bateladas sequenciais (RBS) tenha ocorrido há décadas, foi a partir da década de 1980 que essa tecnologia foi difundida e tornou-se

mais aplicada ao tratamento de uma grande diversidade de efluentes (von Sperling, 2005).

O reator de lodo ativado em batelada seqüencial tem no seu ciclo de tratamento a maioria das etapas necessárias ao tratamento do efluente ocorrendo em um mesmo tanque, seguindo uma ordem seqüencial (EPA, 2005).

O reator em bateladas seqüenciais pode ser dimensionado e posto em operação em condições que favorecem a remoção de nutrientes, como nitrogênio, pelo processo nitrificação/desnitrificação, e fósforo, com a adição da fase anaeróbia (EPA, 2005; von Sperling, 2005). A remoção de nutrientes ocorre adicionalmente à remoção de sólidos suspensos totais e matéria orgânica (EPA, 2005).

Para van Haandel e Marais (1999), as vantagens mais importantes que se atribuem ao RBS quando comparado ao sistema de fluxo contínuo são a simplicidade do sistema e a boa sedimentabilidade do lodo. Na Tabela 3.5 estão apresentadas as vantagens e as desvantagens do reator RBS segundo EPA (1999).

Tabela 3.5 – Vantagens e desvantagens do Reator Operando em Bateladas Seqüenciais quando comparado ao sistema de fluxo contínuo (EPA, 1999)

Vantagens	Desvantagens
A equalização, a clarificação primária (na maioria dos casos), o tratamento biológico e a clarificação secundária podem ser alcançados em um reator de tanque simples.	Elevada sofisticação quando comparado ao sistema contínuo
	Requer maior nível de manutenção
Flexibilidade e controle da operação	Possibilidade de ocorrer descarga de matéria flotante ou lodo sedimentado durante a descarga.
Pequena necessidade de espaço	Potencialidade de entupimento
Economia de custo pela eliminação do decantador e equipamentos relacionados	Dependendo do processo a jusante, necessidade de equalizador de fluxo depois do RBS

Al-Rekabi *et al.* (2007), destaca que o reator em bateladas seqüenciais pode ter a fase de reação facilmente ajustada, tal modificação permite alcançar as menores concentrações permitidas para lançamento de efluentes no ambiente, isso aumenta o interesse pelo RBS, uma vez que os limites permitidos para lançamento dos efluentes em corpos receptores têm tornado-se cada vez mais restritivos. A modificação no ciclo de tratamento tem sido um importante fator para o aumento da popularidade do RBS, mais especificamente a fase de reação pode ser ajustada para remoção dos nutrientes, isso pode ser feito por meio da incorporação das condições ambientais aeróbia, anaeróbia e anóxica no mesmo tanque, porém, em tempos diferentes (Artan e Orton, 2005; Al-Rekabi *et al.*, 2007).

O ciclo de tratamento de um RBS é dividido em cinco fases em períodos de tempo distintos (Figura 3.4): enchimento, reação, sedimentação, descarte e descanso (Al-Rekabi *et al.*, 2007).

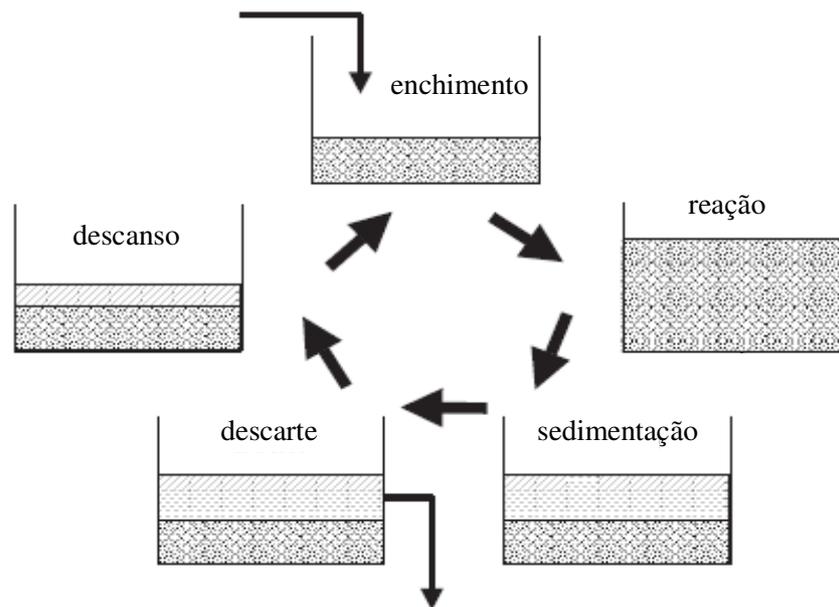


Figura 3.4 – Ciclo operacional do RBS (EPA, 1999).

O reator em bateladas seqüenciais é operado como mistura completa durante a fase de reação (Metcalf & Eddy, 2003). A mistura completa é requerida para homogeneização do licor misto, garantindo o contato efetivo entre a biomassa e a água residuária, a transferência de massa eficiente do volume líquido para o floco de lodo e a manutenção da massa de microrganismo em suspensão dentro do reator (Wilderer, 2001). A

resistência à transferência de massa da fase líquida deve ser minimizada, para que o oxigênio dissolvido seja disponível em quantidade adequada, possibilitando o bom desempenho no tratamento da água residuária. A agitação no meio líquido é fundamental, pois contribui para diminuição da resistência à transferência de massa gás-líquido, exercendo influência no desempenho do reator e no tempo de ciclo de reatores operando em bateladas seqüenciais.

3.3.1- Aplicação de reatores operando em bateladas seqüenciais para remoção de nitrogênio via nitrito

Os reatores em bateladas seqüenciais têm sido extensivamente estudados como alternativa aos processos de fluxo contínuo devido a sua eficiente retenção de biomassa e controle do processo. A aplicação do reator em bateladas seqüenciais permite controlar a qualidade do efluente, pois o descarte pode ser realizado somente após as características do efluente atenderem aos padrões de lançamento (Zaiat *et al.*, 2001).

Reatores em bateladas seqüenciais têm sido extensivamente usados, em escala de laboratório e piloto, em avaliações experimentais do desempenho no tratamento de águas residuárias doméstica e industrial (Artan e Orton, 2005). Na Tabela 3.6 pode ser verificado as variáveis nos estudos de remoção de nitrogênio por meio da via nitrito, o tipo de água residuária, as concentrações utilizadas nos estudos, Volume dos reatores em batelada seqüencial, a fonte externa de matéria orgânica, e a remoção ou a taxa de remoção de nitrogênio nas pesquisas.

Tabela 3.6 - Variáveis nos estudos de remoção de nitrogênio por meio da via nitrito

Referência	Variável	Água residuária	Concentração de N-amoniacal	Volume do Reator	Fonte de Carbono	Remoção ou taxa de desnitrificação de N	
Katsogiannis <i>et al.</i> (2003)	Temperatura	25 °C	Sintética	50 mg N-NH ₃ /L	1 L	Acetato	98 %
	OD	*					
	pH	7,2 a 7,3					
Fux <i>et al.</i> (2006)	Temperatura	30 e 32 °C	Efluente de digestor anaeróbio de lodo	1100 e 1200 mg N-NH ₃ /L	6 L	Etanol	85 a 90 %
	OD	1,5 mg/L					
	pH	*					
Macé <i>et al.</i> (2006)	Temperatura	30 °C	Efluente de digestor anaeróbio de FORSU*	120 mg N-NH ₃ /L	3 L	Ácido acético	100 %
	OD	1,4 mg/L					
	pH	7,4 e 8,6					
Galí <i>et al.</i> (2006)	Temperatura	30 ± 0,5 °C	Efluente de digestor anaeróbio de lodo	800 a 900 mg N-NH ₃ /L	3 L	Lodo hidrolisado/metanol	95 %
	OD	1,0 mg/L					
	pH	7,5 e 8,5					
Spagni <i>et al.</i> (2007)	Temperatura	20 ± 1 °C	Lixiviado	958 mg N-NH ₃ /L.	24 L	Acetato de sódio	14,6 mg N/(g SSV.h
	OD	0,5 - 1 mg/L					
	pH	NC*					
Dosta <i>et al.</i> (2007)	Temperatura	30 °C	Efluente de digestor anaeróbio de lodo	800 e 900 mg N-NH ₃ /L	3 L	Acetato de sódio	100 %
	OD	< 1 mg/L					
	pH	8,0					

Tabela 3.7 - Variáveis nos estudos de remoção de nitrogênio por meio da via nitrito-Continuação

Referência	Variável	Água residuária	Concentração de N-amoniacoal	Volume do Reator	Fonte de Carbono	Remoção ou taxa de desnitrificação de N	
Blackburne <i>et al.</i> (2008)	Temperatura	18 - 25 °C					
	OD	1,8 e 2,2 mg/L	Esgoto sanitário	43 mg N-NTK/L	10 L	*	94 %
	pH	NC*					
Spagni e Marsili-Libelli (2008)	Temperatura	20 °C					
	OD	*	Lixiviado	1199 mg N-NH ₃ /L	24 L	Acetato de sódio	95 %
	pH	*					

FORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos orgânicos; * - indisponível; NC – não foi controlado;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DA PESQUISA

A fase experimental da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Análise de Água do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Para a partida do sistema foi utilizado, como inóculo, lodo do sistema de lodo ativado da ETE CAGIF da Rede Sarah de Hospitais em Brasília tratando esgoto sanitário, indicado por Felipe (2008). A adaptação da biomassa ao lixiviado foi realizada por meio da diluição do lixiviado com esgoto sanitário. Durante o período de partida o reator foi operado somente de sob condição aeróbia com tempo de ciclo total de 24h, com objetivo de favorecer o processo de nitrificação. Após o período de partida, o RBS foi operado com dois tempos de ciclo com o objetivo de avaliar a oxidação no nitrogênio amoniacal na fase aeróbia.

O primeiro tempo de ciclo total utilizado foi de 48h, iniciado sempre no período da manhã, sendo: 24h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, utilizando etanol como fonte externa de matéria orgânica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação.

O segundo tempo de ciclo total avaliado foi de 72h: 48h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação. Os tempos das fases dos ciclos foram controlados por *timers* analógicos e foram escolhidos devido a dificuldade de monitorar o reator durante o período noturno (Figura 4.1).

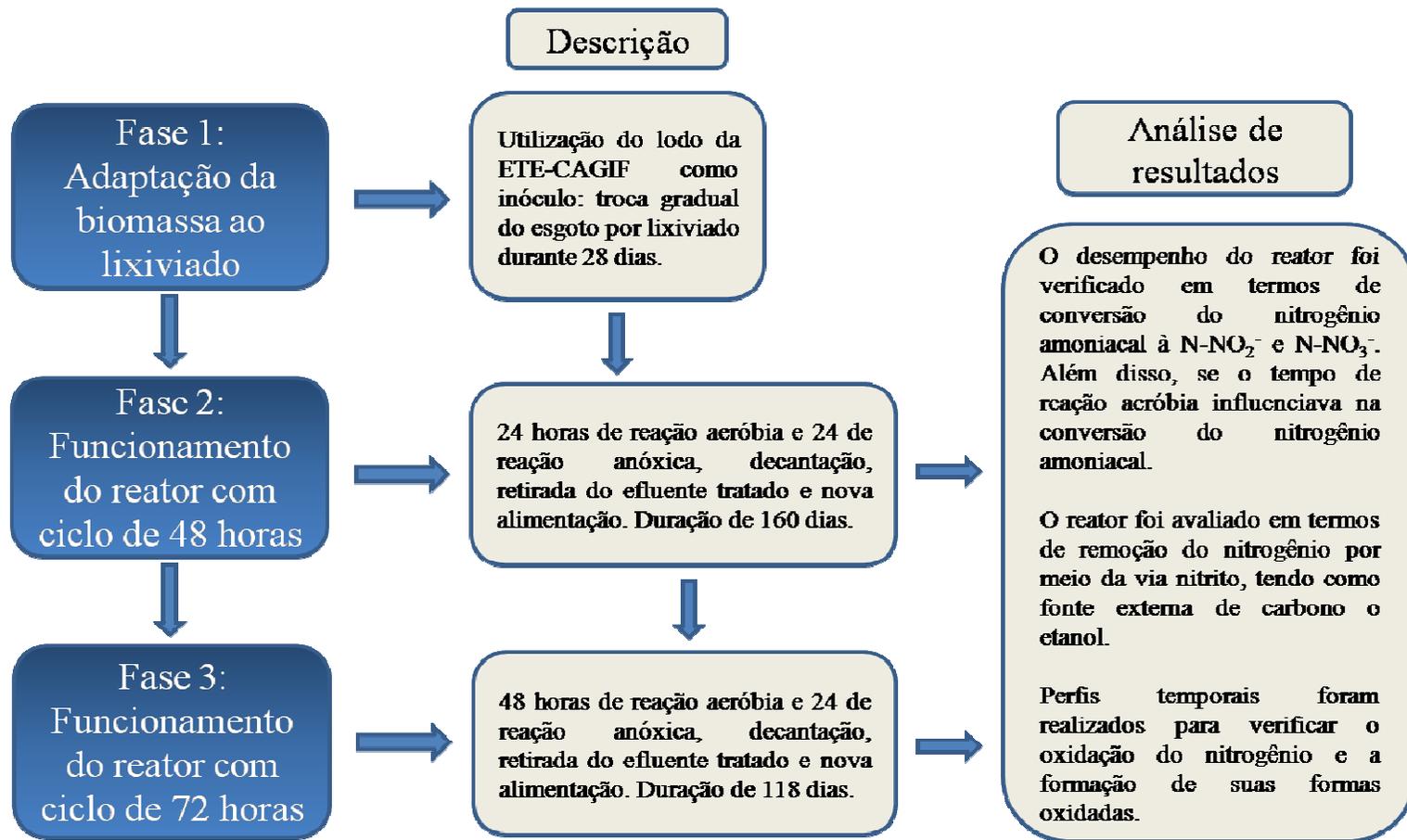


Figura 4.1 – Resumo das fases experimentais

4.2- DESCRIÇÃO DO REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS UTILIZADO

Para realização dos experimentos, foi utilizado um Reator em Bateladas Sequenciais confeccionado em acrílico, com altura 0,43 m e diâmetro de 0,29 m. Do volume total do reator, igual a 31L, 5L foram utilizados para biomassa e 10L para o lixiviado. Na Tabela 4.1 são apresentadas as características operacionais do RBS e na Figura 4.2 pode-se observar o esquema do aparato experimental, o reator em bateladas sequenciais, o sistema de agitação eletromecânico, os compressores de ar e a câmara para alimentação.

Tabela 4.1– Características operacionais do RBS
Características operacionais do RBS

Alimentação	Gravidade
Agitação	Eletro-mecânica
Aeração	Compressores de ar
Descarte	Gravidade

A alimentação do lixiviado bruto foi realizada por gravidade, por meio de uma tubulação lateral com registro que interligava a câmara de alimentação ao reator. O procedimento de alimentação foi feito de forma manual.

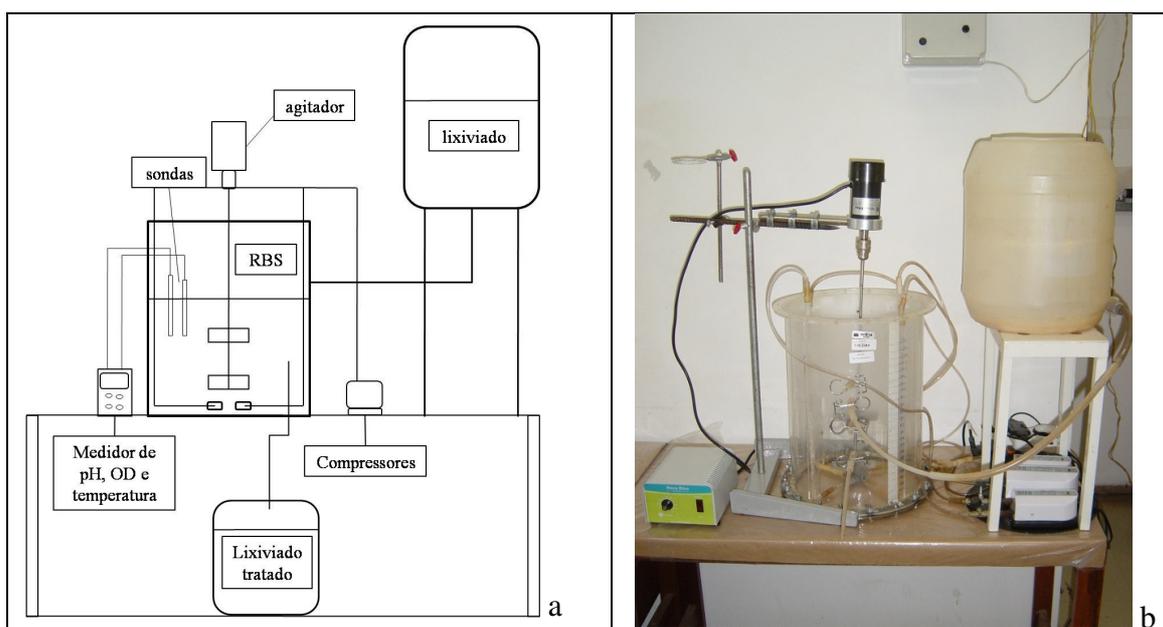


Figura 4.2 - (a) esquema do aparato experimental, (b) reator em bateladas seqüenciais, sistema de agitação eletromecânico, compressores de ar, câmara para alimentação.

O licor misto, durante o período de reação aeróbia, foi agitado por meio do sistema de aeração. O sistema de aeração 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). Os compressores possuíam dispositivos para ajuste da vazão de ar, porém os mesmos não foram usados, mantendo a vazão máxima possível durante todo o período de desenvolvimento do experimento. 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 micro-bolhas de ar.

Para garantir a agitação do licor misto e manutenção da homogeneidade durante a reação anóxica foi utilizado um agitador eletro-mecânico (marca Nova Ética, modelo 103). O sistema funcionou com velocidade de rotação constante de 100 rpm. O impelidor utilizado no sistema de agitação foi do tipo pá plana composta por seis lâminas.

O monitoramento da temperatura do licor misto, do valor do pH e da concentração do oxigênio dissolvido foi realizado com a utilização do medidor portátil Orion 4 Star com sonda para OD tipo 083010MD e sonda conjugada para pH/T-°C tipo ATC (9107BNMD). Um suporte para sondas foi instalado na parede do RBS, o que permitiu a submersão no licor misto apenas da parte sensível das sondas de OD e pH/Temperatura.

4.3- LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO

O lixiviado utilizado nesta pesquisa foi proveniente do aterro controlado Jockey Club, que recebe os resíduos da cidade de Brasília-DF (Figura 4.3). As amostras de lixiviado foram coletadas na tubulação de descarga na lagoa de acumulação do aterro.

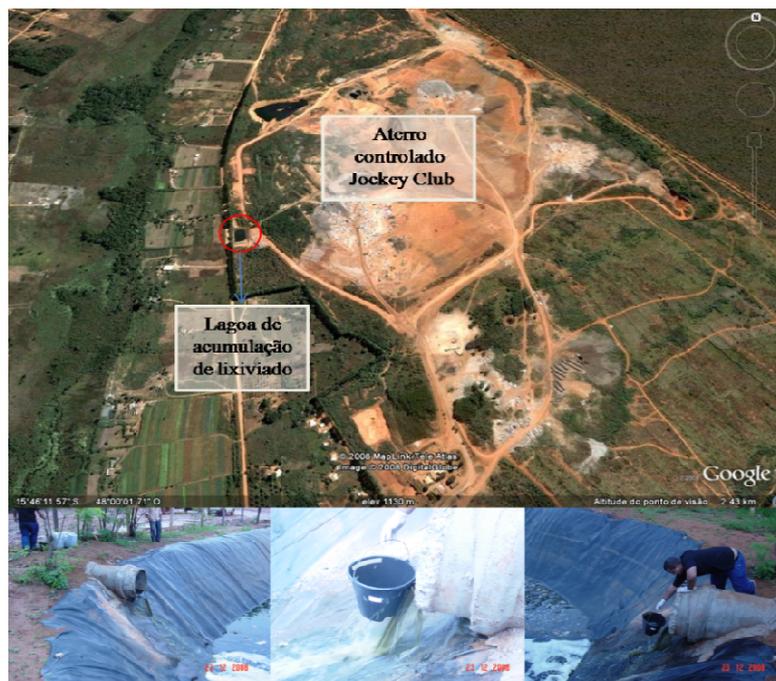


Figura 4.3 – Vista aérea do aterro Jockey Club, da lagoa de acumulação de lixiviado e de procedimentos de coleta.

As coletas das amostras do lixiviado eram realizada a cada 3 semanas, para garantir que o lixiviado utilizado nos experimentos era novo. O lixiviado bruto, antes do armazenamento, era caracterizado em termos de concentração de N-amoniacoal, N-nitrito, N-nitrato, N-NTK, N-NT (soma das parcelas N-NTK+N-nitrito+N-nitrato), Demanda Química de Oxigênio (DQO) bruta e filtrada, pH, alcalinidade parcial, alcalinidade total, Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixo (SSF) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).

As amostras de lixiviado eram armazenadas em recipientes com capacidade de 50L e submetidos a refrigeração em temperatura de 4 °C. Esse procedimento foi realizado para diminuir a degradação do lixiviado por microrganismos durante o período de armazenamento, de acordo com a recomendação de Spagni *et al.* (2007).

Para garantir que o lixiviado estaria sob temperatura ambiente no momento da alimentação do reator, uma alíquota era retirada no dia anterior ao início do ciclo e colocada na câmara de alimentação. No dia seguinte, o procedimento de alimentação do reator era realizado e uma parcela do lixiviado bruto era coletada para análise, com

objetivo de monitorar a ocorrência de mudança das características após o armazenamento.

4.4- INÓCULO

O reator foi inoculado com 15 litros de biomassa, o mesmo volume útil do reator durante o monitoramento. Como inóculo foi utilizado lodo de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) composta por sistema de lodo ativado tipo Bardenpho, ETE CAGIF da Rede Sarah de Hospitais em Brasília. O lodo foi coletado da tubulação de recirculação do decantador secundário para o tanque de reação, segundo recomendações de Felipe (2008). O lodo foi caracterizado em termos de sólidos totais (6000 mg/L) e sólidos suspensos (5000 mg/L).

4.5- DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

4.5.1- Fase 1 – Adaptação da biomassa ao lixiviado bruto

O lodo foi inserido no reator sem nenhum tratamento ou processamento prévio (15 litros) e logo após os sistemas de agitação e aeração foram acionados. No dia seguinte, os sistemas de aeração e agitação foram desligados e permitiu-se a sedimentação do lodo por uma hora, após a sedimentação, 10 litros do sobrenadante foram retirados, restando 5 litros de lodo. Ressalta-se que foi efetuada a alimentação apenas com esgoto sanitário coletado após o decantador primário da ETE-Norte em Brasília e que esse ciclo não foi monitorado.

Para o início do monitoramento a adaptação 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 (Tabela 4.2), com isso foi possível o aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente (Pollice *et al.*, 2002 e Liang e Liu, 2007).

Tabela 4.2– Ciclos de operação e porcentagem de lixiviado diluído em esgoto

Ciclo (n°)	Lixiviado %
1°	5%
2°	5%
3°	10%
4°	10%
5°	15%
6°	15%
8°	20%
9°	25%
10°	35%
11°	40%
12°	45%
13°	50%
14°	60%
17°	45%
18°	50%
19°	50%
21°	60%
22°	70%
24°	80%
25°	90%
26°	100%
27°	100%
28°	100%
32°	100%
35°	100%
49°	100%
51°	100%
53°	100%

Durante o período referente à adaptação da biomassa, o reator funcionou apenas com a fase nitrificante, de acordo com Macé *et al.* (2006). A duração do ciclo do reator no período de adaptação foi de 24h, sendo 22,5h para reação aeróbia, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação. Para garantir o tempo de duração das fases do ciclo foram utilizados timers analógicos que ligavam ou desligavam o sistema de agitação e aeração.

Os microrganismos foram considerados adaptados ao lixiviado no 28° dia de funcionamento do sistema, quando o reator foi alimentado somente com lixiviado pela

3º vez. Vale ressaltar que durante o período de adaptação da biomassa o reator funcionou somente com reação aeróbia, para favorecer o processo de nitrificação, além disso, alguns ciclos não foram monitorados.

4.5.2- Fase 2 e 3: Operação do RBS

4.5.2.1 Fase 2: funcionamento do reator com tempo total de ciclo de 48 h

Apesar do tempo de adaptação da biomassa ter sido de 28 dias, o primeiro ciclo com a fase desnitrificante só foi implementado no 56º dia de funcionamento do sistema, devido à ocorrência de inibição do processo de nitrificação, ajustes operacionais e metodológicos. Quando os casos de inibição do processo de nitrificação ocorreram, o procedimento tomado foi o descarte do lote de lixiviado bruto e nova coleta no aterro para nova alimentação. Vale ressaltar que a biomassa não foi descartada em nenhuma das situações em que foi observada a inibição da nitrificação.

O sistema experimental foi monitorado por 160 dias. A partir desse ciclo, o sistema foi operado com tempo de ciclo total de 48h (Figura 4.4), sendo 24h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação.

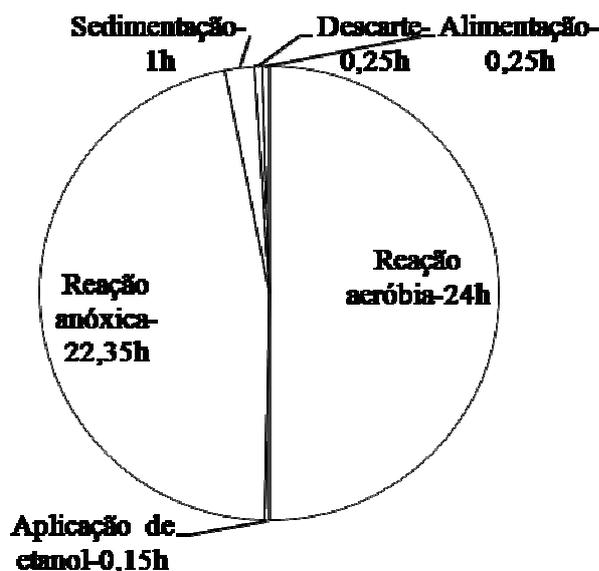


Figura 4.4 – Ciclo operacional do RBS, etapa um: ciclo de 48h.

O ciclo do reator tinha início com alimentação a partir de uma câmara de alimentação. A alimentação era realizada no período da manhã, essa operação era feita com os sistemas de aeração e de agitação ligados.

Um timer analógico desligava o sistema de aeração após 24h do início do ciclo. Esperava-se 10 minutos para que o oxigênio dissolvido fosse consumido. Uma alíquota de licor misto era retirada para determinar as concentrações de nitrito e de nitrato. Essas concentrações eram utilizadas no cálculo da quantidade necessária de fonte externa de matéria orgânica.

A fase desnitrificante era desenvolvida até a 46,5h do ciclo. Após o desligamento do sistema de agitação, iniciava-se a fase de sedimentação para separação da biomassa presente no licor misto do lixiviado tratado.

O descarte de parcela da biomassa começou a ser realizado a partir do 118º dia de funcionamento do reator. Desde a implementação da fase desnitrificante, a biomassa estava crescendo e refletindo no aumento da concentração de sólidos no licor misto, o que teve que ser controlado com retiradas eventuais de licor misto do reator. A retirada de licor misto foi executada na tentativa de controlar a concentração de sólidos suspensos voláteis em 4000 mg/L. A retirada de biomassa era realizada antes do início de cada ciclo, quando necessário, O licor misto era retirado com o sistema de agitação em funcionamento, o que permitiu que os sólidos fossem retirados de forma homogênea.

As variáveis monitoradas no lixiviado afluyente foram oxigênio dissolvido, pH, temperatura, concentração de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, alcalinidade total, alcalinidade parcial, NTK e nitrogênio total.

Durante a realização da Fase 2 foi verificado que o tempo de reação aeróbia não era suficiente para oxidar completamente o nitrogênio amoniacal, por isso foi necessário aumentar o tempo de reação aeróbia para 48h. O tempo de reação foi adotado, para facilitar a operação e monitoramento do reator.

4.5.2.2 Fase 3: funcionamento do reator com tempo total de ciclo de 72h

Após o período de funcionamento do sistema experimental com tempo de ciclo de 48h, o sistema passou a ser operado com tempo de ciclo de 72h, sendo 48h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação (Figura 4.5). O sistema foi monitorado por 118 dias nessa fase.

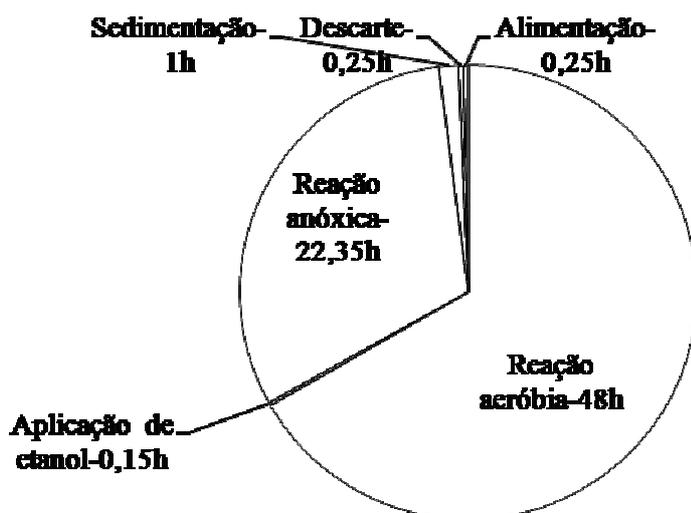


Figura 4.5 – Ciclo operacional do RBS, etapa um: ciclo de 72h.

As mesmas análises realizadas durante o funcionamento do reator com ciclo de 48h foram realizadas para o ciclo de 72h, ou seja, o lixiviado foi monitorado no início da fase de reação aeróbia, final da fase aeróbia ou início da fase desnitrificante e no final do ciclo.

4.5.2.3 Levantamento dos perfis temporais de concentrações das formas de nitrogênio, pH, OD e temperatura

Foram determinados quatro perfis temporais para monitorar o consumo e produção das formas de nitrogênio no licor misto, N-amoniaco, amônia livre ($N-NH_{3\text{livre}}$), ácido nitroso livre (HNO_2), nitrito ($N-NO_2^-$) e nitrato ($N-NO_3^-$). Além disso, a variação da concentração do oxigênio dissolvido, da demanda química de oxigênio, do valor do pH e da temperatura também foram monitorados. Os perfis foram determinados no 39º, 198º, 243º e 273º dia de funcionamento do reator. Vale ressaltar que os perfis não foram feitos em réplica.

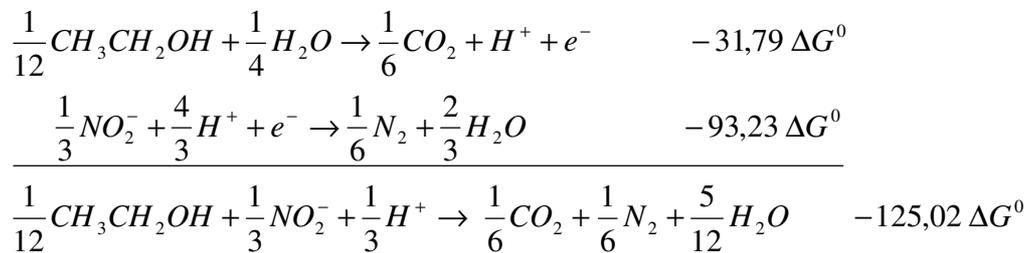
No perfil do 39º dia apenas a fase de reação aeróbia foi monitorada, assim como no 198º. Os perfis realizados no 243º e 273º dia foram monitorados tanto para fase de reação aeróbia quanto para fase desnitrificante.

4.5.2.4 Cálculo da demanda de fonte externa de matéria orgânica para fase desnitrificante.

O etanol (CH_3CH_2OH) foi utilizado como fonte externa de carbono para fase desnitrificante, de acordo com a recomendação de Fux *et al.* (2006). A quantidade de etanol era adicionada em função das quantidades de nitrogênio na forma de nitrito e na forma de nitrato. O cálculo da quantidade necessária de etanol foi realizado de acordo com USEPA (1993), desconsiderando a concentração de oxigênio dissolvido, e com as meias reações de oxidação-redução apresentadas em Metcalf & Eddy (2003).

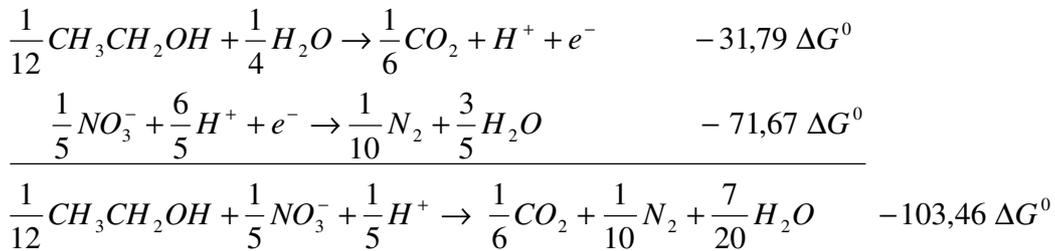
Após a fase de reação aeróbia, uma alíquota de licor misto era retirada para determinação das concentrações de nitrito e nitrato. A quantidade de etanol era adicionada em dose única. A seguir podem ser observadas as reações considerando o etanol como fonte externa de carbono e o nitrogênio na forma de nitrito e nitrato como acceptor de elétrons, além da relação entre o C/N (Equação 4.1 e Equação 4.2).

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



$$\text{Relação } \frac{C - Etanol}{N - Nitrogênio} = \frac{\frac{1}{12} \times 24}{\frac{1}{3} \times 14} = 0,4286 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.1)}$$

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



$$Relação \frac{C - Etanol}{N - Nitrogênio} = \frac{\frac{1}{12} \times 24}{\frac{1}{5} \times 14} = 0,7143 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.2)}$$

c) Informações necessárias:

- 1- GL do etanol = 99,3 %, obs.: considerado para os cálculos = 100 %
- 2- Densidade do etanol = 0,79 g/mL
- 3- Os cálculos foram realizados considerando o nitrogênio tanto na forma oxidada de nitrito quanto de nitrato.
- 4- Peso molecular do etanol = 46 g/mol

Conhecendo-se o volume útil do reator (15L) e a concentração de nitrogênio na forma de nitrito e nitrato é possível calcular a massa (g) total de nitrogênio presente no reator. Conhecendo-se também as relações C-Etanol/N é possível calcular a massa de etanol necessária para reduzir o nitrogênio.

Para avaliar a economia na demanda de fonte externa de carbono, os cálculos foram realizados considerando que o nitrogênio oxidado, presente no licor misto ao final da fase de reação aeróbia, estava na forma de nitrato. Com isso, a demanda de fonte externa de carbono era estimada para desnitrificação a partir do nitrato (sendo esse valor considerado 100 %). Com o valor previamente calculado da necessidade de fonte externa de carbono, em função da concentração de nitrito e nitrato, era possível obter a

porcentagem que esse valor representa dos 100 %. Por subtração era possível estimar a economia de fonte externa de carbono para cada ciclo de tratamento.

4.6- DESEMPENHO DO REATOR NA CONVERSÃO DO NITROGÊNIO AMONIAL E REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.

A avaliação do desempenho do RBS na conversão e na remoção do nitrogênio foi realizada por meio das análises físico químicas no afluente, no efluente da fase de aeração e no efluente final. Foram determinadas as concentrações do nitrogênio na forma amoniacal, nitrito, nitrato, NTK e nitrogênio total. A conversão do nitrogênio amoniacal pela oxidação biológica foi calculada utilizando a Equação 4.3.

$$\text{Conversão \%} = \frac{[N - NH_3(lb)] - [N - NH_3(ffa)]}{[N - NH_3(lb)]} \times 100 \quad \text{Equação (4.3)}$$

Na qual:

$N - NH_3(lb)$ = Concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado bruto

$N - NH_3(ffa)$ = Concentração de nitrogênio amoniacal no final da fase de reação aeróbia

A remoção do nitrogênio, pelo processo de nitrificação e desnitrificação, representada por meio do nitrogênio total, foi calculada utilizando-se a Equação 4.4. Vale ressaltar que o nitrogênio total não foi determinado por meio de uma metodologia analítica específica e sim que foi resultante da soma das parcelas de nitrogênio na forma de nitrito, nitrato e NTK.

$$\text{Remoção \%} = \frac{[N - NT(lb)] - [N - NT(ffa)]}{[N - NT(lb)]} \times 100 \quad \text{Equação (4.4)}$$

Na qual:

$NT(lb)$ = Concentração de nitrogênio total no lixiviado bruto

$NT(fc)$ = Concentração de nitrogênio total no final do ciclo de tratamento do reator

4.7- MONITORAMENTO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

As determinações analíticas foram realizadas para caracterização do lixiviado, avaliação da conversão do nitrogênio amoniacal, avaliação do desempenho do reator no acúmulo de nitrito e remoção do nitrogênio. Além disso, para monitoramento do sistema experimental, foram realizadas análises de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - American Public Health Association (APHA, 1999); Anthonisen *et al.* (1976); Ripley *et al.* (1986) e DR 2010 Spectrophotometer Handbook (HACH). Na Tabela 4.3 podem ser observados as variáveis, os métodos analíticos e as referências utilizadas.

Tabela 4.3– Variáveis para monitoramento e avaliação do desempenho do RBS.

Variável	Método	Referência
DQO mg/L	5220 D - método colorimétrico por refluxo fechado	APHA (1999)
pH	4500-H ⁺ B – método eletrométrico	
Temperatura °C	2550 B	
Oxigênio Dissolvido mg/L	4500 G – método do eletrodo com membrana	
Sólidos Totais (ST) mg/L	2540 B – sólidos totais seco em 103-105 °C	
Sólidos Totais Fixos (STF) mg/L	2540 E – sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	
Sólidos Totais Voláteis (STV) mg/L		
Sólidos Suspensos Totais (SST) mg/L	2540 D - sólidos suspensos totais seco em 103-105 °C	
Sólidos Suspensos Fixos (SSF) mg/L	2540 E – sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	

Tabela 4.4– Variáveis para monitoramento e avaliação do desempenho do RBS -

Continuação

Variável	Método	Referência
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) mg/L	2540 E – sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	APHA (1999)
Nitrogênio total Kjeldahl mg/L	Método 8075	DR 2010 Spectrophotometer Handbook - Hach
Nitrogênio amoniacal mg/L		APHA (1999)
N-Nitrito mg/L	Método 8153 (Sulfato ferroso)	DR 2010 Spectrophotometer Handbook - Hach
N-Nitrato mg/L	Método 8039 (redução por cádmio)	
Alcalinidade mg CaCO ₃ /L	Titulação com solução de ácido sulfúrico	Dilallo e Albertson (1996) modificado por Ripley <i>et al.</i> (1986)
Amônia livre (N-NH ₃ livre) mg/L*	-	Anthonisen <i>et al.</i> (1976)
Ácido nitroso livre (HNO ₂) mg/L*		

As amostras para análises de nitrogênio na forma de nitrito, de nitrato, da alcalinidade parcial, da alcalinidade total e da demanda química de oxigênio filtrada foram preparadas previamente. As alíquotas de licor misto retiradas do reator eram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante era filtrado em membrana de 0,45 µm (Ono, 2007), sendo que a amostra filtrada era utilizada nas determinações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o monitoramento do reator em bateladas seqüenciais: os dados experimentais referentes ao período destinado à adaptação da biomassa ao lixiviado, o desempenho do RBS com tempo de ciclo total de 48h, o desempenho do RBS com tempo de ciclo total de 72h. Além disso, os perfis temporais das formas de nitrogênio, do pH, da concentração de oxigênio dissolvido e temperatura obtidos nas fases 1,2 e 3.

5.1- LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO

De acordo com a caracterização do lixiviado bruto, apresentada na Tabela 5.1, não foram observadas concentrações significativas de N-NO_2^- e N-NO_3^- e a concentração média de nitrogênio amoniacal foi de 1224 ± 213 mg $\text{N-NH}_3/\text{L}$. A relação C/N por volta de 2,6, considerada baixa, segundo Pollice *et al.* (2002), torna a remoção biológica do nitrogênio por meio da via nitrito interessante, principalmente por motivos econômicos. O valor do pH variou pouco, como pode ser observado pelo valor do desvio padrão de 0,18, o que foi considerado benéfico, uma vez que a influência do pH na concentração de amônia livre favorece a manutenção de condições inibitórias aos microrganismos nitratantes no início dos ciclos operacionais.

Considerando os valores médios de alcalinidade e nitrogênio, a relação alcalinidade/N no lixiviado bruto indica que a alcalinidade disponível durante o processo de reação aeróbia foi insuficiente para manter o valor do pH em valores elevados.

A partir das análises de sólidos totais e sólidos suspensos, pode-se verificar que o lixiviado do aterro Jockey Club possui grande fração de sólidos na forma dissolvida.

Tabela 5.1- Estatística descritiva das características do lixiviado bruto utilizado no experimento.

Variáveis	Faixa		média	dp	n
	mínimo	máximo			
N-NH ₃ mg N/L	956	1703	1224	213	15
pH	8,10	8,68	8,35	0,18	15
Alc. Total mg CaCO ₃ /L	4570	6462	5944	440	15
Alc. Parcial mg CaCO ₃ /L	3901	5201	4603	488	15
DQO-bruta mg/L	2490	9030	3620	1953	15
DQO-filtrada mg/L	2405	8640	3438	1901	15
NTK mg N /L	1005	1478	1343	126	15
N-NO ₃ ⁻ mg N /L	ND*	17,0	3,0	5,0	15
N-NO ₂ ⁻ mg N /L	ND*	25,0	2,0	6,0	15
ST mg /L	7976	11156	9324	944	15
STV mg /L	1792	4110	2295	817	15
SS mg /L	121	306	193	79	15
SSV mg /L	72	270	157	85	15

ND* - Não Detectado

A demanda química de oxigênio do lixiviado variou consideravelmente durante o período de monitoramento. A DQO filtrada representou a maior parcela da DQO presente no lixiviado, a concentração média da DQO filtrada foi 3438 ± 1901 mg DQO/L. Verificou-se que a concentração da DQO no lixiviado bruto variou consideravelmente durante o período de monitoramento, confirmando a grande variabilidade das características do lixiviado de aterro de resíduos sólidos.

5.2- DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

5.2.1- Fase 1 – Partida do reator

A concentração de nitrogênio amoniacal no afluente ao sistema aumentou à medida que a porcentagem de lixiviado foi elevada (Figura 5.1), atingindo o valor máximo de 1274 mg N-NH₃/L no 28 ciclo de operação do reator. No efluente foram observadas concentrações maiores que 40 mg N-NH₃/L a partir do 3º ciclo, no 32º ciclo foram medidos 537,5 mg N-NH₃/L, indicando que, a partir do 3º ciclo do reator, 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 lixiviado,

utilizada para partida não apresentava a quantidade indicada para oxidação completa do nitrogênio (7,14 mg CaCO₃/mg N oxidado).

Durante o período de partida foi observado acúmulo de nitrito no sistema (Figura 5.1). As concentrações expressivas de nitrito começaram a ocorrer a partir do 6º ciclo, no qual 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 observadas 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 aclimatação e quando um novo ciclo era iniciado o reator já continha nitrito remanescente do ciclo anterior. A concentração de nitrato variou entre 1 e 2 mg N-NO₃⁻/L.

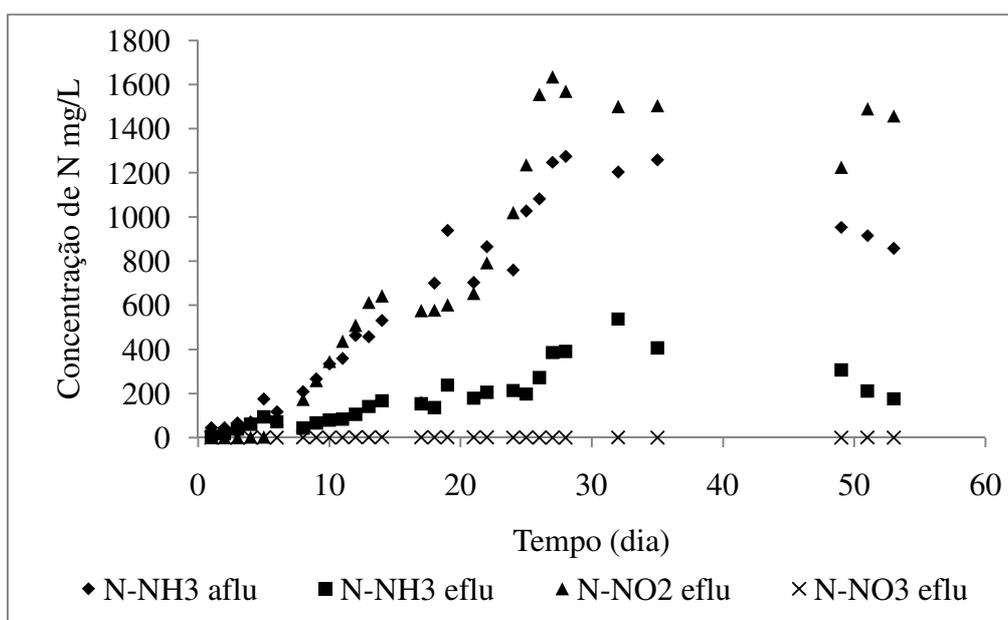


Figura 5.1 - Formas de nitrogênio durante o período de partida do sistema.

Na Tabela 5.2 podem ser observadas a porcentagem de lixiviado misturado ao esgoto sanitário, concentrações de N-amoniacal afluente, N-amoniacal efluente, nitrogênio convertido à nitrito e nitrato e concentrações de amônia livre no afluente durante o período de partida do sistema.

O acúmulo de nitrito observado durante a partida do sistema, provavelmente, foi favorecido pela concentração de amônia livre no início dos ciclos, nos quais foram

medidas concentrações entre 0,7 e 166 mg N-NH₃Livre/L, influenciada pelo valor do pH do afluente. Segundo Anthonisen *et al.* (1976), concentrações de Amônia Livre entre 0,1 e 1,0 mg N-NH₃Livre/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-NH₃Livre/L e 150 mg N-NH₃Livre/L. Porém, neste trabalho, não foi observada a inibição completa da nitratação na faixa de amônia livre indicada por Anthonisen *et al.* (1976). Resultado semelhante ocorreu no estudo de Liang e Liu (2007).

Tabela 5.2 - 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
8º	20%	208	44	79	25
9º	25%	266	67	75	53
10º	35%	333	80	76	129
11º	40%	359	85	76	33
12º	45%	463	106	77	45
13º	50%	457	141	69	39
14º	60%	531	167	69	42
17º	45%	158	153	3	15
18º	50%	700	136	81	69
19º	50%	938	238	75	75
21º	60%	703	179	75	68
22º	70%	864	206	76	166
24º	80%	760	214	72	126
25º	90%	1027	198	81	87
26º	100%	1082	272	75	104
27º	100%	1247	386	69	124
28º	100%	1274	391	69	152
32º	100%	1203	537	55	149
35º	100%	1258	407	67	147
49º	100%	952	307	67	89
51º	100%	915	212	77	378
53º	100%	858	176	79	388

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), 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. Acredita-se que as concentrações baixas 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 alcalinidade total (Figura 5.2) indicaram que o processo de nitrificação ocorreu de forma satisfatória, o que foi confirmado pelas baixas alcalinidades no efluente e variação no valor do pH.

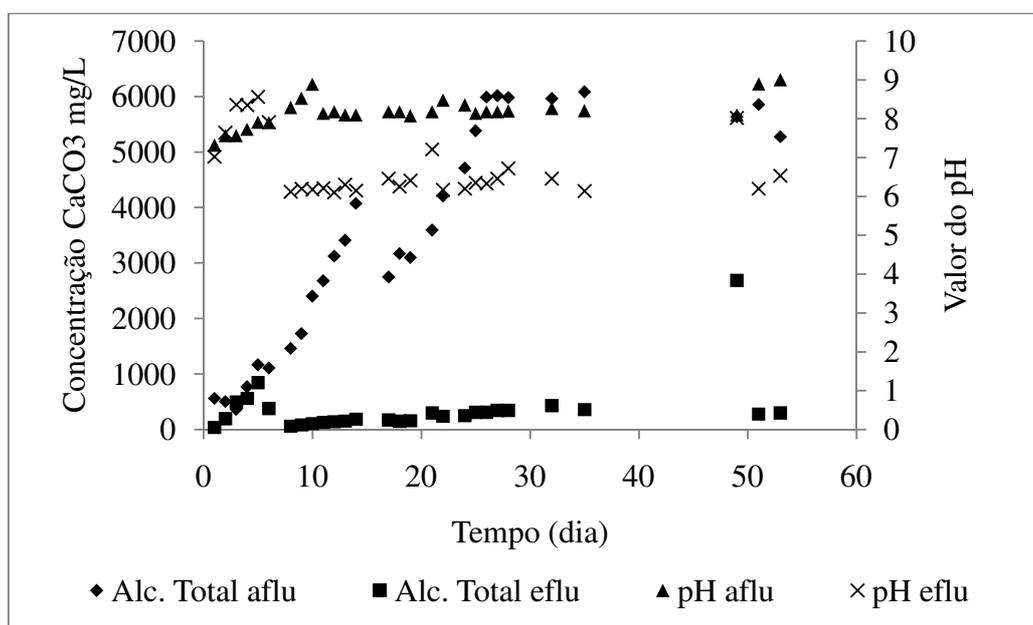


Figura 5.2 - Concentrações de Alcalinidade Total (afluente e efluente) e valor do pH (afluente e efluente) durante a partida.

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

5.2.2- Fase 2: Desempenho do reator com tempo de ciclo total de 48h

A adaptação da biomassa ocorreu no 28^a ciclo monitorado. Essa consideração foi feita após o terceiro ciclo alimentado somente com lixiviado. O primeiro ciclo com a fase

desnitrificante só foi realizado no 54º dia de monitoramento do reator, devido a ocorrências de inibição da nitrificação e ajustes metodológicos para determinação das concentrações das formas de nitrogênio.

Após a implementação da fase anóxica, o reator funcionou sob as condições citadas anteriormente em 4.5.2.1 por um período de 106 dias. Na Figura 5.3 pode-se observar a concentração do nitrogênio no afluente e no efluente do sistema experimental, além do desempenho do RBS na conversão do nitrogênio amoniacal.

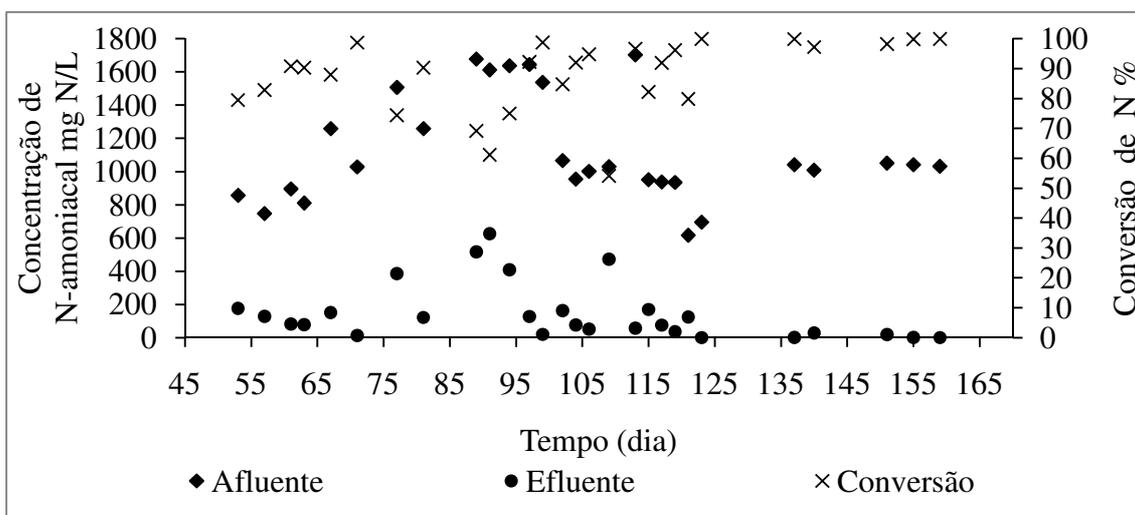


Figura 5.3 - Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente e efluente) e conversão de nitrogênio amoniacal no período de monitoramento com tempo de ciclo total de 48h.

A partir da Figura 5.3, observa-se que o reator desempenhou bem a conversão do nitrogênio amoniacal para as formas oxidadas. O que pode ser confirmado ao verificar que a conversão de nitrogênio variou entre 54 e 99,96 %, com média de 86 % (± 12), resultando em efluente final com valores de concentração de nitrogênio amoniacal de 0,5 a 625 mgN/L e média de 141 mg N/L. Esses valores são condizentes com o resultado encontrado no trabalho de Lai *et al.* (2004), que operaram um RBS sem controle do pH, no qual 50 % do nitrogênio foi convertidos para formas oxidadas de nitrito e nitrato, e de Spagni e Marsilli-Libelli (2008) que monitoraram um RBS no qual 98 % do nitrogênio presente em lixiviado de aterro de resíduos sólidos era oxidado. A estatística descritiva da concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente pode ser verificada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Dados da estatística descritiva das concentrações afluente e efluente de N-amoniaco durante o período de monitoramento do RBS com ciclo de 48h.

Variável	Afluente					Efluente				
	mínimo	máximo	X	sd	n	mínimo	máximo	X	sd	n
N-NH3	617	1702,59	1127	320	24	ND*	625,75	146,91	172	24

ND – não detectado

Na Figura 5.4 são apresentados os valores da relação de alcalinidade/nitrogênio no lixiviado bruto ao longo do período de monitoramento. Observa-se que durante a maior parte dos ciclos a disponibilidade de alcalinidade permaneceu abaixo do valor teórico (7,14 mg CaCO₃/mg N) necessário para nitrificação do nitrogênio amoniacal.

Segundo Lai *et al.* (2004), a deficiência de alcalinidade influenciou na diminuição da oxidação do nitrogênio amoniacal para as formas oxidadas de N-nitrito e N-nitrato, o que leva a inferir que situação semelhante ocorreu nessa pesquisa, uma vez que foi verificado que a quantidade de alcalinidade disponível foi geralmente inferior ao necessário para oxidação completa do nitrogênio (7,14 mg CaCO₃/mgN).

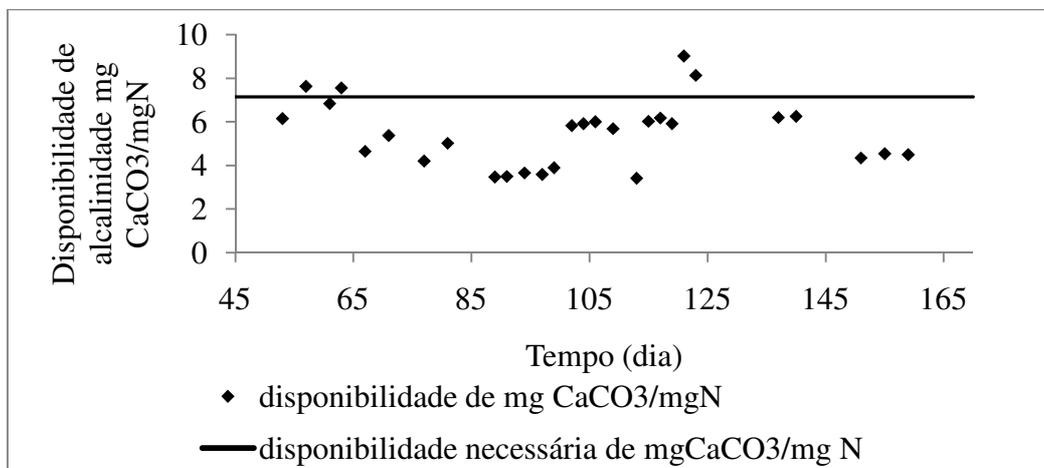


Figura 5.4 – Disponibilidade de alcalinidade/nitrogênio no lixiviado bruto no período de monitoramento com tempo ciclo total de 48h.

O acúmulo de nitrito na fase aeróbia foi observado ao longo de todo o período de monitoramento (Figura 5.5), com exceções dos dias 77°, 91°, 109° e 121°, porém, essas ocorrências, provavelmente estão relacionadas com inibição da nitrificação, devido a presença de compostos tóxicos no lixiviado bruto, pois as concentrações de nitrato também foram baixas (Figura 5.6).

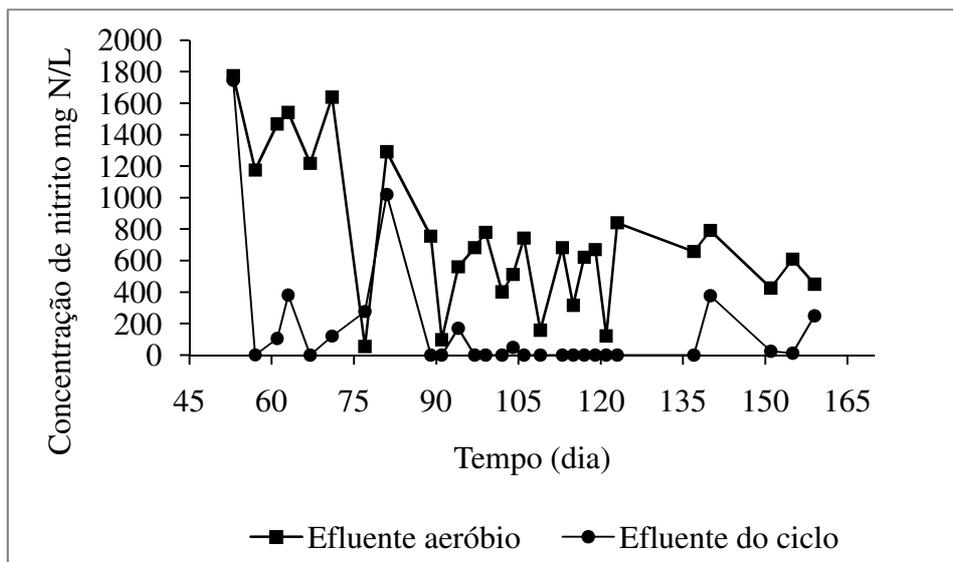


Figura 5.5 - Concentrações de N-nitrito (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.

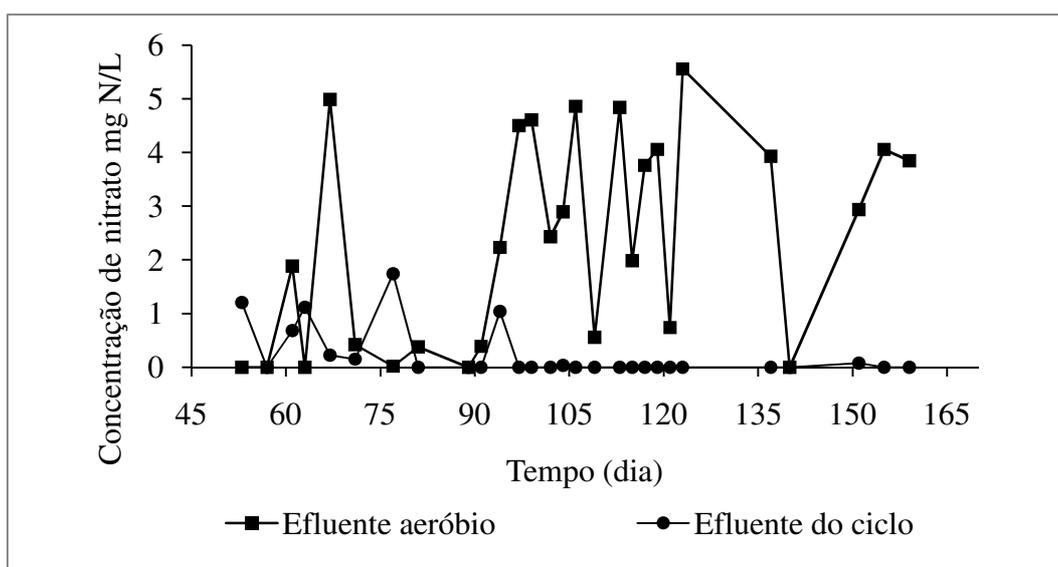


Figura 5.6 - Concentrações de N-nitrato (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.

A literatura disponível abordando o acúmulo de nitrito em processos biológicos contém informações a respeito dos métodos e estratégias adotadas para tal fim. Os métodos são baseados na regulação apropriada de fatores que, individuais ou combinados, exercem influência na taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes, como: temperatura (Verstraete e Philips, 1998; Ilies e Marvinic, 2001; Philips *et al.*, 2002; Jianlong e Ning, 2004), pH (Bae *et al.*, 2002; Ruiz *et al.*, 2003; Pambrun *et al.*, 2008), concentração de amônia livre e ácido nitroso livre (Anthonisen *et al.*, 1976; Kim *et al.*, 2006; Liang e Liu, 2007), oxigênio dissolvido (Bae *et al.*, 2002; Ciudad *et al.*, 2005; Ruiz *et al.*, 2006)

e fonte de carbono inorgânico (Weet e Rauch, 2003). Ressaltando-se que, em todos os trabalhos citados, as variáveis foram controladas para alcançar o acúmulo do nitrito no processo.

Nesta pesquisa, como informado no tópico 4.4.2 (Materiais e Métodos), esses fatores não foram controlados, seguindo as sugestões de resultados de trabalhos em sistemas experimentais que não tiveram todos os parâmetros controlados.

É necessário inferir quais condições favoreceram o acúmulo de nitrito, como a característica do lixiviado bruto (média 1109 ± 320 mg N-NH₃/L), que em combinação com os valores de pH e temperatura influenciaram na formação de amônia livre entre 101 e 768 mg N-NH_{3livre}/L.

A concentração de amônia livre medida no início dos ciclos, segundo Anthonisen *et al.* (1976), encontrava-se dentro da faixa e em algumas situações extrapolava a quantidade considerada inibitória, 10 a 150 mg N-NH_{3livre}/L, o que causaria a inibição dos microrganismos nitritantes e nitratantes. Entretanto, observou-se apenas a inibição parcial da formação do nitrato, detectado por meio da presença do nitrito no licor misto após a fase aeróbia. Resultado semelhante foi observado por Liang e Liu (2007) no estudo de fatores que influenciam o acúmulo de nitrito em lixiviado. Esses autores relataram que concentrações de amônia livre de 224 mg N-NH_{3livre}/L não resultaram na inibição completa da nitrificação. Esse fato pode estar relacionado com a adaptação dos microrganismos nitritantes às concentrações elevadas de amônia livre.

Além da explicação anterior, a temperatura também pode ter favorecido o acúmulo de nitrito. Durante esse período do monitoramento, foi possível medir temperaturas no licor misto entre 23 e 30 °C. Em trabalhos nos quais a temperatura foi mantida em um valor específico, como Ciudad *et al.* (2005) (25°C), Spagni *et al.* (2007) (20 °C) e Galí *et al.* (2006) (30 °C), aparentemente a manutenção da temperatura contribuiu para o acúmulo de nitrito. Para Galí *et al.* (2006), temperaturas superiores a 20 °C já contribuem para o acúmulo de nitrito. Então, infere-se que, mesmo sem o controle da temperatura, houve contribuição dessa variável ao acúmulo de nitrito.

Em alguns ciclos, como exemplo 94° e 140°, foi observado que o efluente do reator

ainda continha concentrações elevadas de nitrito e nitrato, indicando que o tempo de reação anóxica não foi suficiente para desenvolver completamente o processo de desnitrificação, sendo necessário aumentar o tempo de reação anóxica, porém isso não foi realizado.

A remoção do nitrogênio foi verificada por meio da determinação das formas de nitrogênio N-NTK, N-nitrito e N-nitrato (Nitrogênio Total) no afluente e no efluente do RBS. Na Figura 5.7 pode ser observado o desempenho do sistema na remoção de nitrogênio durante o período monitorado e a porcentagem de nitrogênio removido.

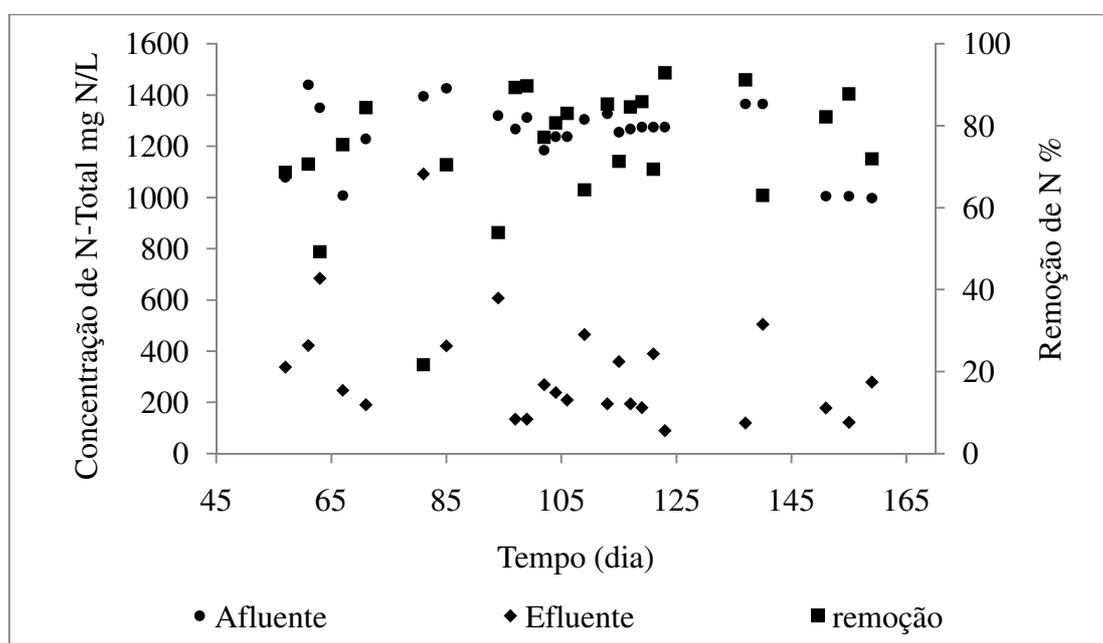


Figura 5.7 - Concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h e porcentagem de remoção de nitrogênio.

Na Figura 5.7, observa-se que o reator desempenhou de forma satisfatória a remoção do nitrogênio do lixiviado, confirmado ao calcular que a remoção de nitrogênio variou entre 22 e 93 %, com média de 75 ± 16 %. O desempenho baixo na remoção de nitrogênio, ocorrido no 81º dia, no qual a remoção foi apenas 22 %, pode ser resultado da falha do sistema controlador de rotação do agitador eletro-mecânica, o que causou turbulência e conseqüente aeração do licor misto, inibindo a fase desnitrificante. O que favoreceu o consumo do etanol com uso preferencial do oxigênio e não do nitrito e nitrato como oxidante.

Além dos resultados discutidos anteriormente, como conversão de N-amoniaco, acúmulo de nitrito, oxidação do nitrito à nitrato e remoção do nitrogênio, outras variáveis consideradas clássicas para avaliação do processo de nitrificação/desnitrificação são a variação do valor do pH e da alcalinidade, como discutido a seguir.

O valor do pH no lixiviado bruto variou de 8,2 a 9,2, com valor médio de 8,6. Nos ciclos de tratamento foi possível verificar, de forma clara, o efeito da remoção do nitrogênio amoniacal no valor do pH (Figura 5.8), com diminuição do mesmo na fase de reação aeróbia e aumento na fase desnitrificante. No entanto, com relação à alcalinidade, não foi possível verificar a mudança de acordo com as fases do processo de tratamento, pois as determinações foram realizadas apenas no início e no final dos ciclos de tratamento.

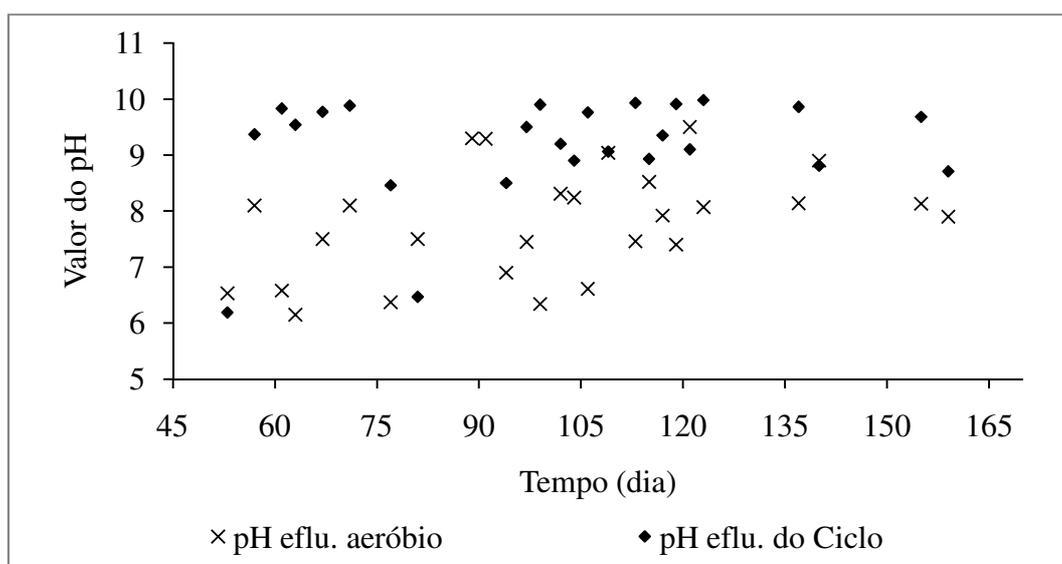


Figura 5.8 - Comportamento do valor do pH: pH afluente, pH efluente da fase aeróbia e pH efluente do ciclo do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h.

Por se tratar de um reator funcionando em regime de bateladas seqüenciais (sem fluxo contínuo), optou-se por não apresentar a aplicação de nitrogênio na forma de carga (vazão x concentração = kg N/dia) ou carga volumétrica de nitrogênio aplicado no reator (carga/volume útil do reator = kg N/m³dia). Então, a aplicação do nitrogênio foi expressa em mg N/mg SSVLM, que permitiu quantificar o nível de nitrogênio a que a biomassa era submetida no início de cada ciclo.

Assim, na Figura 5.9, pode ser verificado que a aplicação de nitrogênio teve a tendência a decrescer ao longo do monitoramento, variando entre 518 mg N/mg SSVLM no 53º dia e 118 mg N/mg SSVLM no 121º dia. A diminuição da aplicação de nitrogênio ocorreu em função do crescimento da biomassa, que aumentou de 1,66 mg SSVLM/L no 53º dia para 5,77 mg SSVLM/L no 159º dia de operação.

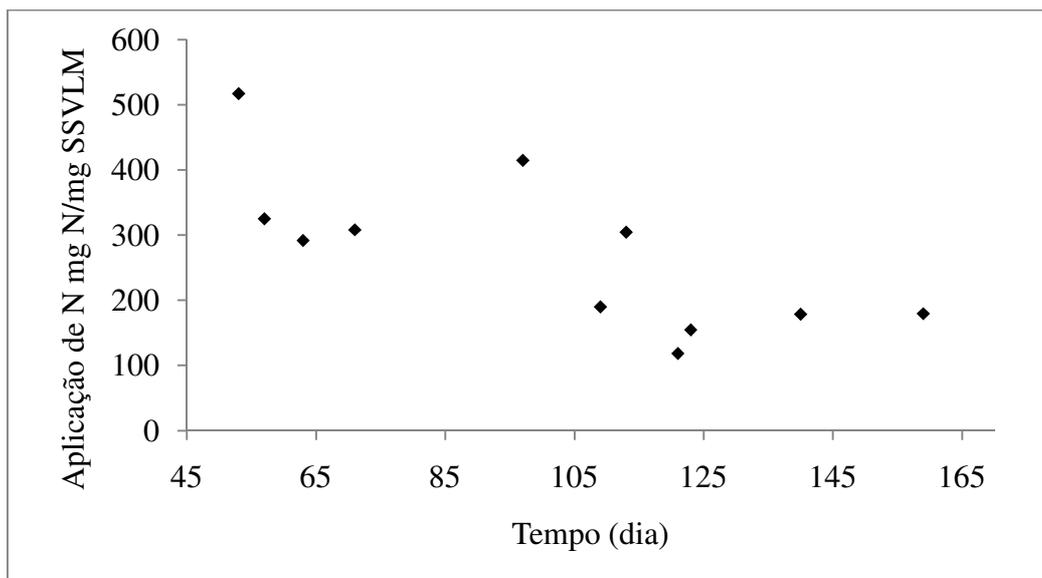


Figura 5.9 - Aplicação de massa de nitrogênio por massa de microrganismos medidos como SSVLM durante o período de monitoramento com ciclo de 48h.

O descarte de biomassa passou a ser realizado a partir do 118º dia de monitoramento do reator, devido ao crescimento de biomassa, o que influenciou no aumento da concentração de sólidos no licor misto. Descartes eventuais de licor misto foram realizados para manter a concentração de biomassa em 4000 mg SSV/L.

5.2.2.1 Perfil temporal 39º dia

A realização dos perfis temporais das formas de nitrogênio, da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH foram realizados no 39º ciclo. Neste perfil, apenas a fase de reação aeróbia foi monitorada. Na Figura 5.10 podem ser verificados as formas de nitrogênio, concentração do oxigênio dissolvido, variação da temperatura e do valor do pH no perfil.

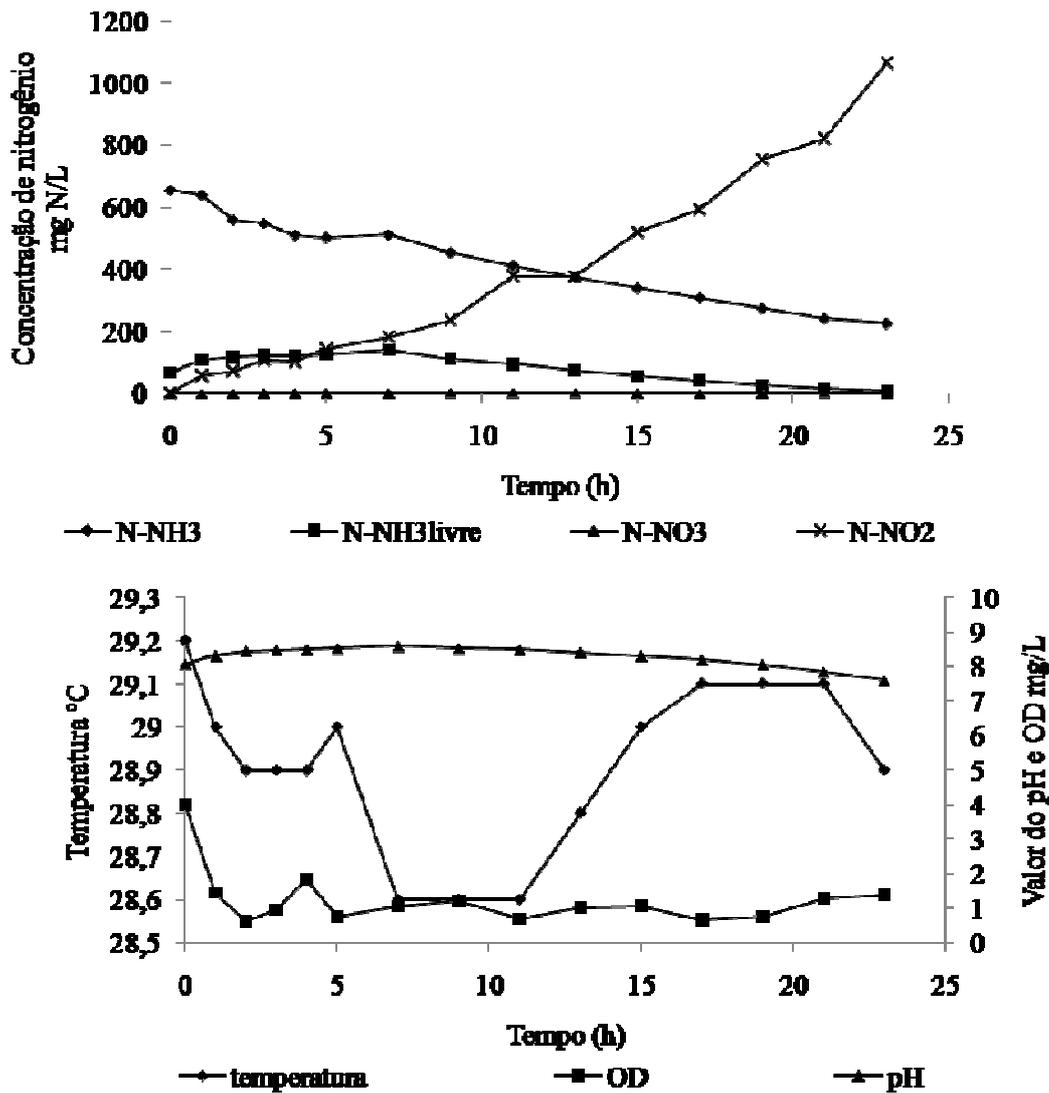


Figura 5.10 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 39º dia.

No perfil realizado no 39º dia o tempo de monitoramento durou 23h, foi verificado se o nitrogênio amoniacal era oxidado durante as 24h de duração da fase aeróbia, o que não ocorreu, provavelmente por deficiência de alcalinidade, de acordo com Lai *et al.* (2004), ou devido à interrupção do processo, já que o sistema foi controlado por meio da duração da fase de reação.

A concentração de nitrato manteve-se baixa, o que demonstra a ocorrência de inibição da nitratação. Em relação ao nitrito, foi observado acúmulo e manutenção de concentrações elevadas.

A concentração de amônia livre alcançou 140 mg N-NH₃livre/L após 7h de funcionamento. Não foi verificada a ocorrência de inibição da nitrificação, o que poderia acontecer segundo Anthonisen *et al.* (1976). De acordo com Liang e Liu (2007), em concentrações elevadas de amônia livre pode ocorrer a inibição da nitratação e não ocorrer a inibição da nitratação.

O ácido nitroso livre alcançou a concentração máxima de 0,24 mg HNO₂/L, a qual está na faixa, entre 0,22 a 2,8 mg/L, que segundo Anthonisen *et al.* (1976), ocorre a inibição da nitrificação. Esse fenômeno não foi observado, provavelmente, por causa da formação de ácido nitroso em concentrações consideradas inibitórias somente nas horas finais do ciclo.

A concentração de oxigênio dissolvido no início do ciclo foi elevada (4,0 mg/L) e diminuiu após a primeira hora devido a oxidação do nitrogênio. Porém, verificou-se claramente a tendência da manutenção da concentração em torno de 1 mg/L, o que provavelmente favoreceu o acúmulo de nitrito. No entanto, o acúmulo também pode ter sido influenciado pela temperatura, que variou entre (28,6 a 29,2 °C).

5.2.2.2 Perfil temporal 198° dia

Na realização do perfil do 198° dia, apenas a fase de reação aeróbia foi monitorada, assim como no 39° ciclo. Esse perfil foi realizado durante a etapa dois, porém nesse perfil foi constatada a necessidade do aumento do tempo de reação aeróbia, pois em 24h de reação a concentração de nitrogênio amoniacal ainda era elevada.

O perfil durou 48h, a concentração inicial de nitrogênio foi 476 mg N-NH₃/L e a final foi 11 mg N-NH₃/L. Foi verificado que a concentração de amônia livre aumentou nas primeiras horas do perfil, alcançando valor máximo de 217 mg N-NH₃livre/L (Figura 5.11), devido a grande dependência do valor do pH, que também aumentou no início do ciclo. A concentração de nitrato variou entre 1 e 4 mg N-NO₃⁻/L. Segundo Gee e Kim (2004), a elevação do valor do pH durante a nitrificação pode ocorrer por causa do stripping do dióxido de carbono (CO₂) resultante da aeração e agitação do licor misto. Na Figura 5.13 podem ser verificadas as formas de nitrogênio, concentração do oxigênio dissolvido, variação da temperatura e do valor do pH no perfil.

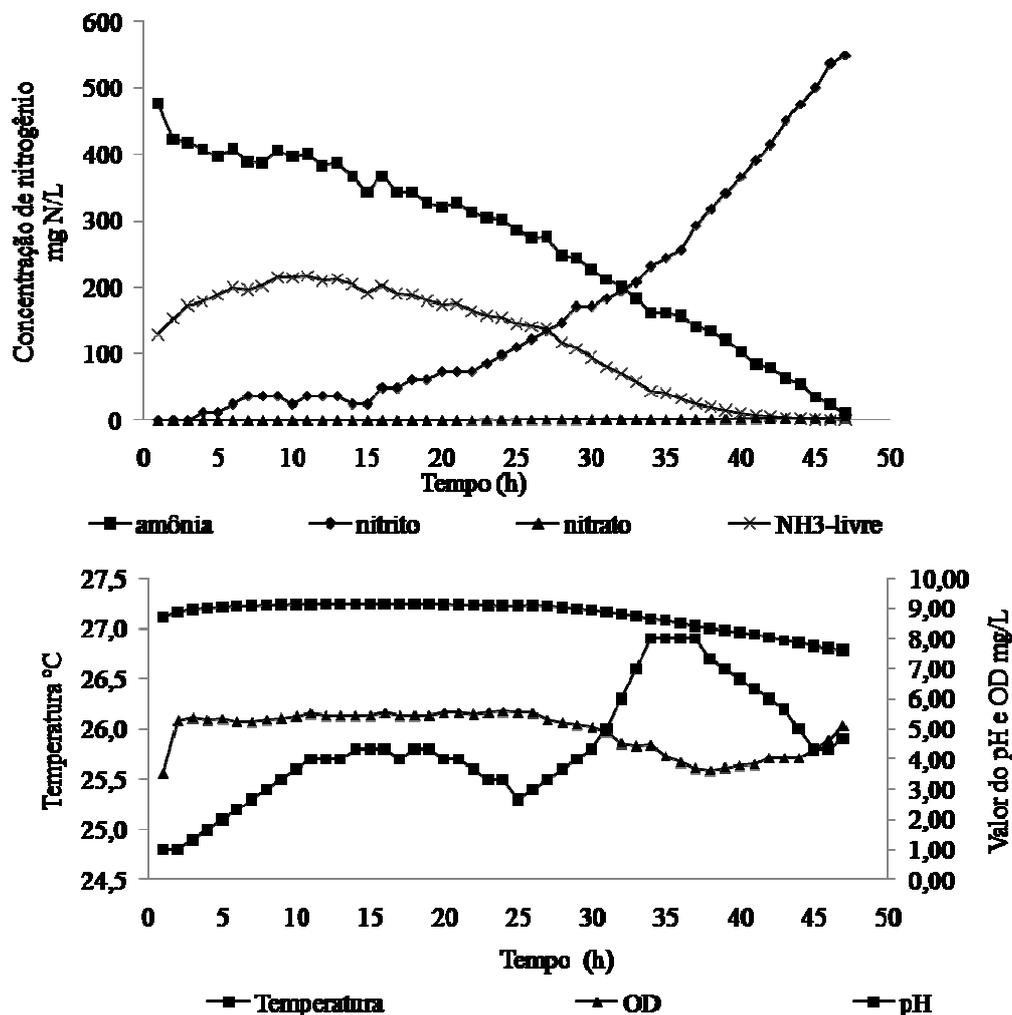


Figura 5.11 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 198º dia.

Nesse perfil não foi verificada a inibição da nitratação. As concentrações de nitrito e nitrato foram semelhantes durante todo o tempo de monitoramento. Segundo Villaverde *et al.* (2000), é possível ocorrer adaptação dos microrganismos nitratantes às concentrações elevadas de amônia livre, quando submetidos a essa condição por períodos longos, o que provavelmente explicaria a grande concentração de nitrato no licor misto do RBS.

A concentração de ácido nitroso livre foi baixa em todo o período de realização do perfil, alcançando o valor máximo de 0,078 mg HNO₂/L em 48h. Esse valor foi bem

abaixo do informado por Anthonisen *et al.* (1976) como causador da inibição da nitrificação.

A concentração de oxigênio dissolvido teve como valor médio 4,9 mg/L, provavelmente resultante da diminuição da taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal. Essa concentração é considerada elevada para ocorrência do acúmulo de nitrito (Aslan *et al.*, 2009).

Porém, no trabalho de Gee e Kim (2004) foi possível acumular nitrito em um RBS tratando sobrenadante de digester anaeróbio de lodo, no qual a concentração de oxigênio dissolvido foi mantida acima de 4 mg/L.

5.2.3- Fase 3: Desempenho do reator com tempo de ciclo total de 72h

A partir do 164º dia, o sistema passou a funcionar com tempo de ciclo de 72h, sendo 48h para reação aeróbia, 22,5h para reação anóxica, 1h para sedimentação, 0,5h para descarte e alimentação. Na Figura 5.12 pode-se observar os valores das concentrações de nitrogênio amoniacal no afluente e no efluente do RBS, e o desempenho do RBS na conversão do nitrogênio amoniacal.

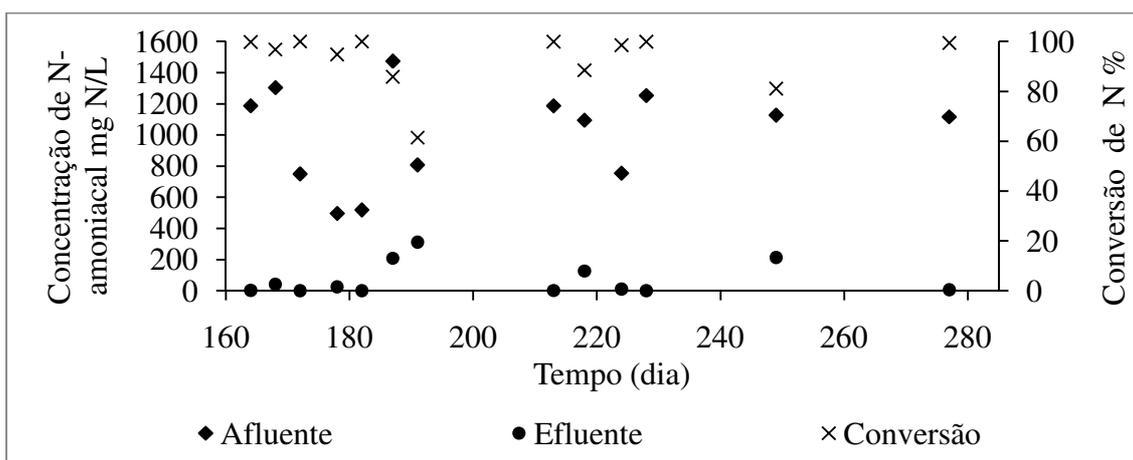


Figura 5.12 - Concentrações de nitrogênio amoniacal (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 48h e conversão de nitrogênio.

O desempenho do processo de remoção do nitrogênio depende do desenvolvimento eficiente da nitrificação, com a conversão do nitrogênio para nitrito e nitrato. A partir da

Figura 5.10 verifica-se que a conversão de nitrogênio amoniacal foi elevada, a variação verificada foi entre 61 e 99,99 %, com média de 88 % (± 19). Comparando com a conversão da amônia durante o período de funcionamento com ciclo de 48h, aparentemente, não há diferença de desempenho, uma vez que nos dois períodos monitorados as conversões foram próximas de 100 %. A variação da concentração de nitrogênio amoniacal afluyente e efluente, como pode ser verificada na Tabela 5.4, foi grande. A variação no afluyente, naturalmente, foi resultante da característica do lixiviado bruto (Lema *et al.*, 1988), porém, a variação no efluente estava relacionada à oxidação do nitrogênio para as formas oxidadas de nitrito e nitrato.

Tabela 5.4- Dados da estatística descritiva das concentrações afluyente e efluente de N-amoniacal durante o período de monitoramento do RBS com ciclo de 72h.

Variável	Afluyente					Efluente				
	mínimo	máximo	X	sd	n	mínimo	máximo	X	sd	n
N-NH ₃	495	1473,04	1005	307	13	ND*	311,57	73,13	106	13

ND- não detectado

O acúmulo de nitrito na fase aeróbia também foi alcançado na etapa dois, devido às mesmas condições que favoreceram o acúmulo na etapa um. Verifica-se na Figura 5.13 que, a maior concentração de nitrito medida na etapa dois foi 530 mg N-NO₂⁻/L.

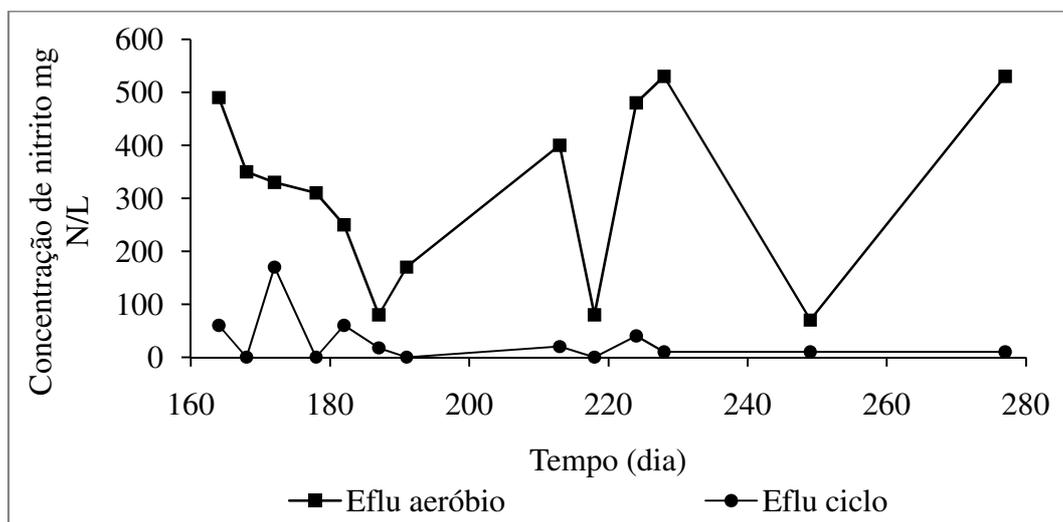


Figura 5.13 - Concentrações de N-nitrito (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h.

Casos de inibição da nitrificação também ocorreram na etapa dois, foram medidas baixas concentrações tanto de nitrito quanto de nitrato no 187º, 218º e 249º dia. Sob as condições de operação do reator, não foi possível inibir completamente a oxidação do

nitrito, o que resultou na formação de nitrato (Figura 5.14) em concentrações proporcionais ao nitrito. Porém, foi possível economizar fonte externa de matéria orgânica para remoção do nitrogênio.

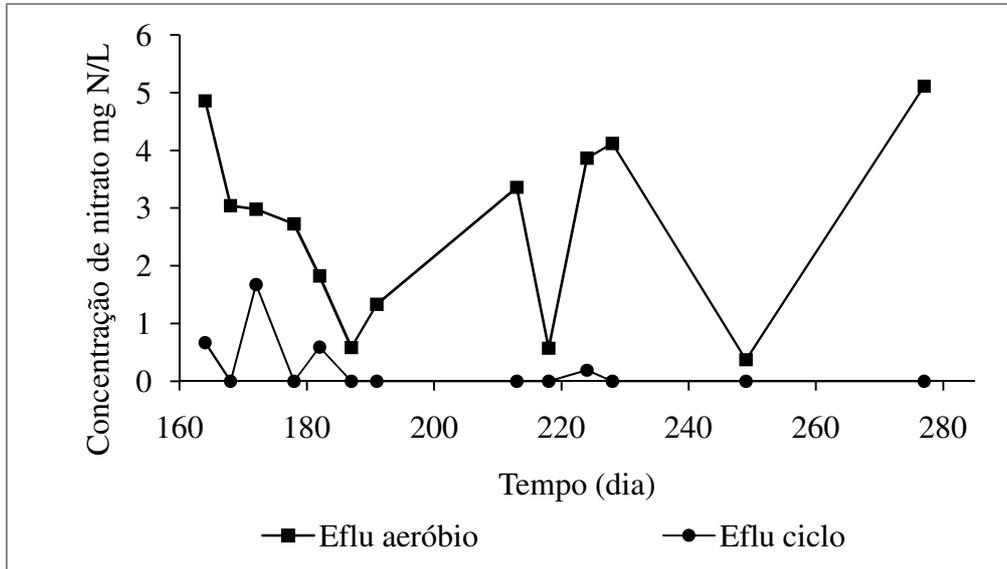


Figura 5.14 - Concentrações de N-nitrato (Efluente da fase de reação aeróbia e efluente do ciclo) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h.

Na Figura 5.15 podem ser observadas as concentrações de nitrogênio total medidas no afluente e no efluente do RBS durante o período monitorado, além da porcentagem de remoção do nitrogênio no sistema experimental.

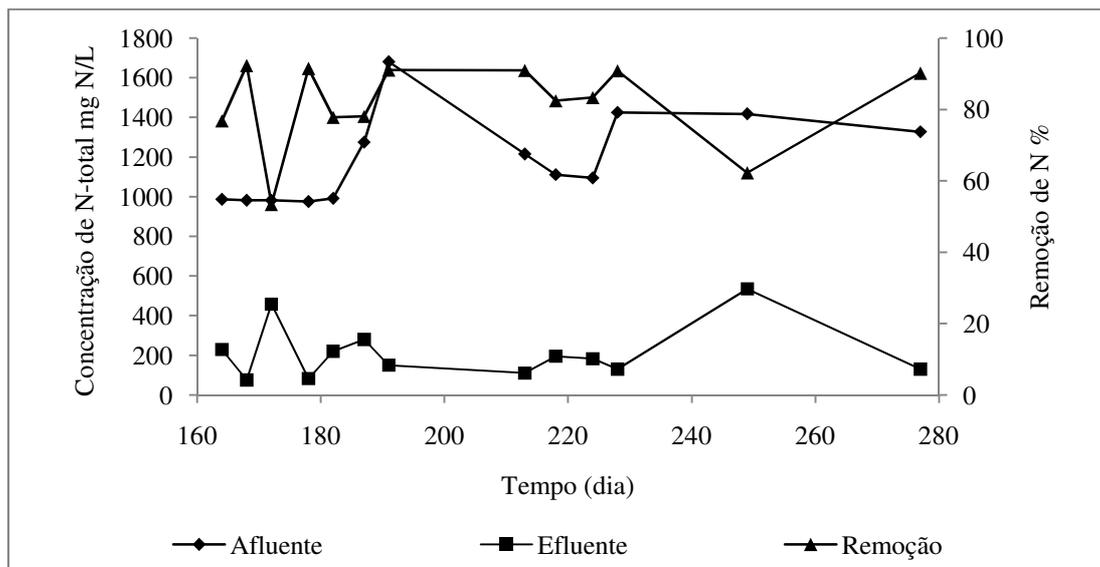


Figura 5.15 - Concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h e porcentagem de remoção de nitrogênio.

Observa-se que a remoção do nitrogênio no reator variou entre 53 e 92 %, com média de 82 ± 12 %. A remoção de nitrogênio foi relativamente melhor na fase 3 quando é efetuada a comparação das médias de remoção nas duas fases. Porém, é difícil afirmar que isso tem influência do tempo destinado à fase aeróbia nas duas etapas, uma vez que a conversão média de nitrogênio foi semelhante. Vale ressaltar que as remoções observadas são satisfatórias para o sistema, considerando que o reator não teve as variáveis controladas para favorecer o acúmulo de nitrito.

Na fase 3 também foi possível verificar a variação no valor do pH devido à oxidação do nitrogênio amoniacal (Figura 5.16). Segundo Spagni *et al.* (2007), o pH é uma boa variável para monitorar o desenvolvimento dos processos necessários para remoção biológica de nitrogênio, principalmente pela diminuição do valor do pH na fase aeróbia e aumento na fase desnitrificante. Essa variação foi observada por Yang *et al.* (2007), no tratamento de água residuária doméstica sob baixa temperatura, e também foi observado neste trabalho durante o monitoramento do reator, indicando que o processo de nitrificação seguido da desnitrificação ocorreu satisfatoriamente.

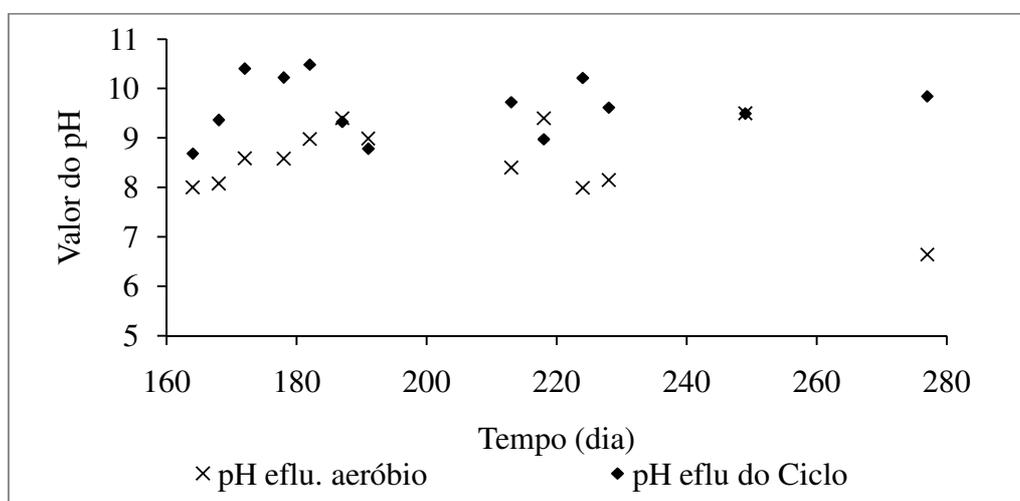


Figura 5.16 - Concentrações de nitrogênio (afluente e efluente) do RBS no período de monitoramento com ciclo de 72h e conversão de nitrogênio.

5.2.3.1 Perfis temporais 243° e 273° dia

Os perfis realizados no 243° e 273° dia foram realizados tanto para fase de reação aeróbia quanto para fase desnitrificante. No perfil do 243° dia foi verificado que houve nitrificação, por meio da detecção do nitrito e do nitrato durante o monitoramento. A

concentração máxima de nitrito foi 60 mg N-NO₂⁻/L e a de nitrato foi 0,55 mg N-NO₃⁻/L, concentrações que são consideradas baixas quando comparadas aos resultados das concentração de nitrito e de nitrato medidas nos outros ciclos, e provavelmente foram resultantes de inibição parcial do processo de nitrificação. Esse lote de lixiviado utilizado no perfil foi trocado para evitar novos problemas de inibição do processo de nitrificação.

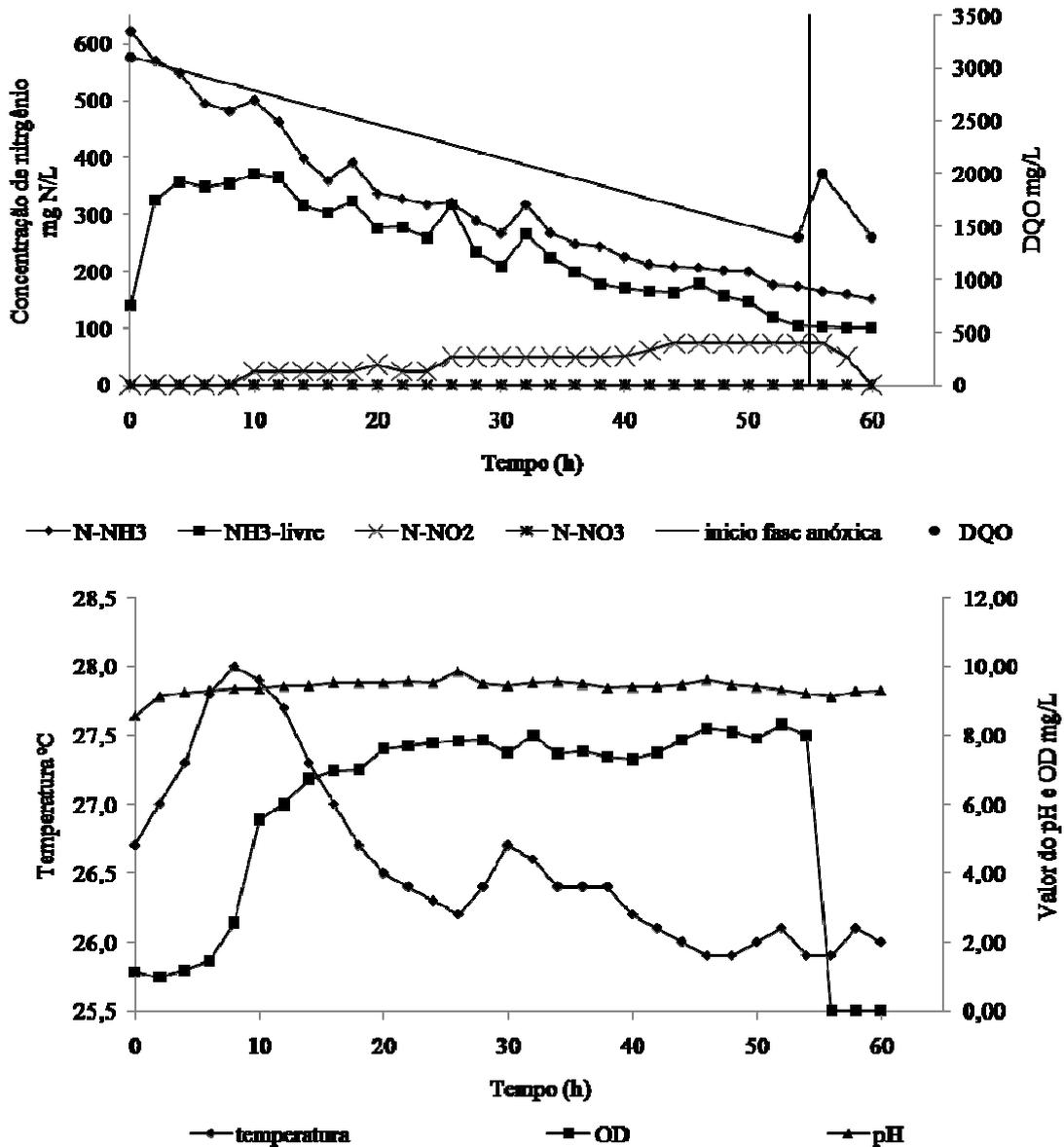


Figura 5.17 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 243º dia.

O valor do pH foi elevado rapidamente nas primeiras horas de realização do perfil e se manteve acima de nove, com pequenas variações. A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida entre 1 e 1,5 mg/L até a sexta hora de monitoramento, após esse tempo, foi verificada a elevação do OD (Figura 5.17), devido à baixa taxa de utilização de oxigênio para oxidação do nitrogênio amoniacal.

O perfil do 273º dia foi realizado com lixiviado novo. Nesse perfil, a oxidação do nitrogênio amoniacal ocorreu satisfatoriamente (Figura 5.18).

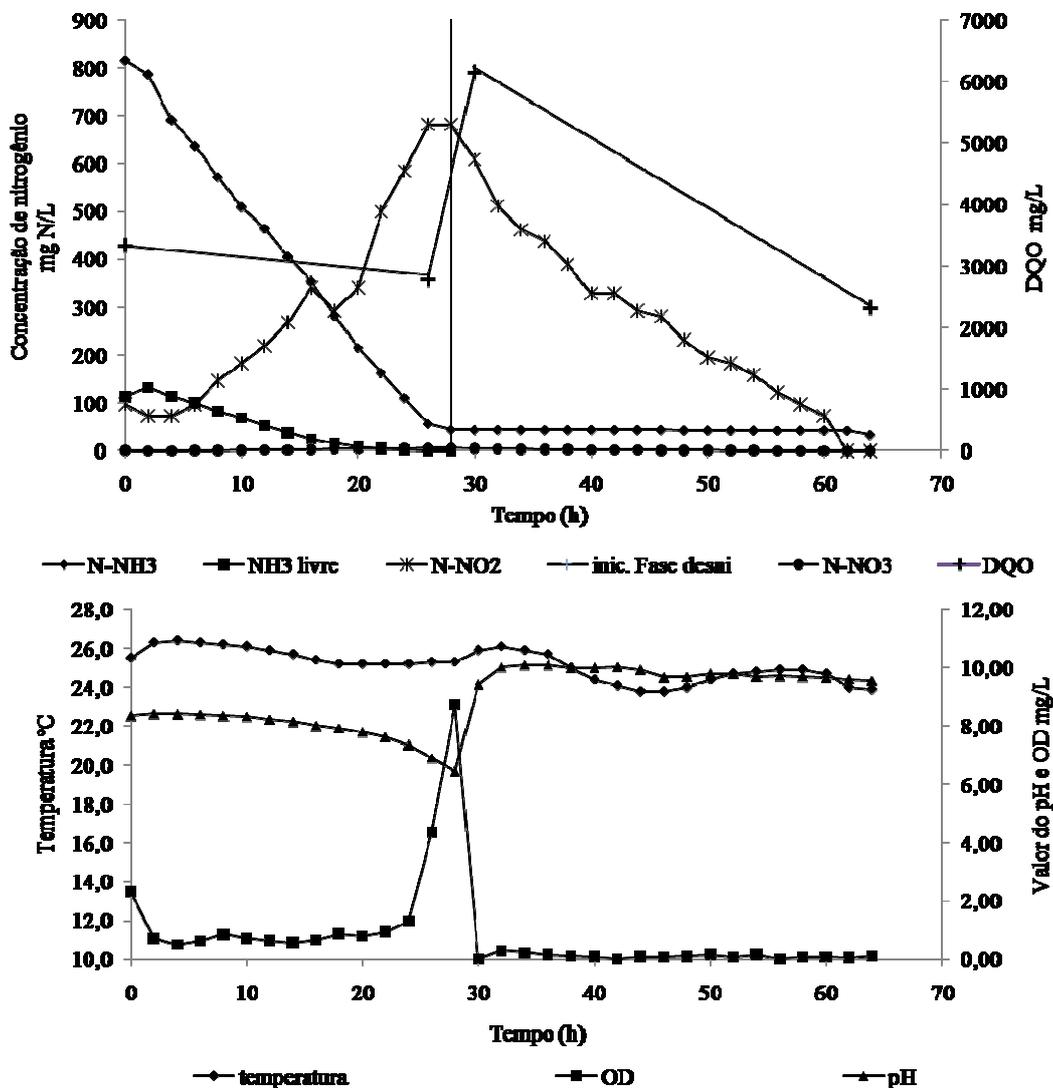


Figura 5.18 - Concentrações das diferentes formas de nitrogênio e variação da concentração do oxigênio dissolvido, da temperatura e do valor do pH durante o perfil realizado no 273º dia.

Ressalta-se que a concentração de nitrogênio no início do ciclo foi a maior entre os quatro perfis (815 mg N-NH₃/L). A fase aeróbia teve duração de 28h e foi interrompida quando a concentração de OD aumentou drasticamente, indicando que a taxa de utilização do OD havia diminuído. A amônia livre teve sua maior concentração medida na segunda hora do monitoramento, 132 mg N-NH₃livre/L, porém, como discutido anteriormente, a formação de amônia livre nessa concentração não causou inibição ao processo de nitrificação.

Após a adição do etanol o processo de desnitrificação foi monitorado. Foi verificado que ocorreu o decaimento do nitrito e do nitrato até o consumo completo dessas formas de nitrogênio depois de 36h do início do processo, sendo verificado que todo o etanol foi utilizado. Foi medido 1,5 mg HNO₂/L de ácido nitroso livre no final da fase aeróbia, o que talvez esclareça a oxidação do nitrogênio amoniacal até 44 mg N-NH₃/L, e o aparecimento do “break point” da amônia na curva do oxigênio dissolvido.

A variação do valor de pH na fase nitrificante foi de 8,3 a 6,5, devida ao consumo da alcalinidade disponível no lixiviado. Após o início da fase desnitrificante, foi verificado que o valor do pH elevou-se rapidamente (10) e que manteve-se até o final do ciclo.

A remoção do nitrogênio presente em lixiviado de aterro sanitários, por meio da nitrificação/desnitrificação via nitrito, foi verificada claramente nesse perfil temporal, confirmando a possibilidade de economizar fonte externa de matéria orgânica, assim como nos trabalhos de Garingué *et al.* (2007), Spagni *et al.* (2007) e Spagni e Marsili-Libelli (2008).

5.2.3.2 Avaliação da economia de fonte externa de matéria orgânica.

Como os valores de economia de fonte externa de matéria orgânica foram parecidos tanto para fase com ciclo de 48h quanto para o ciclo de 72h, o gráfico contém os resultados dos dois períodos de monitoramento (Figura 5.19).

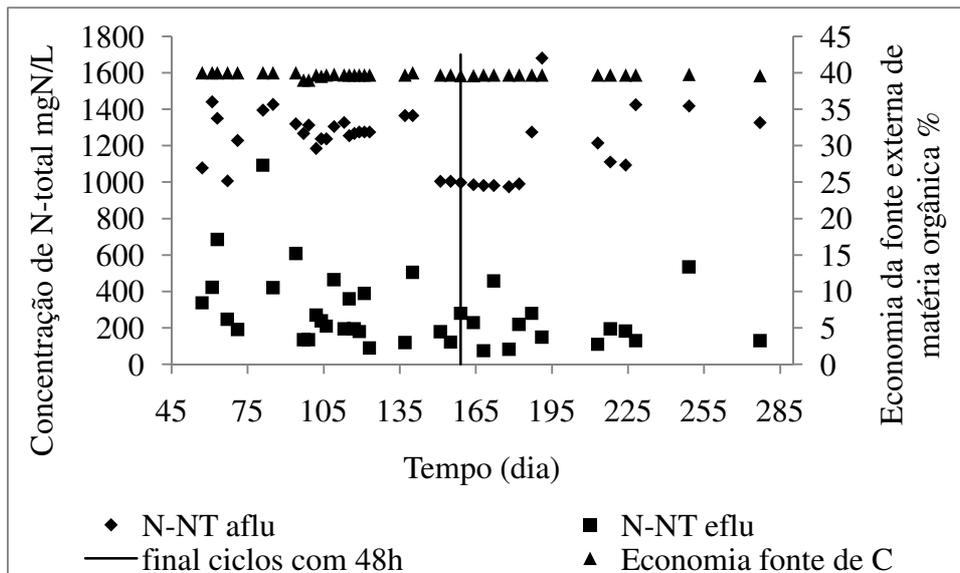


Figura 5.19 - Economia da fonte externa de matéria orgânica e concentrações de nitrogênio total (afluente e efluente) durante todo o período experimental.

A economia de fonte externa de carbono foi muito elevada, resultante do acúmulo do nitrogênio oxidado quase que totalmente na forma de nitrito. Verificou-se nos ciclos que a economia média de matéria orgânica foi por volta de 39,7 %. Para Spagni *et al.* (2007), a economia de fonte externa de carbono acima de 20 % pode ser considerada satisfatória, por ser a metade do total que pode ser economizado com o processo de remoção biológica do nitrogênio por meio da via nitrito.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como conclusão principal a possibilidade da remoção biológica do nitrogênio presente em lixiviado em um RBS, por meio da via nitrito, sem o controle da concentração do oxigênio dissolvido, do pH e da temperatura.

O desempenho do RBS na conversão do nitrogênio amoniacal (fase aeróbia de 24h) foi satisfatório. A oxidação do nitrogênio variou entre 54 e 99,96 %, com média de 86 ± 12 %. A conversão do nitrogênio durante a fase de aeração de 48h variou entre 61 e 99,99 %, com média de 88 ± 19 %. Aparentemente, não houve diferença de desempenho.

A remoção do nitrogênio presente no lixiviado ocorreu preferencialmente por meio da via nitrito. Durante o funcionamento do reator com fase de aeração de 24h, a máxima remoção foi 93 %, com média de 75 ± 16 %. Durante o funcionamento do reator com fase de aeração de 48h a remoção do nitrogênio variou entre 53 e 92 %, com média de 82 ± 12 %. Conclui-se que a remoção de nitrogênio nos dois períodos de monitoramento foi satisfatória.

A economia de fonte externa de matéria orgânica, em relação à via convencional, foi elevada, sendo constatado em média 39,7 %, o que é considerado satisfatório por ser quase o máximo de 40 % que pode ser economizado na remoção de nitrogênio por meio da via nitrito.

Além disso, os resultados obtidos a partir do monitoramento do reator em bateladas sequenciais permitiram concluir que:

O lixiviado do aterro Jockey Club em todo o período de monitoramento do experimento se apresentou com pouca matéria orgânica, quando comparado à quantidade de nitrogênio ($C/N = 2,6$), o que justificou a necessidade de fonte externa de matéria orgânica, no caso deste trabalho, o etanol.

As características do lixiviado bruto, com alta concentração de nitrogênio amoniacal e valor elevado do pH, aparentemente, favoreceram o acúmulo de nitrito no RBS.

Considerou-se que a biomassa foi aclimatada ao lixiviado em um período de 28 ciclos, pois foram oxidadas no RBS quantidades elevadas de nitrogênio, com ocorrência do acúmulo de nitrito a partir do 6º ciclo de monitoramento.

Com base nos resultados obtidos, alguns problemas enfrentados durante o monitoramento e com a consciência de que este trabalho não esgota o assunto a respeito da remoção de nitrogênio presente em lixiviados de aterros sanitários/controlados, além de que o presente trabalho poderá vir a ser usado como referência posterior, sugere-se:

- Realizar a caracterização do lixiviado do aterro Jockey Club, com enfoque em metais pesados e substâncias conhecidas por causar inibição de microrganismos nitrificantes, já que essas características não foram contempladas nesse estudo, além da suspeita da ocorrência dos casos de inibição estar relacionadas com a presença de substâncias potencialmente causadoras de inibição de processos biológicos.
- Realizar o monitoramento microbiológico da biomassa, utilizando técnicas de biologia molecular, devido à necessidade de conhecer a espécie ou as espécies de microrganismos nitrificantes que se adaptam às condições adversas do lixiviado, e assim melhorar as condições para sua multiplicação.
- Realizar o estudo cinético para selecionar a fonte externa de matéria orgânica que proporciona maior taxa de desnitrificação, pois, o etanol foi escolhido por ser amplamente aplicado na literatura.
- Realizar o estudo da desnitrificação com a utilização do lixiviado como fonte externa de matéria orgânica, devido o lixiviado do aterro Jockey Club apresentar grau satisfatório de degradação biológica.
- Avaliar a remoção biológica do nitrogênio e da matéria orgânica, pois nesse estudo foi enfocada apenas a remoção do nitrogênio.
- Avaliar a remoção do nitrogênio sob condições sem controle da concentração do oxigênio dissolvido, do pH e da temperatura em reator em bateladas seqüenciais em escala maior, pois nesse estudo foi utilizado um reator em escala de bancada.
- Avaliar a remoção do nitrogênio presente em lixiviado por meio de outros processos alternativos ao convencional (Annamox, CANON, SHARON, entre

outros), pois, o enfoque desse trabalho foi a remoção do nitrogênio por meio da nitrificação biológica autotrófica, seguido da desnitrificação biológica heterotrófica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, Y. H. (2006). "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review." *Process Biochemistry*, 41(8): 1709-1721.
- Akerman, A. (2005). *Feasibility of nitrate-shunt (nitritation) on landfill leachate*. Dissertação de mestrado, Instituto de Tecnologia, Universidade de Lund (Suécia), 79p.
- Al-Rekabi, W. S., Qiang, H. e Qian, W.W. (2007). "Review on sequencing batch reactors." *Pakistan Journal of Nutrition*, 6(1): 11-19.
- 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*, 48(5): 835-852.
- APHA – AWWA – WPCF (1999). "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater." American Public Health Association 20^a Edition, Washington DC.
- Artan, N. e Orhon, D. (2005). Mechanisms and design of sequencing batch reactors for nutrients removal. IWA Scientific and technical report series, London.
- Aslan, S., Miller, L. e Dahab, M. (2009). "Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors." *Bioresource technology*, 100 (2), 659-664.
- Bae, W., Baek, S., Chung, J. e Lee, Y. (2002). "Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors." *Biodegradation*, 12(5): 359-366.
- Blackburne, R., Yuan, Z. e Keller, J. (2008). "Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater." *Water Research* 42(8-9): 2166-2176.
- Campos, J.C., Silva, U. A. e Vargas, A. B. (2004). "Tratamento biológico de chorume oriundo do aterro sanitário do município de Pirai (RJ)." In: *XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal, Brasil.
- Castro, L. M., Gianotti, E. P. e Foresti, E. (2003). "Desnitrificação curta a partir do nitrito realizada por biomassa nitrificante/desnitrificante de reator em bateladas sequenciais submetido à aeração intermitente." In: *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Santa Catarina.

- Ciudad, G., Rubilar, O., Muñoz, P., Ruiz, R., 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., Zaiat, M., Rodrigues, J. A. D. e Schalch, V. (2006). "Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbios e aeróbios em batelada sequencial." In: *XIII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Fortaleza, Brasil.
- 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.
- El-Fadel, M., Bou-Zeid, E., Chahine. W. e Alayli. B. (2002). "Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content." *Waste Management*, 22(3): 269-282.
- EPA (1993). "Process design manual for nitrogen control. Cincinnati." EPA/625/R-93/010/. September 1993.
- EPA (1999). "Wastewater technology fact sheet sequencing batch reactor" EPA 832-F-99-073. September 1999.
- EPA (2005). "Onsite wastewater treatment systems technology fact sheet 3 sequencing batch reactor systems." EPA/625/R-00/008/.
- Felipe, E. C. (2008). Operação de reator em bateladas sequenciais visando a nitrificação de lixiviado de aterro novo: avaliação em escala de bancada. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2008.
- 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.
- Gali, A., Dosta, J. e Mata-Álvarez, J. (2006). "Use of hydrolyzed primary sludge as internal carbon source for denitrification in a SBR treating reject water via nitrite." *Industrial Engineering Chemical Research*, 45 (22), 7661-7666.
- Garingué, R., López, H., Balanguer, M. D. e Colprim, J. (2007). "Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachate." *Water research*, 41 (15), 3317-3326.

- Gee, C.S. e Kim, J.S. (2004). "Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor." *Water science and technology*, 49 (5-6), 47-55.
- Haandel, A e Marais, G. (1999). "O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicação para projeto e operação." EPIGRAF, Campina Grande.
- Hagopian, D. S., e Riley, J. G. (1998). "A closer look at the bacteriology of nitrification." *Aquacultural Engineering*, 18(4), 223-244.
- Helinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder. J. W. van Loosdrecht, M. C. M e Heijnen, J. J. (1998). "The Sharon process: na innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water." *Water science and technology*, 37(9), 135-142.
- Iamamoto, C. Y., Castro. L. M., Gianotti. E. P. e Foresti. E. (2005). "Velocidade de desnitrificação via nitrite e via nitrato, utilizando biomassas provenientes de reatores nitrificantes/desnitrificantes de leito fixo e de leito suspenso." In: 23º; *congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental*, Campo Grande, Mato Grosso do Sul.
- Ilies, P. e Mavinic, D. S. (2001). "The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate." *Water Research*, 35(8): 2065-2072.
- Jianlong, W. e Y. Ning (2004). "Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions." *Process Biochemistry*, 39(10): 1223-1229.
- Katsogiannis, A.N., Kornaros, M. e Lyberatos, G. (2003). "Enhanced nitrogen removal in SBRs bypassing nitrate generation accomplished by multiple aerobic/anoxic phase pairs." *Water science and technology*, 47 (11): 53-59.
- Khin, T. e Annachatre, A. P. (2004). "Novel microbial nitrogen removal processes." *Biotechnology Advances*, 22(7): 519-532.
- 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 bacterial community by FISH." *Bioresource Technology*, 97(3): 459-468.
- Lai, E. Senkpiel, S., Solley, D. e Keller, J. (2004). "Nitrogen removal of high strength wastewater via nitrification/denitrification using a sequencing batch reactor." In: 3rd IWA Especialised conference on sequencing batch reactor technology, Nosa, Australia.

- 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*, 40(3-4): 223-250.
- Liang, Z. e Liu, J.-x. (2007). "Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment." *Journal of Environmental Sciences*, 19(5): 523-529.
- Lin, S. H., e Chang, C. C. (2000). "Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method." *Water Research*, 34(17), 4243-4249.
- Luzia, M. R., Campos. J. C., Ferreira. J. A., Franco. R. S. O. e Barbosa, W. F. (2005). "Utilização de filtros aeróbios em escala de laboratório para o tratamento do lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho." In: *23º congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental*, Campo Grande, Mato Grosso do Sul.
- Macé, S., Dosta, J., Galí, A. e Mata-Alvarez, J. (2006). "Optimization of biological nitrogen removal via nitrite in a SBR treating supernatant from the anaerobic digestion of municipal solid wastes." *Industrial Engineering Chemical Research*, 45 (8), 2787-2792.
- Madigan, M.T., Markito, J.M. e Parcker, J. (2004). "Microbiologia de Brock" Pearson Prentice Hall, São Paulo.
- Marchetto, M., Gianotti, E. P., Campos, J. R., Pires, R. C. e Moraes, E. D. M. (2003). "Estimate of denitrifying microbiota in tertiary sewage treatment and kinetics of the denitrification process using different sources of carbon." *Brazilian Journal of Microbiology* 34(2): 104-110.
- Metcal & Eddy (2003). "Wastewater engineering: Treatment and reuse." McGraw Hill, 4th Edition, New York.
- Neczaj, E., Okoniewska, E. e Kacprzak, M. (2005). "Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor." *Desalination* 185(1-3): 357-362.
- Obaja, D., Macé, S. e Mata-Álvarez, J. (2005). "Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater." *Bioresource Technology*, 96(1): 7-14.
- Oman, C. B. e Junestedt. C. (2007). "Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds." *Waste Management In Press, Corrected Proof*.
- Ono, A. F. (2007). *Estratégia de operação de reatores aeróbio/anóxico operados em batelada seqüencial para remoção de nitrogênio de água residuária industrial*, Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, 134 p.

- Pambrun, V., Paul, E., e Sperandio, M. (2008). "Control and modelling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(3), 323-329.
- Peng, Y. e Zhu, G. (2006). "Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway." *Applied microbiology and biotechnology*, 73 (1), 15-26.
- Philips, S, Laanbroek, H. J. e Verstraete, W. (2002). "Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatics environmental." *Reviews in environmental science and biotechnology* 1(2): 115-141.
- Pollice, A., Tandoi, V. e Lestingi, C. (2002). "Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate." *Water Research*, 36 (10), 2541-2546.
- Polprasert, C. e Sawaitayothin, V (2006). "Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate." *Water science and technology*, 54 (11-12): 147-154.
- Queiroz, L. M. (2006). *Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR) em escala piloto*, Dissertação de mestrado, Escola politécnica da universidade de São Paulo, 198p.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F. e Moulin, P. (2008). "Landfill leachate treatment: Review and opportunity." *Journal of Hazardous Materials*, 150(3): 468-493.
- Rhee, S.-K., Lee, J. J. e Lee, S.-T. (1997). "Nitrite accumulation in a sequencing batch reactor during the aerobic phase of biological nitrogen removal." *Biotechnology Letters*, 19(2): 195-198.
- 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.
- Rocha, E. M. R., Motta, M., Silva, V. L. e Jucá, J. F. (2005). "Estudo do percolado gerado no aterro da Muribeca e tratamento pelo sistema de lagoas de estabilização." In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande, Mato Grosso do Sul.

- Ruiz, G., Jeison, D. e Chamy, R. (2003). "Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration." *Water Research* 37(6): 1371-1377.
- Ruiz, G., Jeison, D., Rubilar, O., Ciudad, G. e Chamy, R. (2006). "Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters." *Bioresource Technology*, 97(2): 330-335.
- Santos, L. P. e Coelho, M. G. (2003). "Estudo da eficiência do reagente de fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário do município de Uberlândia." In: *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Santa Catarina.
- Spagni, A. e Marsili-Libelli, S. (2008). "Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate." *Bioresource Technology*, 100 (2), 609-614.
- Spagni, A., M., Lavagnolo, A. 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: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42 (6), 757-765.
- Sperling, M. (2005). "Lodos ativados." DESA-UFGM, 2ª Edição, Belo Horizonte.
- Tatsi, A. A. e Zouboulis, A. I. (2002). "A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece)." *Advances in Environmental Research*, 6(3): 207-219.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. e Vigil, S. (1993). "Integrated solids waste management: Engineering principles and management issues." McGraw Hill, New York.
- Verstraete, W. e S. Philips (1998). "Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts." *Environmental Pollution*, 102(Supplement 1): 717-726.
- Villaverde, S., Polanco-FDZ, F. e Garcia, P.A. (2000). "Nitrifying biofilm acclimatation to free ammonia in submerged biofilters. Starting influence." *Water Research*, 34(2), 6002-610.
- Welander, U., Henrysson, T., e Welander, T. (1998). "Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process." *Water Research*, 32(5), 1564-1570.

- Wilderer, P. A., Irvine, R. L. e Goronszy, M. C. (2001). Sequencing batch reactor technology. IWA Scientific and technical report series, London.
- Yang, L. e Alleman, J. E. (1992). "Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture." *Water science and technology*, 26 (5-6), 997-1005.
- Yang, Q., Peng, Y. Liu, X., Zeng, W., Mino, T. e Satoh, H. (2007). "Nitrogen removal via nitrite from municipal wastewater at low temperatures using real-time control to optimize nitrifying communities." *Environmental science and technology*, 41(43), 8159-8164.
- Yoo, H. S., Han, K. H., Lee, K. H., Kwak, Y. J, e Song, K. G (2007). "Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in as intermittently aerated reactor." *Water research*, 33(1), 145-154.
- Zaiat, M., Rodrigues, J. A. D., Ratusznei, S. M., Camargo, E. F. M., e Borzani, W. (2001). "Anaerobic Sequencing batch reactor for wastewater treatment: a developing technology." *Applied microbiology and biotechnology*, 55 (1), 29-35.
- 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.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Cálculo da quantidade necessária de fonte externa de carbono.

Exemplo do cálculo: Considerando o lixiviado, após a fase de aeração, com concentração de 1000 mg N-NH₃/L, sendo 500 mg N-NO₂⁻/L e 500 mg N-NO₃⁻/L, temos.

Nitrito	Nitrato
1 L ----- 0,5 g N-NO ₂ ⁻	1 L ----- 0,5 g N-NO ₃ ⁻
15 L ----- X g N	15 L ----- X g N
X = 7,5 g de N	X = 7,5 g de N

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio. Calculado por meio da relação estequiométrica.

Nitrito	Nitrato
0,4286 g C ----- 1 g N	0,7143 g C ----- 1 g N
X g C ----- 7,5 g N	X g C ----- 7,5 g N
X = 3,21 g C	X = 5,36 g C

Volume de Etanol necessário para conter as 8,57 g C

46 g/mol de Etanol ----- 24 g/mol de C

X g de Etanol ----- 8,57 g C

X = 16,43 g de Etanol

1 mL ----- 0,79 g de Etanol

X mL ----- 16,43 g de Etanol

X = 20,80 mL de Etanol