

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

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO
DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO VIA NITRITO**

JACKELINE DO SOCORRO BENASSULY BARBOSA

ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM

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

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM - 134/2010

BRASÍLIA/DF: AGOSTO - 2010

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

**REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE
ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR NITRIFICAÇÃO
E DESNITRIFICAÇÃO VIA NITRITO**

JACKELINE DO SOCORRO BENASSULY BARBOSA

**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, DSc (ENC-UnB)
(Orientadora)**

**Prof^o Marco Antonio Almeida de Souza, PhD (ENC-UNB)
(Examinador Interno)**

**Prof^o José Tavares de Sousa, DSc (UEPB)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 25 DE AGOSTO DE 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA

BARBOSA, JACKELINE DO SOCORRO BENASSULY

Remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por nitrificação e desnitrificação via nitrito. [Distrito Federal] 2010.

xvii, 105p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2010).

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

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1.Lixiviado de aterro

2.RBS

3.Remoção de nitrogênio

4.Nitrogênio amoniacal

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BARBOSA, J.S.B. (2010). Remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por nitrificação e desnitrificação via nitrito. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 105p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

TÍTULO: Remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por nitrificação e desnitrificação via nitrito.

GRAU: Mestre ANO: 2010

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.

Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

jackelinesbb@gmail.com

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo;

Aos meus queridos pais, Messias Barbosa e Delza Benassuly (*in memoriam*) por todo amor e dedicação. Aos meus irmãos, Pedro Paulo, Tatiane e Leandro (*in memoriam*). Especialmente à minha irmã Tatiane, por todo o amor e dedicação à nossa família, e ao meu querido irmão Leandro que partiu deixando em nossa família uma saudade eterna;

Ao Lourival Júnior, por ter sido meu maior incentivador. Por todo o amor e paciência durante todos esses anos, principalmente nesses dois últimos anos, em que estive distante, mas ao mesmo tempo ao seu lado;

À prof^a Ariuska Amorim pelo incentivo, apoio, orientação e principalmente pela confiança. Agradeço também pela delicadeza nas palavras, sempre muito cuidadosas;

Aos professores do PTARH pelos ensinamentos transmitidos ao longo do curso. Ao Professor Marco Antonio Almeida de Souza, em especial, pela atenção dispensada;

Ao professor José Tavares, pelas sugestões que permitiram o enriquecimento deste trabalho;

Ao meu querido amigo Bruno Freitas pela ajuda, compreensão e ensinamentos fundamentais à realização deste trabalho. Agradeço também pelo incentivo, apoio e amizade ao longo desses anos. Por me receber de braços abertos aqui em Brasília e por ter sido, como sempre, um grande amigo. Muito obrigada!!!

Às minhas amigas de turma, com as quais compartilhei horas de estudos, descontraídos churrascos e festas, além de muitos desabafos, Liane Fernandes, Izabela Vicentini, Glenda Feitosa e Elvira Pereira. Especialmente às minhas amigas Nara Farias e Maria Martins, pelos finais de semana, feriados, momentos de tristeza e alegria compartilhados no laboratório;

À minha querida amiga Maria Martins, minha fiel companheira de todas as horas, meu agradecimento especial. Por todos os momentos compartilhados, pelos crepes, pastéis, brigadeiros, que sempre foram nosso refúgio nos momentos de cansaço e desânimo. Agradeço também por ter me recebido em sua casa, por ter permitido que eu compartilhasse momentos descontraídos com sua família e por ter sido o meu grande ombro amigo aqui em Brasília;

Aos amigos que conquistei durante o mestrado, Orlandina Messias, Leonor Esteves, Jaqueline Francischett, Genilda Oliveira, Welitom Ttatom e Ronaldo Medeiros. Especialmente às minhas amigas Janaína Mesquita e Anaxsandra Duarte, por terem sido tão especiais;

Às pessoas queridas, com as quais compartilhei muito mais do que uma moradia, Deise Souza, Carolina Rubio, Valquíria Oschman, Fernanda Maidana, Tatiana Carrascal e Flávia Rocha. Especialmente à Diana Mendonza, pelo carinho;

Aos funcionários do PTARH e do LAA, Adelias, Antônio (Boy), Marcilene, Larissa e Dênio. Especialmente ao Júnior (Jovem) pelos momentos de descontração no Aterro do Jockey Club;

A Rede Sarah de Hospitais - Centro Internacional de Neurociência e Reabilitação, por intermédio dos Engenheiros Mauro Felizzato e Wagner Aparecido, pela concessão da biomassa;

Ao Serviço de Limpeza Urbana (SLU) do Distrito Federal, por intermédio do Engenheiro Edmundo Gadelha e Divino por permitir o livre acesso ao aterro Jockey Club para coleta do lixiviado;

À companhia de Água e Esgoto de Brasília (CAESB), por intermédio da Eng^a Lucilene Batista, pela concessão das amostras de esgoto sanitário utilizada na primeira fase da aclimatação da biomassa;

Ao CNPQ pela concessão de bolsa de mestrado;

Ao Programa de Pesquisas em Saneamento Básico PROSAB – Edital 5 – CNPQ/Finep e à Fundação de Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo auxílio financeiro e;

À todas as pessoas, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO DE LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS POR NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO VIA NITRITO.

Autora: Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

Orientadora: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Agosto de 2010

O lixiviado de aterro é caracterizado por elevada concentração de nitrogênio amoniacal e presença de compostos recalcitrantes que podem resultar em grande impacto ambiental se dispostos indevidamente. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um reator operado em bateladas seqüenciais (RBS) no tratamento de lixiviado de aterro por nitrificação e desnitrificação via nitrito. Os estudos foram desenvolvidos em três etapas distintas: Etapa 1 (aclimação da biomassa), Etapa 2 (Ensaio de atividade desnitrificante) e Etapa 3 (remoção de nitrogênio). A estratégia inicial de aclimação consistiu na substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado (Fase 1) com incrementos de 10% de lixiviado a cada alimentação até o alcance de 100% de lixiviado. Entretanto, devido ao colapso do sistema de tratamento após o nono ciclo de operação, quando a concentração de nitrogênio atingiu $1510 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, a biomassa foi descartada e uma nova estratégia de aclimação foi adotada (Fase 2). Essa nova estratégia consistiu na redução da relação de troca volumétrica, com a conseqüente diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal afluente. O ensaio de atividade desnitrificante revelou que o etanol foi a fonte de carbono que apresentou melhor desempenho, com constante de velocidade da reação (k) igual a $61,70 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e coeficiente de correlação igual a 0,993982. A remoção de nitrogênio foi realizada em duas fases distintas, que se caracterizaram pelo aumento da concentração de nitrogênio amoniacal. Na Fase 1 (concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$), a eficiência de remoção de nitrogênio total variou de 57 a 76% (média de 69%) e na Fase 2 (concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 435 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$), a eficiência de remoção foi de 37 a 80% (média de 70%).

PALAVRAS-CHAVE: lixiviado de aterro, RBS, nitrogênio amoniacal, remoção de nitrogênio.

ABSTRACT

BIOLOGICAL NITROGEN REMOVAL LANDFILL LEACHATE OF URBAN SOLID WASTES BY NITRIFICATION AND DENITRIFICATION VIA NITRITE.

Author (a): Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

Supervisor: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos
Brasília, August 2010.

The landfill leachate is characterized by high ammonia concentration and presence of biological recalcitrant compounds that can result in major environmental impacts if disposed improperly. Thus, this study aimed to evaluate the performance of a RBS in the landfill leachate treatment controlled with nitrification and denitrification by nitrite. The studies were developed in three phases: Phase 1 (biomass acclimation), Phase 2 (Denitrifying activity test) and Phase 3 (nitrogen removal). The initial strategy of acclimation was the gradual replacement of wastewater for leachate (Phase 1) using 10% leachate increments at each feeding until the ratio of 100% of leachate. However, due to the collapse of the treatment system after the 9th cycle of operation, when it reached 1510 mg NH₃-N L⁻¹, the system was aborted and a new acclimation strategy was adopted (Phase 2). This new strategy consisted on the volume exchange ratio reduction, and the decrease concentration of ammonia nitrogen influent. The denitrifying activity test showed that ethanol was the carbon source that had the best performance, with the reaction rate constant (k) equals to 61.70 mg L⁻¹ h⁻¹ and correlation coefficient equals to 0.993982. The nitrogen removal was accomplished in two distinct phases, which were characterized by an increase in the ammonia nitrogen concentration. In Phase 1 (nitrogen ammonia concentration \cong 189 mg NH₃-N L⁻¹), the removal efficiency of total nitrogen ranged 57-76% (average 69%) and in Phase 2 (nitrogen ammonia concentration \cong 435 mg NH₃-N L⁻¹), the removal efficiency was 37-80% (average 70%).

KEYWORDS: landfill leachate, SBR, nitrogen ammonia, nitrogen removal.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	1
2.1 - OBJETIVO GERAL	1
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	1
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
3.1 - LIXIVIADO DE ATERRO	1
3.2 - PROBLEMAS ASSOCIADOS AO LANÇAMENTO DE NITROGÊNIO EM CORPOS D'ÁGUA	6
3.3 - PROCESSO CONVENCIONAL DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO.....	8
3.4 - PROCESSOS ALTERNATIVOS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO.....	12
3.4.1 - Remoção via nitrito	13
3.4.1.1 - Fatores que influenciam o acúmulo de nitrito	14
3.4.2 - Processo SHARON	17
3.4.3 - Processo ANAMMOX	17
3.4.4 - Processo CANON.....	18
3.5 - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	20
4 - METODOLOGIA.....	30
4.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	30
4.2 - DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	32
4.2.1 - Lixiviado de aterro	32
4.2.2 - Lodo de inóculo.....	32
4.2.3 - Reator	33
4.3 - PROCEDIMENTOS DE ROTINA.....	34
4.4 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS	34
4.4.1 - Etapa 1- Aclimação da biomassa	34
4.4.1.1 - Fase 1 – Substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado.....	35
4.4.1.2 - Fase 2 – Diminuição da relação de troca volumétrica.....	36

4.4.2 - Etapa 2 – Ensaio de atividade desnitrificante	38
4.4.3 - Etapa 3 – Remoção de nitrogênio em reator operado em bateladas seqüenciais.....	43
4.4.3.1 - Fase 1 – Concentração de nitrogênio amoniacal afluente $\cong 189$ mg N-NH ₃ L ⁻¹	44
4.4.3.2 - Fase 2 – Concentração de nitrogênio amoniacal afluente $\cong 435$ mg N-NH ₃ L ⁻¹	45
4.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS	46
4.5.1 - Análises físico-químicas	46
4.5.2 - Cromatografia de íons.....	49
4.5.3 - Cálculo do balanço de massa	50
4.5.3.1 - Início da fase aeróbia.....	50
4.5.3.2 - Final da fase aeróbia.....	51
4.6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	51
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 - LIXIVIADO UTILIZADO NA PESQUISA	53
5.2 - ETAPA 1 – ACLIMATAÇÃO DA BIOMASSA	54
5.2.1 - Fase 1 – Diluição do lixiviado com esgoto sanitário	54
5.2.2 - Fase 2 – Diminuição da relação de troca volumétrica.....	59
5.3 - ETAPA 2 - ENSAIO DE ATIVIDADE DESNITRIFICANTE.....	64
5.4 - ETAPA 3 – REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	65
5.4.1 - Fase 1 – Concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 189$ mg N-NH ₃ L ⁻¹	65
5.4.1.1 - Perfil temporal I.....	69
5.4.1.2 - Perfil temporal II	71
5.4.2 - Fase 2 - Concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 435$ mg N-NH ₃ L ⁻¹	73
5.4.2.1 - Perfil temporal III	77
6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICES	91
APÊNDICE A - Resultados da Etapa 1 - Aclimação da Biomassa (Fase 1).	92
APÊNDICE B - Resultados da Etapa 1 - Aclimação da Biomassa (Fase 2).....	93
APÊNDICE C - Cálculo da quantidade de fonte externa de carbono, Ensaio 1.	94

APÊNDICE D - Cálculo da quantidade de fonte externa de carbono, Ensaio 2.	97
APÊNDICE E - Resultados da Etapa 2 - Ensaio de atividade desnitrificante.....	100
APÊNDICE F - Resultado da etapa 3 - Fase 1.....	101
APÊNDICE G - Resultado da etapa 3 - Fase 2.	102
APÊNDICE H - Resultados do Perfil I.....	103
APÊNDICE I - Resultados do Perfil II.....	104
APÊNDICE J - Resultados do Perfil III.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição físico-química de lixiviados brutos gerados em aterros de diferentes cidades brasileiras.	5
Tabela 3.2 - Composição físico-química de lixiviados em função da idade do aterro.....	6
Tabela 3.3 - Coeficientes de utilização de oxigênio, produção de biomassa e consumo de alcalinidade aceitos para projeto de sistemas de nitrificação.	11
Tabela 3.4 - Comparação entre processos de remoção de nitrogênio (Jetten <i>et al.</i> , 2002). 19	
Tabela 3.5 – Acúmulo de nitrito e remoção de nitrogênio em sistemas biológicos de tratamento.	28
Tabela 4.1 – Proporções de lixiviado e esgoto sanitário, equivalentes ao volume total de alimentação.	35
Tabela 4.2 – Relação de troca volumétrica aplicada ao RBS durante o período de aclimação da biomassa.	37
Tabela 4.3 - Variáveis de monitoramento do RBS e métodos utilizados.	47
Tabela 4.4 - Componentes e condições operacionais do cromatógrafo de íons Dionex ICS-900.	49
Tabela 5.1 - Composição físico-química do lixiviado utilizado durante os experimentos..	53
Tabela 5.2 - Estratégia de aclimação durante a Fase 2 - Volume de lixiviado, concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente, porcentagem de nitrogênio convertido e concentração de amônia livre afluente ao sistema.....	60
Tabela 5.3 – Balanço de massa de nitrogênio – Fase 1.	69
Tabela 5.4 – Balanço de massa de nitrogênio – Fase 2.	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários (Tchobanouglos, 1993).....	2
Figura 3.2 - Transformações de nitrogênio em processos de tratamento biológico	9
Figura 3.3 - Redução de oxigênio e fonte de carbono no processo de nitrificação via nitrito.	13
Figura 3.4 - Zonas de inibição por amônia livre e ácido nitroso livre (Anthonisen <i>et al.</i> , 1976).....	16
Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia utilizada.	31
Figura 4.2 - Reator operado em bateladas sequenciais (RBS) utilizado na pesquisa (a): (1) tanque de reação, (2) agitador mecânico, (3,4) impelidores, (5,6,7 e 8) pontos de amostragem e de descarte de lodo (sem escala) e (b) fotografia.	33
Figura 4.3 - Ciclo operacional do RBS de 48 h: 46,5 h para reação aeróbia, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.	36
Figura 4.4 - Ciclo operacional do RBS de 24 h: 22,5 h para reação aeróbia, 1 h para sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.	38
Figura 4.5 - Ciclo operacional do RBS de 48 h: 24 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.	45
Figura 4.6 - Ciclo operacional do RBS de 72 h: 48 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.	46
Figura 5.1 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).....	54
Figura 5.2 – Concentração de alcalinidade total e pH: afluente e efluente.	57
Figura 5.3 – Concentração de sólidos suspensos: totais (SST), fixos (SSF), voláteis (SSV) e relação SSV/SST.	58
Figura 5.4 – Relação A/M.	59
Figura 5.5 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).....	61
Figura 5.6 – Concentração de alcalinidade total: afluente e efluente.....	62
Figura 5.7 - Concentração de sólidos suspensos: totais (SST), fixos (SSF), voláteis (SSV) e relação SSV/SST.	63

Figura 5.8 – Relação A/M.	63
Figura 5.9 – Reação de ordem zero da remoção de N-NOx em função do tempo.	64
Figura 5.10 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal), efluente da fase aeróbia – efluente Fae (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).	66
Figura 5.11 - Concentração de alcalinidade total: afluente, efluente da fase aeróbia (efluente Fae) e efluente da fase anóxica (efluente Fan).	67
Figura 5.12 - Concentração de nitrogênio total afluente, efluente da fase anóxica e porcentagem de remoção.	68
Figura 5.13 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato: 0 a 32 horas (Fase Aeróbia) e de 32 a 40 horas (Fase Anóxica).	70
Figura 5.14 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do valor de pH: 0 a 32 horas (Fase Aeróbia) e de 32 a 40 horas (Fase Anóxica).	71
Figura 5.15 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato: 0 a 26 horas (Fase Aeróbia) e de 26 a 36 horas (Fase Anóxica).	72
Figura 5.16 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do pH: 0 a 26 horas (Fase Aeróbia) e de 26 a 36 horas (Fase Anóxica).	73
Figura 5.17 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente da fase aeróbia – efluente Fae (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).	74
Figura 5.18 - Concentração de alcalinidade total: afluente, efluente da fase aeróbia (efluente Fae) e efluente da fase anóxica (efluente Fan).	75
Figura 5.19 - Concentração de nitrogênio total afluente, efluente da fase anóxica e porcentagem de remoção.	76
Figura 5.20 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato durante a fase aeróbia.	78
Figura 5.21 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do pH durante a fase aeróbia.	79

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

ANAMMOX	Anaerobic Ammonium Oxidation
A/M	relação alimento microrganismo
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AO	Ácidos Orgânicos
AT	Alcalinidade Total
BOA	Bactérias que Oxidam Amônia
BON	Bactérias que Oxidam Nitrito
C	Carbono
C/N	relação carbono nitrogênio
CaCO ₃	carbonato de cálcio
CANON	Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CH ₃ COOH	ácido acético
CH ₄	gás metano
CINR	Centro Internacional de Neurociência e Reabilitação
Cl ⁻	Cloreto
CO ₂	dióxido de carbono
COT	Carbono Orgânico Total
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio de cinco
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO ₅ /DQO	relação DBO ₅ /DQO
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
F ⁻	Fluoreto
Fae	Fase aeróbia
Fan	Fase anóxica
HNO ₂	ácido nitroso

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K_a	taxa máxima de oxidação da amônia
K_n	taxa de acúmulo de nitrito
LAA	Laboratório de Análises de Água
MO	Matéria Orgânica
N	Nitrogênio
N_2	nitrogênio gasoso
NH_2OH	Hidroxilamina
NH_4^+	íon amônio
N-NH ₃	nitrogênio amoniacal
N-NH ₃ livre	amônia livre
N-NO ₂ ⁻	nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	nitrogênio da forma na nitrato
N-NO _x	soma das formas de nitrogênio nitrito e nitrato
NO	óxido nítrico
N_2O	óxido nitroso
N-NT	Nitrogênio total
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
O ₂	oxigênio molecular
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	potencial de oxi-redução
P	Fósforo
PA	Para Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
R ²	coeficiente de determinação
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
RBS	Reator operado em Bateladas Seqüenciais
RBSs	Reatores operados em Bateladas Seqüenciais
SHARON	Single Reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite
SS	Sólidos Suspensos
ST	Sólidos Totais

STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
T	Temperatura
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica

1 - INTRODUÇÃO

O aumento do padrão de vida da população associado ao crescimento populacional tem contribuído significativamente para o aumento da quantidade de resíduos sólidos gerados, principalmente nos grandes centros urbanos. No Brasil, de acordo com a pesquisa realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2002, pode-se concluir que a maior parte de resíduos sólidos coletados são dispostos em lixões, aterros sanitários e aterros controlados.

A disposição de resíduos sólidos urbanos em locais sem infra-estrutura de proteção ao ambiente pode ser responsável pela contaminação do solo, da água e do ar por meio da geração de lixiviados e gases. De acordo com Lema *et al.* (1988), um dos principais problemas associados com a operação dos aterros sanitários é a geração de lixiviado, pois segundo Schueler e Mahler (2007), mesmo após o encerramento das atividades de disposição, os resíduos e seus efluentes podem continuar contaminando o meio.

O aterro sanitário é a forma de disposição final mais adequada, pois além dos aspectos econômicos envolvidos, é a que produz menos impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana. Entretanto, quando as etapas de concepção de um aterro não são bem planejadas e executadas, os seus subprodutos podem vir a causar vários problemas ao meio ambiente, à sociedade e a saúde coletiva. A contaminação do meio ambiente pode ocorrer por meio de vazamentos de lixiviados e/ou gases devido a problemas de impermeabilização ou nos sistemas de coleta e tratamento, respectivamente.

O lixiviado é considerado uma água residuária que pode resultar em grande impacto ambiental se disposta de forma inadequada e seus aspectos mais críticos estão relacionados com as altas concentrações de seus poluentes. De acordo com Lema *et al.* (1988), o tratamento do lixiviado é muito mais difícil do que o de esgoto sanitário, uma vez que o lixiviado pode apresentar elevadas concentrações de matéria orgânica. Além disso, sua composição e volume tendem a variar consideravelmente de acordo com as condições climáticas e com a idade do aterro.

Um dos principais problemas associados ao lançamento de lixiviados em corpos d'água e ao seu tratamento biológico é a elevada concentração de nitrogênio amoniacal. O nitrogênio amoniacal, na forma de amônia livre, é identificado como um dos mais tóxicos para os peixes e outros animais aquáticos. No que diz respeito à saúde pública, o nitrato está associado à doença conhecida como metahemoglobinemia e o nitrito pode ser responsável pela formação de substâncias carcinogênicas.

O nitrogênio presente em águas residuárias pode ser removido por processos biológicos e físico-químicos. Os processos biológicos são mais interessantes devido aos baixos custos envolvidos e à simplicidade operacional, quando comparado com os processos físico-químicos (EPA, 1993). De acordo com McBean *et al.* (1995), o uso de processos físico-químicos como única alternativa deve ser realizado somente quando o lixiviado é oriundo de um aterro “velho”. Isso porque no aterro velho há uma grande parcela de compostos refratários, que são difíceis de serem assimilados pelos microrganismos responsáveis pela decomposição biológica.

De acordo com De Clippeleir *et al.* (2009), o processo convencional de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) é adequado para o tratamento de águas residuárias com altas concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica biodegradável. Entretanto, águas residuárias com baixa relação C/N, como pode ser o caso, por exemplo, de lixiviados de aterros sanitários, tendem a encarecer os custos deste tipo de tratamento, devido principalmente ao requerimento de uma fonte externa de carbono para a etapa de desnitrificação (Ganigué *et al.*, 2007). No sentido de reduzir esses custos, foram desenvolvidos processos alternativos de remoção.

Os processos alternativos de remoção baseiam-se basicamente no princípio da nitrificação via nitrito e apresentam algumas vantagens em relação ao processo convencional. As vantagens estão relacionadas à redução do consumo de oxigênio para a oxidação da amônia durante a nitrificação e à redução da demanda de fonte de carbono para a desnitrificação (Spagni *et al.*, 2007). Entre esses novos processos destacam-se: remoção via nitrito, SHARON (Single reactor system for high ammonium removal over nitrite), ANAMMOX (Anaerobic ammonium oxidation) e CANON (Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite).

A remoção de nitrogênio via nitrito é função da cinética de crescimento e/ou desenvolvimento das bactérias que oxidam a amônia (BOA) em detrimento das bactérias que oxidam o nitrito (BON). Dessa forma, vários estudos tem sido conduzidos na tentativa de alcançar o acúmulo de nitrito, por meio da manipulação de variáveis como pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD), e etc., pois, segundo Philips *et al.* (2002), as diferentes espécies de BOA e BON diferem em suas cinéticas de crescimento, na utilização de diferentes substratos e na concentração de OD requerida.

Os estudos sobre remoção de nitrogênio via nitrito sugerem que, garantindo condições adequadas de pH (Bae *et al.*, 2002), temperatura (Spagni *et al.*, 2007) e OD (Liang e Liu, 2008), podem ser obtidas elevadas eficiências de remoção. Entretanto, os estudos que fazem uso dessa tecnologia ainda são poucos no que diz respeito à remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, principalmente no Brasil, onde o desenvolvimento das tecnologias alternativas de remoção ainda são bastante incipientes.

Dessa forma, considerando a carência de estudos no país nessa área e as características do lixiviado do aterro do Jockey Club, e a crescente popularização dessa tecnologia, em virtude principalmente das vantagens inerentes, o presente estudo visa avaliar a remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos (RSU) em reator operado em bateladas seqüenciais (RBS) por nitrificação e desnitrificação via nitrito.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção biológica de nitrogênio presente em lixiviado de aterro controlado de resíduos sólidos urbanos, em reator operado em bateladas seqüenciais (RBS), em escala de bancada, por nitrificação e desnitrificação via nitrito.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar a influência de elevada concentração de nitrogênio amoniacal na aclimatação de biomassa aeróbia;
2. Avaliar a eficiência do reator operado em bateladas seqüenciais (RBS) em converter nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, na fase aeróbia, com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal;
3. Avaliar a remoção de nitrogênio total, para diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal;
4. Determinar a fonte de carbono ideal para o desenvolvimento da fase anóxica, por meio de ensaio de atividade desnitrificante, utilizando três fontes de carbono;
5. Avaliar os tempos de reações (aeróbias e anóxicas) adotados, para cada concentração de nitrogênio amoniacal, por meio de perfis temporais das formas oxidadas de nitrogênio.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados e discutidos alguns tópicos de interesse como: lixiviado de aterro; problemas relacionados com o lançamento de compostos de nitrogênio em corpos d'água; processo convencional de remoção de nitrogênio; processos alternativos de remoção de nitrogênio e alguns resultados encontrados na literatura acerca da remoção biológica de nitrogênio.

3.1 - LIXIVIADO DE ATERRO

Diversos estudos têm relatado que o aterro sanitário é o método mais econômico e ambientalmente aceitável para a disposição final de resíduos sólidos municipais (El-Fadel *et al.*, 2002; Tengrui *et al.*, 2007). Entretanto, apesar das reconhecidas vantagens desse tipo de disposição, como: simplicidade de operação, baixo custo, aplicabilidade a vários tipos de resíduos e a possibilidade de aproveitamento de energia, Lema *et al.* (1988) cita que o lixiviado constitui-se no maior problema associado com a operação dos aterros sanitários.

De acordo com El-Fadel *et al.* (2002) o lixiviado de RSU é resultado da extração de compostos solúveis, que já se encontravam nos resíduos ou que foram formados após a degradação (física, química ou biológica) parcial ou total, pela massa de água intermitente e não-uniforme percolada nos resíduos. A água que irá formar o lixiviado pode advir dos próprios resíduos e da degradação desses, mas principalmente da precipitação e intrusão da água subterrânea.

O lixiviado pode conter grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável e refratária (a depender da idade do aterro), onde o nitrogênio amoniacal representa um importante grupo, assim como as substâncias húmicas, metais pesados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos (Renou *et al.*, 2008). Segundo Schueler e Mahler (2007) esses grupos podem degradar a qualidade do solo, da água e do ar, caso as etapas de concepção de um aterro sanitário, como por exemplo, impermeabilizações de base, canais de coleta e tratamento de líquidos e gases, não sejam planejadas adequadamente.

A vazão do lixiviado de aterro sanitário varia de local para local e sazonalmente em cada local. Isso é determinado principalmente pelo projeto do aterro (em particular, seu isolamento das camadas freáticas e o sistema usado para coletar o lixiviado e separá-lo da água de chuva); pelo clima, que afeta a entrada de água (precipitação) e as perdas por evaporação; e a natureza do resíduo (conteúdo de água e grau de biodegradabilidade do resíduo sólido). A composição do resíduo, por sua vez, depende do padrão de vida da população, e é afetada pelos seguintes fatores: tamanho da partícula, grau de compactação, hidrologia do local, e idade do aterro (Lema *et al.*,1988).

A estabilização da matéria orgânica no interior de uma célula de aterro sanitário envolve um processo bioquímico complexo composto de uma série de fases (Figura 3.1). Dessa forma, a geração de lixiviados e gases podem ocorrer no aterro por meio de cinco fases.

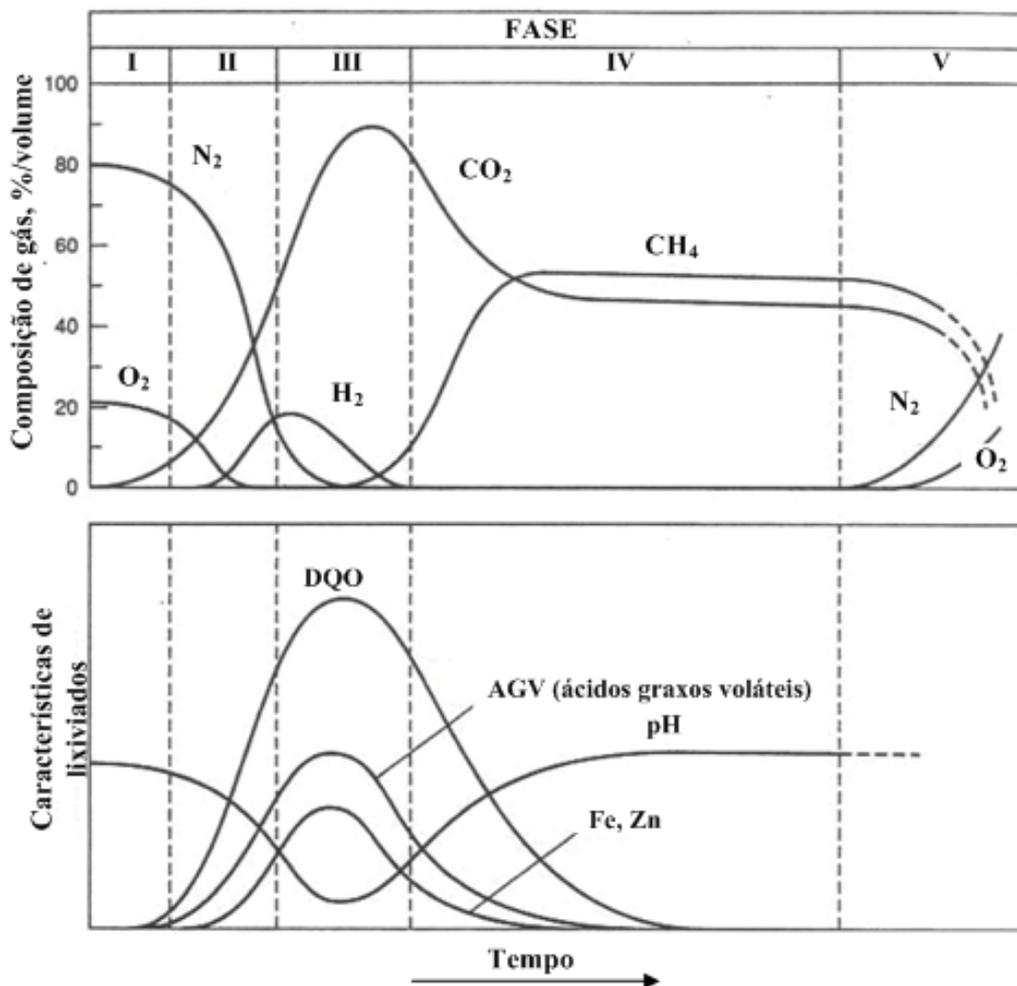


Figura 3.1 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários (Tchobanouglos, 1993).

- Fase I (fase de ajustamento inicial): Na fase I, a decomposição biológica ocorre sob condições aeróbias, pois uma pequena quantidade de ar é aprisionada durante o aterramento dos resíduos sólidos. O solo é a principal fonte de microrganismos aeróbios e anaeróbios, decorrente do uso diário e recobrimento final do aterro sanitário;
- Fase II (fase de transição): Na fase II, o oxigênio é completamente consumido e a decomposição se dá por via anaeróbia. Na ausência de oxigênio, nitrato e sulfato, podem servir como aceptores de elétrons nas reações de conversão biológica, os quais são reduzidos a nitrogênio gasoso e sulfeto de hidrogênio. O pH do lixiviado, se formado, começa a diminuir devido à presença de ácidos orgânicos (AO) e ao efeito de elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) produzidos no aterro;
- Fase III (fase ácida): Na fase III, a atividade microbiana iniciada na fase II é acelerada, resultando na produção de quantidades significantes de AO e menores quantidades de gás hidrogênio (H_2). Esta fase se processa em três etapas. A primeira etapa (hidrólise) envolve a transformação mediada por enzimas, de compostos orgânicos de alto peso molecular (lipídeos, polissacarídeos, proteínas, e ácidos nucléicos) em compostos orgânicos mais simples, os quais servem como fonte de energia e carbono para os microrganismos. A segunda etapa desta fase (acidogênese) envolve a conversão microbiana dos compostos produzidos na primeira etapa em compostos intermediários de baixo peso molecular como ácido acético (CH_3COOH) e pequenas concentrações de ácidos fúlvicos e outros ácidos orgânicos mais complexos. O CO_2 é o principal gás gerado durante essa fase. Pequenas quantidades de H_2 também podem ser produzidas. Os microrganismos envolvidos nessa segunda etapa de conversão são denominados na literatura como acidogênicos ou formadores de ácidos. O pH do lixiviado, se formado, pode estar abaixo de 5 ou menor, devido à presença de AO e elevadas concentrações de CO_2 . A demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), a demanda química de oxigênio (DQO), e a condutividade do lixiviado podem aumentar significativamente durante esta fase, devido à dissolução de ácidos orgânicos do lixiviado.
- Fase IV (fase de geração do metano): Na fase IV, um segundo grupo de microrganismos, convertem o ácido acético e o gás hidrogênio produzidos na fase

III a metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), tornando-os mais abundantes. Esse processo é conhecido como metanogênese. Os microrganismos envolvidos nessa conversão são estritamente anaeróbios e são denominados metanogênicos ou formadores de metano. Devido à produção de CO_2 e CH_4 , o valor de pH pode voltar a valores neutros (6,8 a 8). Conseqüentemente, o pH do lixiviado, se formado, pode aumentar e a concentração de DBO_5 , DQO e o valor da condutividade podem ser reduzidos. Com valor de pH alto, poucos constituintes inorgânicos podem permanecer em solução, como resultado, podem ser encontradas no lixiviado baixas concentrações de metais pesados.

- Fase V (fase de maturação): Na fase V, a taxa de geração de gás no aterro sanitário diminui significativamente, pois a concentração de substratos e nutrientes disponíveis torna-se limitante e a atividade microbológica reduz significativamente. Os principais gases encontrados nesta fase são metano e gás carbônico. Durante esta fase, o lixiviado pode conter substâncias refratárias como ácidos húmicos e fúlvicos, dificultando o processo biológico.

As características dos lixiviados de aterros sanitários são comumente representadas pela concentração de matéria orgânica (medida indiretamente como DQO e DBO), pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal (N-NH_3), nitrogênio total Kjeldahl (NTK). A composição físico-química de lixiviados de diferentes aterros sanitários encontrados na literatura apresenta ampla faixa de variação (Tabela 3.1).

Embora os valores e/ou concentrações de determinadas variáveis variem amplamente de acordo com as condições climáticas, com a idade do aterro e etc, de maneira geral, pode-se dizer que os aterros de RSU brasileiros apresentam elevada carga orgânica e alto teor de nitrogênio amoniacal, principais variáveis de interesse ambiental e que têm sido alvo de importantes estudos. A elevada biodegradabilidade, representada pela relação DBO_5/DQO , somada às elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado destes aterros, tornam o processo de remoção via nitrito interessante, devido principalmente às reduções de oxigênio e demanda por fonte de carbono, nas etapas de tratamento.

Tabela 3.1 - Composição físico-química de lixiviados brutos gerados em aterros de diferentes cidades brasileiras.

Local do aterro	DQO	DBO ₅	pH	N-NH ₃	NTK	Referência
Belo Horizonte -MG ¹	2576	113	8,2	1079	1201	Amaral <i>et al.</i> , 2008.
Curitiba - PR ²	5100	560	8,3	734	1123	Morais, 2005.
Duque de Caxias -RJ ³	2155	277	6,4	371	-	Mannarino <i>et al.</i> , 2006.
São Carlos - SP ⁴	6396	-	8,0	1930	2133	Contrera, 2008.
Piraí - RJ ⁵	933	287	8,0	456	-	Campos <i>et al.</i> , 2002.
Natal - RN ⁶	4867	1379	8,0	2809	-	Lopes <i>et al.</i> , 2008.
Biguaçu - SC ⁷	2502	454	8,5	1246	-	Silva, 2007.
Paranavaí - PR ⁸	1996	535	7,9	995	-	Barros Júnior <i>et al.</i> , 2008.
Jaboatão dos Guararapes - PE ⁹	6436	3615	8,1	1507	-	Silva, 2008.
São Paulo - SP ¹⁰	7690	2280	8,0	2075	2240	Silva, 2009.
São Paulo - SP ¹¹	7373	2060	8,1	2183	2343	

1- Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos; 2 - Aterro Sanitário da Caximba; 3- Aterro Sanitário de Gramacho; 4 - Aterro Sanitário de São Carlos; 5 - Aterro Sanitário do Piraí; 6- Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Natal; 7- Aterro Sanitário de Tijuquinhas. 8 - Aterro Sanitário de Paranavaí; 9 - Aterro Sanitário de Muribeca; 10 - Aterro São João; 11 - Aterro Bandeirantes. As concentrações representam valores médios e são em mg L⁻¹, exceto pH que é adimensional.

De acordo com Renou *et al.* (2008), embora a composição físico-química do lixiviado varie amplamente com as fases sucessivas do processo de degradação dos resíduos aterrados, três tipos de lixiviados podem ser definidos de acordo com a idade do aterro (Tabela 3.2). De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.2, a relação DBO₅/DQO diminui rapidamente com a idade do aterro. Essa diminuição da biodegradabilidade da matéria orgânica pode ser explicada pela elevada concentração de substâncias refratárias encontradas na fase de maturação do aterro. Conseqüentemente, lixiviados de aterros “velhos” são caracterizados por baixa relação DBO₅/DQO e elevada concentração de amônia. A maior parte de NTK é devido à amônia livre, independentemente da idade do aterro.

Tabela 3.2 - Composição físico-química de lixiviados em função da idade do aterro (Chian e DeWalle, 1976 *apud* Renou *et al.*, 2008).

	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<5	5-10	>10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
DQO (mg L ⁻¹)	>10000	4000-10000	<4000
DBO ₅ /DQO	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% (AGV)	5-30% (AGV+ácidos húmicos e fúlvicos)	ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	baixa-média	-	baixa
Biodegradabilidade	Alta	média	baixa

AGV-ácidos graxos voláteis.

3.2 - PROBLEMAS ASSOCIADOS AO LANÇAMENTO DE NITROGÊNIO EM CORPOS D'ÁGUA

De maneira geral, o nitrogênio pode ser lançado no ambiente por meio de fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais podem ser precipitação atmosférica, escoamento de áreas não urbanas e não agrícolas, e fixação biológica. As fontes antrópicas incluem esgotos domésticos e industriais (brutos ou tratados), lixiviados de aterros sanitários, deposição atmosférica, e escoamento superficial (EPA, 1993).

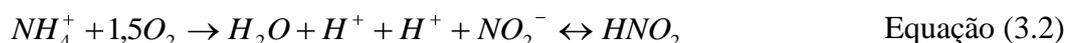
O lançamento indiscriminado de compostos nitrogenados em águas superficiais e subterrâneas pode causar efeitos adversos ao ambiente aquático e à saúde pública. Um dos efeitos mais importantes é a possibilidade de diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) no ambiente aquático. Durante a estabilização dos compostos nitrogenados e de matéria orgânica (MO), os microrganismos fazem uso do OD nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar a redução da sua concentração no meio.

A eutrofização, por sua vez, representa um importante efeito do lançamento de nitrogênio em corpos d'água, sendo definida como o crescimento excessivo de plantas aquáticas e algas, que dentre inúmeras conseqüências negativas, pode provocar problemas estéticos e recreacionais, desenvolver condições anaeróbias no ambiente aquático, e conseqüentemente, mortandade de peixes, além de promover o assoreamento de lagos e represas.

A amônia livre é uma das formas de nitrogênio que mais contribuem para o efeito de toxicidade no ambiente aquático, sendo tóxica aos peixes e outros animais de vida aquática em condições de elevado valor de pH. Outro aspecto negativo relacionado à presença de amônia em corpos d'água é a elevada demanda de oxigênio para a realização do processo de nitrificação (para cada 1 mg de NH_4^+ são necessários 4,3 mg de O_2). Além disso, o aumento da temperatura também aumenta a toxicidade da amônia, devido ao deslocamento do equilíbrio em favor da amônia livre.

A Equação 3.1 apresenta o balanço iônico do nitrogênio amoniacal, em solução aquosa, nas formas de amônia não ionizada (NH_3) e íon amônio (NH_4^+), em função do valor de pH. Quando o pH aumenta, a concentração de amônia livre também aumenta. De acordo com Iamamoto (2006), em pH igual a 8 e temperatura de 25°C, a proporção de íon amônio será de 93%, em relação ao nitrogênio amoniacal total.

A Equação 3.2 apresenta a liberação de íons H^+ , quando a oxidação do nitrogênio amoniacal ocorre, que pode diminuir o valor do pH, a depender da capacidade tampão do sistema. O nitrito formado estará em equilíbrio com o ácido nitroso livre (quando o pH diminui, a concentração de ácido nitroso aumenta), ocasionando a inibição das bactérias que oxidam o nitrito (BON).



Do ponto de vista de saúde pública, o nitrato presente em águas de abastecimento pode ser responsável pela doença denominada metahemoglobinemia (popularmente conhecida como síndrome do bebê azul), pois o pH do estômago das crianças favorece a formação de nitrito, e este liga-se à hemoglobina, não permitindo a transferência de oxigênio no sangue (Iamamoto, 2006). O nitrito por sua vez, pode combinar-se com aminas secundárias, formando nitrosaminas com poder carcinogênico (EPA, 1993).

Os efeitos causados pelo lançamento de compostos nitrogenados em águas superficiais, citados anteriormente, aliados às exigências cada vez mais restritivas dos órgãos ambientais exigem que as concentrações desses compostos sejam controladas e monitoradas antes do lançamento de efluentes tratados em corpos receptores.

Dessa forma, diversas tecnologias de remoção biológica de nitrogênio têm sido desenvolvidas e aplicadas a diferentes tipos de águas residuárias, e em diferentes configurações de reatores e vêm apresentando relevantes resultados, além de proporcionarem reduções significativas nos custos de envolvidos na operação e manutenção do sistema de tratamento, notadamente em relação à redução das demandas de OD na fase aeróbia e fonte de carbono na fase anóxica.

3.3 - PROCESSO CONVENCIONAL DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

O material nitrogenado presente em águas residuárias, encontra-se essencialmente na forma orgânica (uréia, aminoácidos, peptídeos e aminas), amoniacal e, em menor quantidade, como nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). A amônia (matéria nitrogenada inorgânica) pode apresentar-se tanto na forma de íon (NH_4^+) como na forma livre não ionizada (NH_3).

De acordo com Metcalf & Eddy (1991), os dois principais mecanismos de remoção de nitrogênio de águas residuárias são: assimilação e nitrificação/desnitrificação (Figura 3.2). Na assimilação os microrganismos presentes nos processos de tratamento podem assimilar o nitrogênio na forma de amônia e incorporar à sua massa celular. A porção de nitrogênio na forma de amônia que pode ser retornada para a água residuária é resultado da morte ou lise das células.

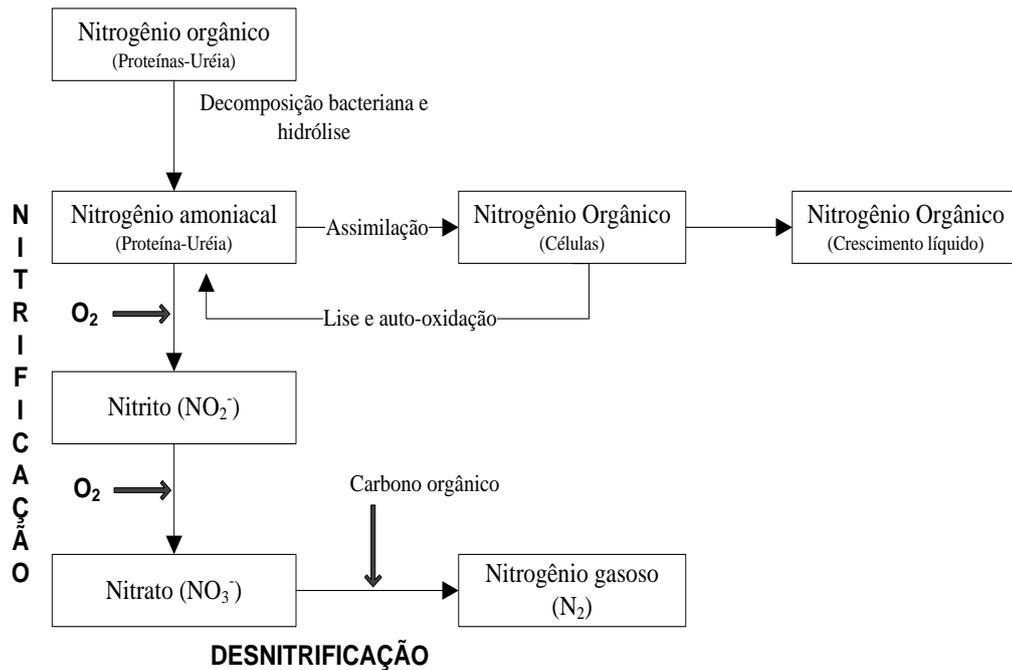
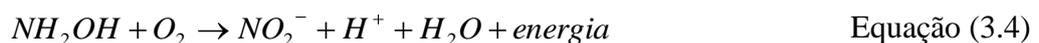


Figura 3.2 - Transformações de nitrogênio em processos de tratamento biológico (Adaptado de Metcalf & Eddy, 1991).

A nitrificação é a primeira etapa para a remoção biológica de nitrogênio presente em águas residuárias, sendo tradicionalmente definida como a oxidação da amônia (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-), tendo como composto intermediário o nitrito (NO_2^-). A reação é desenvolvida por diferentes grupos de bactérias e se realiza em duas fases subseqüentes. Na primeira fase, denominada nitritação, a amônia é oxidada a hidroxilamina (NH_2OH) (Equação 3.3) e desta a nitrito (Equação 3.4), pela ação das bactérias oxidadoras de amônia (BOA), como as *Nitrosomonas*, enquanto que na segunda fase, denominada nitratação, o nitrito é oxidado a nitrato pela ação das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) como as *Nitrobacter*.

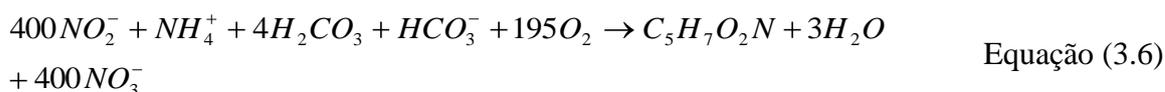
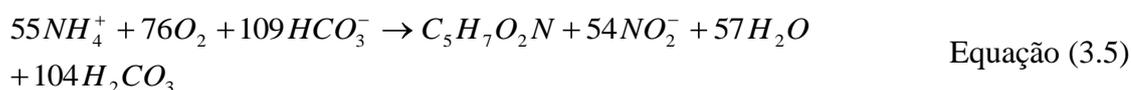


Os microrganismos envolvidos na nitrificação utilizam a amônia ou o nitrito como fonte de energia e o oxigênio molecular como acceptor de elétrons, enquanto o dióxido de carbono é utilizado como fonte de carbono sendo, portanto, autotróficos. Entretanto, segundo Chagas

(2006), algumas bactérias heterotróficas como actinomicetos e fungos também são capazes de realizar a nitrificação, porém em menor grau em relação às autotróficas.

As bactérias mais conhecidas na oxidação da amônia e do nitrito são as *Nitrossomonas* e as *Nitrobacter*, respectivamente, porém, segundo Ahn (2006), gêneros como *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosovibrio*, e *Nitrosolobus* também são capazes de oxidar amônia a nitrito e gêneros como *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* e *Nitrocystis* são conhecidas como envolvidas na oxidação do nitrito a nitrato.

Equações sintéticas de oxidação usam uma medida representativa da produção de biomassa e consumo de oxigênio pelas *Nitrosomonas* (Equação 3.5) e *Nitrobacter* (Equação 3.6).



Nas Equações 3.5 e 3.6, a produção de biomassa pelas *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são 0,15 mgcels/mg N-NH₄⁺ oxidada e 0,02 mgcels/mgN-NO₂⁻ oxidado, respectivamente, totalizando aproximadamente 0,2 mgcels/mgNH₄⁺ oxidado no processo de nitrificação (Ahn, 2006). As taxas de consumo de oxigênio são 3,16 mgO₂/mgNH₄⁺ oxidado e 1,11 mgO₂/mgN-NO₂⁻ oxidado, respectivamente, totalizando aproximadamente 4,3 mgO₂/mgN-NH₄⁺ oxidado.

No processo de nitrificação ocorre também elevado consumo de alcalinidade: 7,1 mg de alcalinidade expressa na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) são necessárias por miligrama de amônia oxidada. Os valores dos coeficientes de utilização de oxigênio, produção de biomassa e consumo de alcalinidade que geralmente são aceitos na prática para projetos de sistemas de nitrificação estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Coeficientes de utilização de oxigênio, produção de biomassa e consumo de alcalinidade aceitos para projeto de sistemas de nitrificação.

Variável	Equação	Coeficiente	Referência
Utilização de oxigênio	$\frac{mgO_2\text{ necessária}}{mgNH_4^+}$	4,3	Metcalf & Eddy (1991); Ahn (2006).
Produção de biomassa	$\frac{mgSSV\text{ produzido}}{mgNH_4^+}$	0,2	Ahn (2006).
Consumo de alcalinidade	$\frac{mgCaCO_3}{mgNH_4^+}$	7,1	Ahn (2006); EPA (1993); von Sperling (1997).

A efetividade do processo de nitrificação depende da habilidade dos organismos nitrificantes em oxidar amônia a nitrato. Fatores como pH, temperatura, número de microrganismos, presença de determinados compostos orgânicos e inorgânicos podem inibir o crescimento e conseqüentemente a ação destes organismos. Entretanto, segundo Anthonisen *et al.* (1976), os dois fatores mais importantes são amônia e nitrito, sendo que as formas não ionizadas como amônia livre (N-NH₃) e ácido nitroso (HNO₂) possuem efeito inibitório sobre ambas BOA e BON, em concentrações acima de 150 mg L⁻¹ e de 0,2 a 2,8 mg L⁻¹, respectivamente.

A desnitrificação é a segunda etapa para a remoção biológica de nitrogênio presente em águas residuárias. A transformação do nitrogênio na forma de nitrato (NO₃⁻) para nitrogênio gasoso (N₂) é realizada sobre condições anóxicas (ausência de oxigênio molecular). Os compostos de nitrogênio (NO₂⁻ e NO₃⁻) são oxidados a nitrogênio gasoso por microrganismos heterotróficos que usam o nitrato como acceptor de elétrons e matéria orgânica como fonte de energia e carbono.

Em processos convencionais de tratamento de águas residuárias, a desnitrificação é realizada por diversos gêneros de bactérias heterotróficas, como: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas*, e *Spirillum* (Metcalf & Eddy, 1991). Essas bactérias oxidam o nitrato à formas mais reduzidas como óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O) e nitrogênio gasoso (N₂) (Equação 3.7).



Os fatores que exercem maior influência sobre o processo de desnitrificação são: tipo e concentração do substrato, concentração de oxigênio dissolvido, concentração de nitrato, temperatura e pH (Garcia, 2005). De acordo com Metcalf & Eddy (1991), durante o processo de desnitrificação há produção de alcalinidade, resultando no aumento do valor de pH. Ainda segundo o mesmo autor os valores ótimos de pH para diferentes gêneros de bactérias situam-se entre 7 e 8. A temperatura afeta a taxa de remoção de nitrato e a taxa de crescimento da biomassa, pois os organismos desnitrificantes são sensíveis às mudanças de temperatura.

Como na etapa da desnitrificação toda ou quase toda a matéria orgânica já foi oxidada, é necessária a adição de uma fonte externa de carbono orgânico. Essa fonte de carbono pode ser conseguida por fontes internas (água residuária e material celular), ou por fontes externas (glicose, metanol e etanol e etc.). Assim, dependendo da concentração de nitrogênio em uma determinada água residuária, poderão ser necessárias grandes quantidades de material orgânico, implicando em altos custos no processo convencional de remoção de nitrogênio, caso se utilize fontes externas de carbono.

A literatura científica relata processos alternativos de remoção biológica de nitrogênio de águas residuárias, como processo SHARON (Single reactor system for high ammonium removal over nitrite), ANAMMOX (Anaerobic ammonium oxidation), SHARON-ANAMMOX e CANON (Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite). A maioria desses novos processos baseia-se no princípio da nitrificação via nitrito para a remoção de compostos nitrogenados presentes em águas residuárias.

3.4 - PROCESSOS ALTERNATIVOS PARA A REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

Os custos operacionais nos processos convencionais de remoção biológica de nitrogênio estão, geralmente, relacionados às altas taxas de utilização de oxigênio e à quantidade de matéria orgânica adicional para se obter, respectivamente, as etapas de nitrificação e

desnitrificação. Por isso, processos alternativos e estratégias operacionais vêm sendo objeto de estudos há alguns anos no sentido de reduzir esses custos (Ciudad *et al.*, 2005; Bae *et al.*, 2002, dentre outros).

3.4.1 - Remoção via nitrito

A remoção de nitrogênio via nitrito é o processo em que a amônia é oxidada a nitrito e depois é desnitrificada. Dessa forma, a segunda fase da nitrificação (oxidação do NO_2^- a NO_3^-) é interrompida e com isso têm-se o acúmulo de nitrito no sistema. Em relação ao processo de remoção de nitrogênio convencional (via nitrato), a remoção via nitrito resulta (Figura 3.3) na economia de 25% de oxigênio que seria utilizado para se obter a segunda fase da nitrificação e economia de 40% de fonte de carbono, que seria necessária para o processo de desnitrificação (Turk e Mavinic, 1989; Verstraete e Philips, 1998; Pollice *et al.*, 2002; Pambrun *et al.*, 2008).

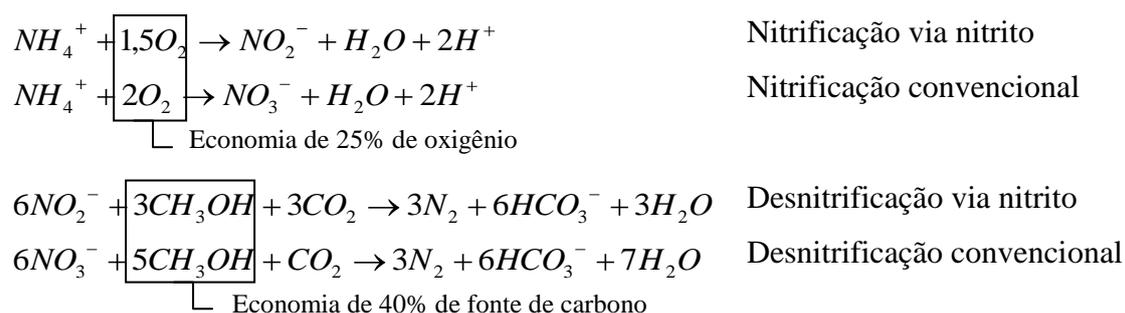


Figura 3.3 - Redução de oxigênio e fonte de carbono no processo de nitrificação via nitrito.

A chave da nitrificação via nitrito é favorecer o crescimento e/ou desenvolvimento das BOA em detrimento das BON (Liang e Liu, 2007). Dessa forma, vários estudos têm sido conduzidos na tentativa de se alcançar a nitrificação via nitrito, por meio de manipulação de variáveis como pH, temperatura, OD, e etc., pois segundo Philips *et al.* (2002) as diferentes espécies de BOA e BON diferem em suas cinéticas de crescimento, na utilização de diferentes substratos e na concentração de OD requerida.

3.4.1.1 - Fatores que influenciam o acúmulo de nitrito

Os principais fatores, relatados na literatura, que exercem ou podem exercer influência sobre a obtenção do nitrito, como principal forma oxidada são: temperatura (Jialong e Ning, 2004), tempo de retenção celular (He *et al.*, 2007), concentração de oxigênio dissolvido (Liang e Liu, 2007) e pH (Bae *et al.*, 2002). Estes fatores, individualmente ou combinados, exercem influências sob a cinética dos microrganismos envolvidos no processo de oxidação/remoção, sendo, portanto, discutidos a seguir.

- Temperatura

Segundo Hellinga *et al.* (1998), a taxa de crescimento máxima específica das BON é significativamente maior que a taxa das BOA, entre temperatura de 5 a 20°C, nas quais as águas residuárias são geralmente tratadas, o que faz com que, nos processos de remoção de nitrogênio convencional, toda a amônia seja oxidada à nitrato. Entretanto, em temperaturas acima de 25°C, a taxa de crescimento máxima específica das BOA tem aproximadamente o mesmo comportamento que o das BON, possibilitando o acúmulo de nitrito no sistema. Portanto, não é necessário elevar excessivamente a temperatura para alcançar a nitrificação parcial, o que explica os diferentes valores ótimos encontrados na literatura (Peng e Zhu, 2006). Os autores sugerem que a temperatura seja mantida em torno de 25°C, quando a temperatura no sistema for um parâmetro único.

- Tempo de retenção celular

De acordo com Bock *et al.* (1986, *apud* Peng e Zhu, 2006), o tempo mínimo de duplicação dos microrganismos que oxidam a amônia e dos microrganismos que oxidam o nitrito são: 7-8 h e 10-13 h, respectivamente. Dessa forma, as BOA podem ser seletivamente acumuladas no sistema pela manutenção apropriada do tempo de retenção celular (θ_c), o que pode resultar na inibição das BON.

- Concentração de oxigênio dissolvido

O coeficiente médio de saturação oxigênio dissolvido das bactérias que oxidam a amônia e das bactérias que oxidam o nitrito é $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Wiesman, 1994). Portanto, baixas concentrações de OD são mais restritivas para o crescimento das bactérias que oxidam o nitrito do que para as bactérias que oxidam a amônia, o que pode causar o acúmulo de nitrito no sistema (Philips *et al.*, 2002). Embora muitos estudos relatem que baixos valores de OD provocam inibição do crescimento das BON e causem o acúmulo das BOA, os valores encontrados na literatura podem ser bastante diferentes. De acordo com Peng e Zhu (2006) baixas concentrações de OD podem causar baixas taxas de nitrificação, além de causar o intumescimento do lodo. Por isso os autores sugerem que a concentração de OD seja mantida entre $1,0$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

- pH

O valor do pH do licor misto influencia na formação de amônia livre e ácido nitroso livre. Quando mantido em valores adequados, pode vir a favorecer o acúmulo de nitrito no sistema e a remoção de nitrogênio por esta via por causar inibição da nitratação, em determinadas concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre (Anthonisen *et al.*, 1976).

De acordo com Philips *et al.* (2002) embora a concentração de íon amônio (NH_4^+) possa causar o acúmulo de nitrito, o efeito da amônia livre é aparentemente mais efetivo. A amônia livre é uma inibidora competitiva da atividade da enzima nitrito-oxireductase, a qual está localizada na membrana celular das bactérias que oxidam o nitrito. A concentração de amônia livre é função da concentração de nitrogênio amoniacal, do pH e da temperatura, de acordo com a Equação 3.8, proposta por Anthonisen *et al.* (1976).

$$NH_3 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{17}{14} \times \frac{N - \text{amoniacal (mg.L}^{-1}\text{)} \times 10^{pH}}{e^{(6344/273+T)} + 10^{pH}} \quad \text{Equação (3.8)}$$

De acordo com Anthonisen *et al.* (1976), o ácido nitroso é tóxico tanto para as bactérias oxidadoras da amônia quanto para as bactérias oxidadoras do nitrito na faixa de $0,22$ e $2,8$

mg.L⁻¹. A concentração de ácido nitroso é função da concentração de nitrogênio na forma de nitrito e do pH (Equação 3.9).

$$HNO_2 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{46}{14} \times \frac{N - NO_2^- \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}}{e^{(-2300/273+T)} \times 10^{pH}} \quad \text{Equação (3.9)}$$

A faixa de inibição para as concentrações de amônia livre e ácido nitroso em termos de nitrogênio amoniacal, nitrito e pH é apresentada na Figura 3.4. A Zona 1 representa a condição de inibição total aos organismos nitrificantes quando a concentração de amônia livre está acima de 150 mg L⁻¹. A Zona 2, com concentrações de amônia livre entre 10 e 150 mg L⁻¹ representa a condição de inibição das BON, podendo ocorrer o acúmulo de nitrito. A Zona 3, com concentrações de amônia livre entre 0,1 e 1,0 mg L⁻¹ não representa zona de inibição para ambas as bactérias, podendo ocorrer a nitrificação completa. Na Zona 4 (pH<5,5) pode ocorrer inibição por ácido nitroso livre, com concentrações variando de 0,2 a 2,8 mg L⁻¹.

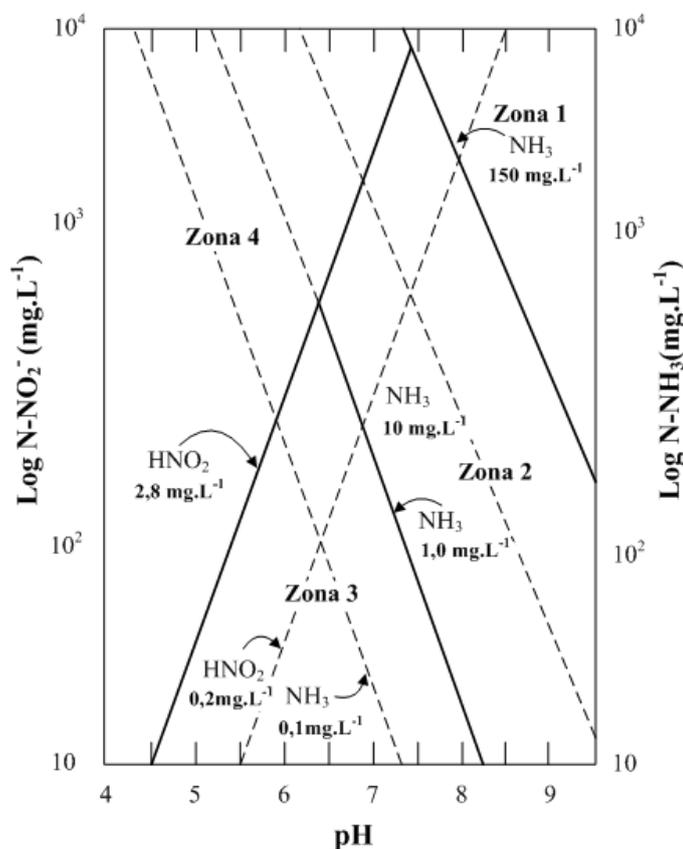


Figura 3.4 - Zonas de inibição por amônia livre e ácido nitroso livre (Anthonisen *et al.*, 1976).

3.4.2 - Processo SHARON

O processo Sharon baseia-se no princípio da nitrificação parcial (via nitrito), tendo como diferença principal a necessidade de manutenção de temperaturas elevadas (35°C). Assim como nos demais processos alternativos, a principal vantagem deste processo é a eliminação da fase de nitratação e redução da demanda de fonte externa de carbono para a etapa desnitrificante, o que representa uma economia de 25% de demanda de oxigênio e de 40% de fonte de carbono, em relação ao processo convencional de remoção.

De acordo com Mulder e van Kempen (1997), as principais vantagens do processo Sharon são os baixos custos de implantação, operação e manutenção, uma vez que se utiliza um único reator e os custos com aeração são reduzidos. Entretanto, ressaltam que o sistema em escala real pode apresentar dificuldades para manutenção da temperatura em faixas tão elevadas, principalmente em países de clima temperado.

3.4.3 - Processo ANAMMOX

A oxidação anaeróbia da amônia (ANAMMOX) é um processo de conversão biológica autotrófico, mediado por bactérias da Ordem *Planctomycetales*. No processo ANAMMOX, a amônia é convertida a nitrogênio gasoso com o nitrito como acceptor de elétrons, sendo por isso necessário preceder-se a fase de nitrificação via nitrito, que foi detalhada anteriormente. A combinação nitrificação via nitrito/ANAMMOX permite a redução tanto da demanda de oxigênio na fase de nitrificação, quanto da demanda de carbono na fase de desnitrificação.

v

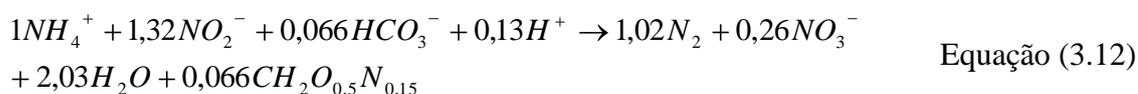
O processo ANAMMOX foi descoberto em 1994 quando Mulder *et al.* (1995), operando um reator de leito fluidizado, que tratava efluente de um reator metanogênico, observaram que grandes quantidades de amônia eram removidas do sistema, concomitantemente com o consumo de nitrato e elevada produção de gás nitrogênio. Demonstrou-se que, no processo ANAMMOX, o nitrato foi utilizado como acceptor de elétrons (Equação 3.10).



Posteriormente van de Graaf *et al.* (1995), observaram que o nitrito é aceptor de elétrons preferencial para esse processo (Equação 3.11).

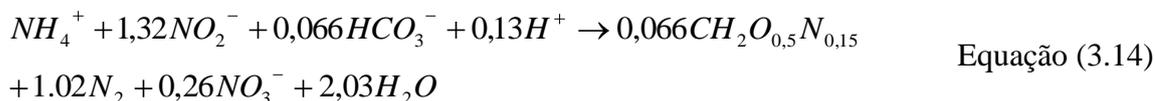


O principal produto da oxidação anaeróbia da amônia é o N_2 , mas somente 10% do nitrogênio afluyente ao processo (amônia e nitrito) são convertidos a $N-NO_3^-$ (Khin e Annachlatre, 2004; Ahn, 2006). Strous *et al.* (1998), propuseram uma reação estequiométrica avaliada por meio do balanço de massa, apresentada na Equação 3.12.



3.4.4 - Processo CANON

O processo Canon é resultado da combinação dos processos de nitrificação via nitrito e Anammox, sendo desenvolvido em um único reator aerado e mediado por dois grupos de bactérias (Ahn, 2006). O primeiro grupo aeróbio, representado pelas bactérias *nitrosomonas*, oxidam a amônia à nitrito (Equação 3.13), consumindo oxigênio do meio e criando condições anaeróbias para que o segundo grupo de bactérias, representado pelas bactérias anaeróbias da Ordem *Planctomycetales* possa remover efetivamente o nitrogênio (Equação 3.14). A reação global do processo Canon é representada pela Equação 3.15.



De acordo com Khin e Annachhate (2004), o processo Canon, é uma opção econômica e eficiente para tratamento de águas residuárias, especialmente para aquelas que apresentam elevadas concentrações de nitrogênio na forma de amônia e baixas concentrações de nitrogênio orgânico. A remoção em um único reator, sob condições limite de oxigênio representa redução de espaço e energia, o que está diretamente relacionada com a redução de custos, que remete aos processos alternativos um diferencial bastante atrativo, quando comparados com os processos convencionais de remoção.

Na Tabela 3.4, três processos alternativos de remoção biológica de nitrogênio são apresentados e comparados à remoção convencional, processo baseado na nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. Nota-se claramente que os processos alternativos apresentam vantagens em relação ao processo de remoção convencional, requerendo um baixo e/ou nenhum percentual de OD e nenhuma fonte de carbono para a fase desnitrificante. Esses fatores são citados na literatura por representarem às principais vantagens dos processos alternativos. Além disso, a baixa produção de lodo produzida por estes processos é bastante atrativa, uma vez que os custos envolvidos no acondicionamento e/ou tratamento e transporte de lodo, são questões importantes a serem discutidas na concepção de um sistema de tratamento de águas residuárias.

Tabela 3.4 - Comparação entre processos de remoção de nitrogênio (Jetten *et al.*, 2002).

Sistema	Remoção convencional	SHARON	ANAMMOX	CANON
Nº de reatores	2	1	1	1
Alimentação	água residuária	água residuária	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$	água residuária
Produto final	NO_2^- , NO_3^- e N_2	NH_4^+ , NO_2^-	NO_3^- e N_2	NO_3^- e N_2
Condições	aeróbia, anóxica	aeróbia	anaeróbia	limite de oxigênio
Requerimento de OD	alto	baixo	nenhum	baixo
Controle de pH	sim	nenhum	nenhum	nenhum
Retenção de biomassa	nenhuma	nenhuma	sim	sim
Fonte de carbono	sim	nenhuma	nenhuma	nenhuma
Produção de lodo	alta	baixa	baixa	baixa

3.5 - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Jialong e Ning (2004) investigaram as variáveis pH, concentração de OD e temperatura para determinar as condições ótimas para o alcance da nitrificação via nitrito de uma água residuária sintética em reator operado em bateladas seqüenciais (RBS). A concentração de amônia da água residuária sintética foi gradualmente elevada de 280 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ para 900 mg N-NH₄⁺ L⁻¹. O reator foi operado até a completa nitrificação via nitrito ser alcançada (máximo acúmulo de nitrito). Para tanto, o valor de pH foi mantido em 6,5, 7,5, 8,5, 9,5; as concentrações de OD em 0,5±2, 1,5±2 e 2,5±2 mg L⁻¹, e a temperatura em 30°C. A influência da temperatura sobre a taxa de oxidação da amônia (k_a) foi estudada pela manutenção das seguintes condições: pH=7,5, OD=1,5 mg L⁻¹ e temperatura controlada em 12, 20 e 30°C. Os resultados mostraram que a nitrificação via nitrito foi obtida durante todo o período e os parâmetros ótimos foram pH=7,5, OD=1,5 mg L⁻¹ e T=30°C, baseado na taxa máxima de oxidação da amônia (k_a) e na taxa de acumulação de nitrito (k_n). Sob essas condições os valores máximos de k_a (115,1x10⁻³ mgN-NH₄⁺/mgSSVh) e k_n (125,8x10⁻³ mgN-NO₂⁻/mgSSVh) foram alcançados, quando a concentração de amônia livre foi de 2,2 mg L⁻¹.

Bae *et al.* (2002) também estudaram os fatores operacionais, por meio da variação da temperatura (10, 20, 30 e 40°C), pH (7,8,9 e 10) e concentração de OD (0,5, 1,5 e 2,5 mg L⁻¹), com o objetivo de determinar valores ótimos que proporcionassem o acúmulo de nitrito. Para tanto, os autores utilizaram um reator operado em bateladas seqüenciais alimentado com água residuária sintética contendo 50 mg N L⁻¹ de nitrogênio amoniacal. O acúmulo de nitrito foi afetado sensivelmente pelos valores do pH e da temperatura. A maior concentração de nitrito foi observada para valores de pH de 8 e 9 e temperatura de 30°C. A concentração de OD também influenciou sobremaneira o acúmulo de nitrito quando a mesma foi de 1,5 mg L⁻¹. Estas condições favoreceram a produção e acúmulo de nitrito. A concentração de amônia livre também influenciou o acúmulo de nitrito, por meio da inibição da nitratação. Esta inibição ocorreu quando a concentração de amônia atingiu 4 mg.L⁻¹ e foi insignificante abaixo de 1 mg L⁻¹. Sob as condições operacionais de pH=8, T=30°C e OD=1,5 mg L⁻¹, 77% da amônia convertida foi acumulada na forma de nitrito.

Ganigué *et al.* (2007) estudaram a partida e a operação de um reator operado em bateladas sequenciais na oxidação parcial da amônia no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O RBS foi operado com relação de troca volumétrica de 22,5% e as condições operacionais impostas ao mesmo foram: temperatura ($36\pm 1^\circ\text{C}$), pH (6,8-7,1) e OD (2 mg L^{-1}). Dessa forma, o reator foi inoculado com lodo nitrificante e a operação do sistema foi dividida em dois períodos. No primeiro período (167 dias) o reator foi alimentado com uma mistura de água residuária sintética e lixiviado (22%), sendo essa proporção progressivamente aumentada (de 22% para 75%). No segundo período (80 dias) o reator foi alimentado com lixiviado bruto. Os resultados mostraram que durante o primeiro período foi atingida uma eficiência de nitrificação via nitrito entre 40 e 60%, obtendo a relação desejada para o estabelecimento do processo ANAMMOX ($\text{NH}_4^+:\text{NO}_2^-/1:1$). Com relação ao segundo período, devido a estabilidade da composição afluyente (a concentração de amônia afluyente permaneceu praticamente constante, em torno de $1500\text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$), a performance do sistema foi satisfatória. O efluente foi composto basicamente por amônia e nitrito, com comportamento bastante semelhante entre si, resultando em concentrações de nitrato abaixo de 5% ($\text{N-NO}_3^- \leq 30\text{ mg L}^{-1}$).

Liang e Liu (2007) estudaram os fatores que influenciam a nitrificação via nitrito no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os autores avaliaram inicialmente a influência da concentração de OD e da carga de nitrogênio amoniacal (N_v) e posteriormente, da temperatura. Os autores utilizaram um reator de leito fixo e fluxo ascendente e variaram a concentração de OD ($0,8\text{-}2,3\text{ mg L}^{-1}$) e a carga de nitrogênio amoniacal ($0,2\text{-}1,2\text{ Kg N-NH}_4^+/\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$) em dois momentos, que foram caracterizados por diferentes relações de C/N. No primeiro momento a relação $\text{C/N} < 1$ e no segundo momento $1 < \text{C/N} < 2$. A temperatura foi mantida em $30\pm 1^\circ\text{C}$ nos dois momentos. Os resultados experimentais indicaram que para uma mesma concentração de OD a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal diminui com o aumento da carga de nitrogênio amoniacal. Quando a carga de nitrogênio amoniacal é menor que $0,5\text{ Kg N-NH}_4^+/\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$, a eficiência de nitrificação via nitrito é bastante similar para as duas relações de C/N para uma mesma concentração de OD. Entretanto, quando a carga de nitrogênio amoniacal é maior que este valor, a concentração de OD deve ser aumentada para alcançar a mesma eficiência para a maior relação C/N ($1 < \text{C/N} < 2$). Os autores concluíram que para uma mesma carga de nitrogênio amoniacal, a

eficiência de remoção de nitrogênio aumenta com o aumento da concentração de OD, independentemente da relação C/N.

Em relação à influência da temperatura, Liang e Liu (2007) avaliaram três diferentes concentrações de OD (1,0, 1,5 e 2,0 mg L⁻¹) e diferentes N_v (0,4 a 1,0 kg N-NH₄⁺/(m³ d⁻¹)) para valores de 20, 25, 30 e 35°C, porém sem considerar diferentes relações C/N. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que até determinada temperatura, a eficiência de conversão de N-NH₄⁺ a N-NO₂⁻ diminui com o aumento da N_v. Em outras palavras, baixos valores de temperatura resultam em baixas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal. Até determinada carga de nitrogênio, a eficiência de remoção de nitrogênio aumenta com o aumento da temperatura (20-30°C), porém, começa a diminuir à temperatura de 35°C (exceto para baixa N_v de 0,4 kg N-NH₄⁺/(m³ d⁻¹)). Dessa forma, os parâmetros ótimos para a estabilidade da nitrificação via nitrito (NO₂⁻/N-NH₄⁺ em torno de 1 no efluente) foram: temperatura (30±1°C), carga de nitrogênio amoniacal (0,2-1,0 Kg N-NH₄⁺/m³ d⁻¹), e concentração de OD (0,8-2,3 mg L⁻¹)

Após encontrarem os parâmetros ótimos para o alcance da nitrificação via nitrito, Liang e Liu (2008) estudaram a interação desses parâmetros durante 166 dias em um reator de leito fixo e fluxo ascendente sob temperatura de 30±1°C no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O aumento da carga de nitrogênio amoniacal (0,27-1,2 kg N-NH₄⁺/m³ d⁻¹) foi acompanhado pelo aumento da concentração de OD (0,8-2,3 mg L⁻¹), conforme sugerido no trabalho anterior. O lixiviado bruto com concentração de 1400-2800 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ foi tratado, resultando num efluente com 506-885 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ e 438-1011 mg N-NO₂⁻ L⁻¹. A oxidação do nitrito foi inibida com sucesso e a concentração N-NO₃⁻ no efluente ficou abaixo de 43 mg L⁻¹. A porcentagem de acúmulo de nitrito foi maior que 95% e a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal variou de 54 a 73%. A relação N-NO₂⁻/N-NH₄⁺ variou de 0,56 a 1,26 e aproximadamente 80% dos valores ficaram entre 1,0 e 1,3. Relações relativamente baixas foram obtidas quando houve ajuste da carga de nitrogênio amoniacal e da concentração de OD, especialmente no 142º dia, quando a carga de nitrogênio passou de 0,63 para 0,83 Kg N-NH₄⁺/m³ d⁻¹ e a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal passou neste período de 68 para 54%, resultando na diminuição da relação N-NO₂⁻/N-NH₄⁺ de 0,93 para 0,56. Estes resultados confirmaram a hipótese do trabalho anterior destes autores, mostrando que a carga de nitrogênio amoniacal e a

concentração de OD podem ser fatores chave que afetam a nitrificação via nitrito no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Spagni e Marsili-Libelli (2009) estudaram o tratamento de lixiviado de aterro sanitário em RBS com nitrificação e desnitrificação via nitrito. O RBS foi mantido em uma sala climatizada com temperatura de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 300 dias. O lixiviado utilizado durante os experimentos apresentou altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($1199 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$). Durante os primeiros 80 dias, o nitrato representou no efluente, a maior parcela de nitrogênio total, resultando em concentrações de nitrito abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, com exceção do período de transição (por volta do 60º dia), quando o nitrito começou a acumular-se no sistema. Após esse período de aclimatação, e posteriormente com o auxílio de um sistema de controle baseado no conceito de inteligência artificial para controle das fases (enchimento, adição de acetato e retirada de lodo e descarte de efluente), com sensores online (pH, OD e potencial de oxi-redução - ORP) o nitrito foi imediatamente acumulado no RBS, enquanto a concentração de nitrato ficou abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A remoção média de nitrogênio foi de 95% em ambos os períodos, independentemente do uso do sistema de controle.

Klimiuk e Kulikowska (2005) avaliaram a influência de condições operacionais em reatores operados em bateladas seqüenciais na remoção de nitrogênio e matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário. O lixiviado utilizava concentração de nitrogênio amoniacal de 114 mg L^{-1} e baixa relação DBO_5/DQO (média de 0,38), embora tivesse sido coletado de um aterro novo (<5 anos). Os experimentos foram desenvolvidos em escala de laboratório em 4 reatores operados em bateladas seqüenciais (RBS_s) em paralelo (RBS_1 - RBS_4) por 4 séries. Em todas as séries avaliadas, a concentração de oxigênio dissolvido na fase aeróbia foi mantida entre $2,5$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Cada série foi mantida por 60 dias e os reatores foram operados sob temperatura ambiente. As condições operacionais impostas nas séries 1-4 foram: RBS_1 (TDH=12 dias; relação de troca volumétrica=8,3%); RBS_2 (TDH=6 dias; relação de troca volumétrica=16,7%); RBS_3 (TDH=3 dias; relação de troca volumétrica=33,3%); RBS_4 (TDH=2 dias; relação de troca volumétrica=50%). As idades de lodo nas séries 1-4 foram: séries 1 ($\text{RBS}_1=51$ dias; $\text{RBS}_2=29$ dias; $\text{RBS}_3=20$ dias; $\text{RBS}_4=17$ dias); séries 2 ($\text{RBS}_1=24$ dias; $\text{RBS}_2=16$ dias; $\text{RBS}_3=10$ dias; $\text{RBS}_4=8$ dias); séries 3 ($\text{RBS}_1=33$ dias; $\text{RBS}_2=22$ dias; $\text{RBS}_3=15$ dias; $\text{RBS}_4=11$ dias); séries 4 ($\text{RBS}_1=80$ dias;

RBS₂=56 dias; RBS₃=38 dias; RBS₄=30 dias). As séries 1 e 2 tiveram duração de 24 horas (0,083 h de enchimento, 3 h de mistura, 18 h de aeração, 2,834 h de sedimentação e 0,083 h de descarte) e as séries 3 e 4 tiveram duração de 28 horas. Ambas as séries tiveram a alimentação por batelada alimentada (4 h), sendo o ciclo da série 3 composto por quatro fases (mistura=3 h; aeração=18 h; sedimentação=2,917 h e decantação=0,083 h) e o da série 4 composto por 3 fases (aeração=21 h; sedimentação=2,917 h e decantação=0,083).

Dessa forma, Klimiuk e Kulikowska (2005) concluíram que em todas as séries, a eficiência de remoção de matéria orgânica (expressa como DBO₅ e DQO) aumenta com o aumento do tempo de detenção hidráulica (TDH). Esta correlação observada entre a eficiência de remoção de matéria orgânica e o tempo de detenção hidráulica foi mais acentuada quando o tempo de enchimento/alimentação era menor (séries 1 e 2), em relação ao enchimento durante o período de reação (séries 3 e 4), com exceção do TDH de 2 dias, em que a batelada alimentada se mostrou mais favorável à remoção da DQO. Os resultados mostraram que as séries 2 apresentaram eficiência de remoção de DQO ligeiramente maior do que as séries 1, com TDH de 2 e 12 dias, apesar da baixa idade de lodo e alta concentração de DQO no afluente. Com relação à remoção de nitrogênio os autores concluíram que quanto maior a idade de lodo, maior é a remoção de nitrogênio, o que pode ser confirmado pelos TDHs de 3 e 6 dias, em que a eficiência de remoção de nitrogênio diminuiu 15% e 10%, respectivamente, das séries 1 para as séries 2.

He *et al.* (2007) avaliaram o efeito da temperatura, do TDH e da concentração de OD sobre a nitrificação via nitrito de lixiviado de aterro sanitário “velho” em RBS. A aclimação do reator foi conduzida sob temperatura ambiente (10°C), e posteriormente a 25°C. Após o período de aclimação, o TDH, a temperatura (T) e a concentração de OD foram alterados individualmente para avaliar o efeito de cada variável na obtenção da nitrificação via nitrito. Dessa forma, os autores realizaram 10 experimentos. Durante o período de aclimação (experimento 1), o RBS foi operado inicialmente com concentração de OD na faixa de 0,7 a 1,1 mg L⁻¹, TDH=20 dias a temperatura ambiente de 10°C. Não foi possível obter, durante este período (25 dias), nitrito como forma oxidada. Entretanto, após este período e com a utilização de um aquecedor de imersão para aumento da temperatura (25°C) da massa líquida a obtenção do nitrito foi conseguida a partir do 3º dia e a porcentagem de acúmulo de nitrito foi maior que 50%. Durante o experimento 3 (TDH=15

dias; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ e OD entre 0,7-1,1 mg L^{-1}) a estabilidade de acúmulo de nitrito foi alcançada e a porcentagem de nitrito ficou em torno de 93,5%, após 25 dias.

Dessa forma, para avaliar o efeito da temperatura, He *et al.* (2007), realizaram três experimentos com carga de nitrogênio amoniacal média de 0,1706 $\text{g N-NH}_4^+/\text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$: experimento 1 ($T=25\pm 1^\circ\text{C}$); experimento 2 ($T=30\pm 1^\circ\text{C}$) e experimento 3 ($T=35\pm 1^\circ\text{C}$). Os resultados mostraram que a nitrificação via nitrito ocorreu para a temperatura de $T=30\pm 1^\circ\text{C}$ (experimento 2) e a taxa de nitrificação via nitrito (r_s), a taxa de nitrificação via nitrato (r_c) e a relação $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NH}_4^+$ foram, respectivamente: 0,0977 $\text{g N-NO}_2^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$, 0,0022 $\text{g N-NO}_3^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$ e 1,68. Quando a temperatura foi elevada para $35\pm 1^\circ\text{C}$, estes valores diminuiram discretamente para 0,0953 $\text{g N-NO}_2^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$, 0,0019 $\text{g N-NO}_3^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$ e 1,59, respectivamente.

Devido à correlação entre o TDH e a concentração do substrato, He *et al.* 2007, avaliaram o efeito do TDH sobre a nitrificação via nitrito: experimento 2 (TDH=20 dias, 0,0690 $\text{g N-NH}_4^+ \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$), experimento 3 (TDH=15 dias; 0,1074 $\text{g N-NH}_4^+ \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$), experimento 4 (TDH=10 dias; 0,1706 $\text{g N-NH}_4^+ \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$) e experimento 8 (TDH=6 dias; 0,2843 $\text{g N-NH}_4^+ \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$). A taxa de nitrificação via nitrito aumentou de 0,0330 $\text{g N-NO}_2^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$ (experimento 2) para 0,1368 $\text{g N-NO}_2^- \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$ (experimento 8). A nitrificação via nitrato foi relativamente baixa (em torno de 0,0023 $\text{g N-NO}_3^-/\text{g SSV} \text{d}^{-1}$), indicando que as bactérias que oxidam nitrito (BON) foram severamente inibidas pela amônia livre, ácido nitroso e baixa concentração de OD. A relação $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NH}_4^+$ no efluente aumentou a com a diminuição do TDH (20, 15, 10 dias), com valores de 1,4, 1,45 e 1,56, com exceção do TDH de 6 dias (1,44), que pode ser explicado pelo excesso de carga de nitrogênio amoniacal no sistema, em relação aos demais experimentos (He *et al.*, 2007).

Como o OD é um co-substrato na reação de nitrificação, He *et al.* 2007 também avaliou o efeito do OD sobre a nitrificação, com carga de nitrogênio amoniacal média de 0,2843 $\text{g N-NH}_4^+ \text{g SSV}^{-1} \text{d}^{-1}$: experimento 7 (0,2 a 0,6 mg L^{-1}), experimento 8 (0,7 a 1,1 mg L^{-1}), experimento 9 (1,2 a 1,6 mg L^{-1}) e experimento 10 (2,5 a 3,0 mg L^{-1}). Os resultados mostraram que a taxa de nitrificação via nitrito diminuía com o aumento da concentração

de OD (0,7 a 3,0 mg L⁻¹). Entretanto, foi possível atingir uma taxa de nitrificação via nitrito de 0,1215 g N-NO₂⁻ g SSV⁻¹ d⁻¹ com concentrações de OD entre 2,5 e 3,0 mg L⁻¹. Com exceção do experimento 7, que apresentou problemas de inibição no processo de nitrificação, os experimentos 8, 9 e 10, apresentaram relação N-NO₂⁻/N-NH₄⁺ de 1,44, 1,37 e 1,25, respectivamente (He *et al.*, 2007).

Silva (2009) avaliou a remoção de nitrogênio via nitrito de dois aterros sanitários (São João e Bandeirantes) utilizando a própria matéria orgânica contida no lixiviado como fonte de carbono na fase desnitrificante. Para tanto, foi utilizado um RBS (R-1) submetido a concentrações de OD em torno de 1 mg L⁻¹. O estudo foi desenvolvido em 4 fases: Fase 1: lixiviado bruto, Fase 2: lixiviado pré-tratado (concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 1200 mg L⁻¹), Fase 3: lixiviado pré-tratado (concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 900 mg L⁻¹) e Fase 4: lixiviado pré-tratado (concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 900 mg L⁻¹). Nas duas primeiras fases foram utilizados os dois lixivios, em ciclos distintos e nas duas últimas fases foi utilizado apenas o lixiviado do aterro bandeirantes. A relação de troca volumétrica nos três primeiras fases foi de 10% e na última fase de 20%.

Silva (2009) concluiu que durante as fases 1 e 2 não houve inibição completa da nitrificação, mesmo com concentrações de amônia livre variando de 0,18 a 20,7 mg L⁻¹ durante a fase aeróbia dos ciclos, possivelmente pela não adaptação dos microrganismos às condições necessárias ao processo. A duração da fase anóxica foi relativamente longa (Fase 1: 80-90 h e Fase 2: 58-60 h). Entretanto, a remoção média de nitrogênio foi considerada satisfatória (Fase 1=98,7% e Fase 2=97,52%). Na Fase 3, após mudança na forma de alimentação (alimentação com utilização de bomba dosadora foi substituída pela alimentação manual com proveta graduada) o R-1 entrou em equilíbrio dinâmico e a inibição da nitrificação foi acima de 95%, porém a duração da fase anóxica continuou sendo relativamente longa (média de 72 h). A remoção média de nitrogênio durante esta fase foi de 97%. O autor cita alguns fatores como baixa disponibilidade de matéria orgânica facilmente biodegradável; quebra da matéria orgânica recalcitrante de forma lenta e falta de matéria orgânica, para elucidar o elevado tempo de fase anóxica. Nos primeiros ciclos da Fase 4 não houve inibição da nitrificação, porém após este período a inibição foi completa e a remoção média de nitrogênio foi de 98,8%.

Freitas (2009) avaliou o desempenho de um reator operado em bateladas sequenciais na remoção de nitrogênio (via nitrito) de lixiviado de aterro controlado e a economia de fonte externa de carbono por esta via, utilizando etanol como fonte de carbono. A concentração de nitrogênio amoniacal média foi $1224 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ e a relação de troca volumétrica utilizada durante os experimentos foi de 66,66%. O estudo foi desenvolvido em três fases sequenciais: Fase 1: adaptação da biomassa, Fase 2: avaliação de desempenho (tempo de ciclo de 48 horas), Fase 3: avaliação de desempenho (tempo de ciclo de 72 horas). A aclimatação da biomassa foi realizada por meio da substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado. De acordo com os resultados obtidos, o autor concluiu que a adaptação da biomassa ao lixiviado ocorreu após 28 dias de monitoramento. A obtenção de nitrito como forma oxidada de nitrogênio foi obtida após 6 dias (86 mg L^{-1}) de monitoramento, o que viabilizou a remoção de nitrogênio por esta via. A remoção de nitrogênio na fase 2 variou de 22 a 93%, com valor médio de $75 \pm 16\%$ e na fase 3 de 53 a 92%, com valor médio de 82 ± 12 . Além disso, a economia média de fonte externa de matéria orgânica durante os experimentos foi de 39,7%.

O estudo de variáveis que podem exercer influência sobre o acúmulo de nitrito e sua remoção por esta via estão sendo estudadas constantemente e embora alguns trabalhos relatem fatores como carga de nitrogênio amoniacal, valor de pH, temperatura e concentração de OD como principais fatores para o sucesso desse tipo de tecnologia de tratamento, ainda há controvérsias sobre os valores/concentrações ótimas de cada variável, a depender, por exemplo, da água residuária utilizada. Além disso, embora o tema seja bastante difundido a nível internacional, no Brasil as pesquisas ainda são bastante incipientes.

A Tabela 3.5 apresenta um resumo dos trabalhos descritos anteriormente visando o acúmulo e/ou remoção de nitrogênio, notadamente via nitrito, assim como a água residuária utilizada (com ênfase em lixiviados de aterros de RSU); as variáveis analisadas, que poderiam exercer influência sobre o acúmulo de nitrito, bem como sua remoção por esta via; a concentração de nitrogênio e/ou carga de nitrogênio amoniacal (N_v) afluente ao sistema de tratamento utilizado; a fonte de carbono utilizada na fase anóxica (caso houvesse essa fase) e os principais resultados obtidos.

Tabela 3.5 – Acúmulo de nitrito e remoção de nitrogênio em sistemas biológicos de tratamento.

Referência	Água residual	Variável analisada	Concentração de nitrogênio/ N_v	Objetivo	Desnitrificação e Fonte de carbono	Conclusão
Jialong e Ning (2004)	Sintética	pH OD temperatura	900 mg L ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	acúmulo de N-NO ₂ ⁻	não considerou	As maiores taxas de acúmulo de N-NO ₂ ⁻ foram obtidas para pH=7,5, OD=1,5 mg L ⁻¹ e T=30°C.
Bae <i>et al.</i> (2002)	Sintética	pH OD temperatura	50 mg L ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	acúmulo de N-NO ₂ ⁻	não considerou	Sob as condições operacionais de pH=8, temperatura=30°C e OD=1,5 mg L ⁻¹ , 77% da amônia convertida foi acumulada na forma de nitrito.
Ganigué <i>et al.</i> (2007)	Lixiviado	pH OD temperatura	1500 mg L ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	acúmulo de N-NO ₂ ⁻	não considerou	Mantendo as condições: T=36±1 °C, pH entre 6,8-7,1 e OD=2 mg L ⁻¹ o efluente foi composto basicamente por N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₂ ⁻ .
Liang e Liu (2007)	Lixiviado	OD N_v	0,2-1,2 kg/m ³ d ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	acúmulo de N-NO ₂ ⁻	não considerou	Para uma mesma N_v , a eficiência de remoção de nitrogênio aumenta com o aumento da concentração de OD, independentemente da relação C/N.
		temperatura OD N_v	0,4 a 1,0 kg/m ³ .d ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	remoção via ANAMMOX	sim-nenhuma	Até determinada N_v , a eficiência de remoção aumenta com o aumento da temperatura (20-30°C), porém, começa a diminuir à temperatura de 35°C.
Liang e Liu (2008)	Lixiviado	OD N_v	0,27-1,2 kg/m ³ d ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	remoção via ANAMMOX	sim-nenhuma	A relação N-NO ₂ ⁻ /N-NH ₄ ⁺ variou de 0,56 a 1,26 e aproximadamente 80% dos valores ficaram entre 1,0 e 1,3.

As concentrações de nitrogênio e N_v representam valores médios. A remoção via ANAMMOX é precedida da nitrificação via nitrito.

Tabela 3.5 – Acúmulo de nitrito e remoção de nitrogênio em sistemas biológicos de tratamento (Continuação).

Referência	Água residuária	Variável analisada	Concentração de nitrogênio/N _v	Objetivo	Desnitrificação e Fonte de carbono	Conclusão
Spagni e Marsili-Libelli (2009)	Lixiviado	-	1199 mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹	remoção via nitrito	sim-acetato de sódio	Independentemente da utilização do sistema de controle automatizado para as fases de ciclo do RBS, a remoção média de nitrogênio foi de 95%.
Klimiuk e Kulikowska (2005)	Lixiviado	TDH θ_c alimentação	Séries 1: 141 mg L ⁻¹ Séries 2: 113,3 mg L ⁻¹ Séries 3: 102,5mg L ⁻¹ Séries 4: 100,3 mg L ⁻¹ (N-NH ₄ ⁺)	remoção via ANAMMOX	sim-nenhuma	Quanto maior a θ_c , maior é a remoção de nitrogênio.
He <i>et al.</i> (2007)	Lixiviado	temperatura TDH OD	0,0690-0,2843 g N-NH ₄ ⁺ g SSV ⁻¹ d ⁻¹	acúmulo de nitrito	não considerou	As condições ótimas para o acúmulo de nitrito foram: T=25-30°C, TDH=6 dias e OD=0,7-1,1 mg L ⁻¹ .
Silva (2008)	Lixiviado	-	Fase 1: 223 mg L ⁻¹ Fase 2: 123 mg L ⁻¹ Fase 3: 94 mg L ⁻¹ Fase 4: 185 mg L ⁻¹ (N-NH ₃)	remoção via nitrito	sim-lixiviado	Remoção de nitrogênio: Fase 1=98,7% e Fase 2=97,52%, Fase 3=97% e Fase 4=98,8%).
Freitas (2009)	Lixiviado	-	1224 mg L ⁻¹ (N-NH ₃)	remoção via nitrito	sim-etanol	A remoção de nitrogênio na fase 2 (ciclo de 48 h) variou de 22 a 93%, com valor médio de 75±16 e na fase 3 (ciclo de 72 h) de 53 a 92%, com valor médio de 82±12.

As concentrações de nitrogênio representam valores médios. A remoção via ANAMMOX é precedida da nitrificação via nitrito.

4 - METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados nas diversas fases do trabalho, assim como as estratégias adotadas em cada etapa para o alcance dos objetivos propostos.

4.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A pesquisa para avaliação da remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos com nitrificação e desnitrificação via nitrito, foi realizada no Laboratório de Análise de Água (LAA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Os experimentos, em escala de bancada, foram divididos em três etapas distintas: (1) aclimação da biomassa; (2) ensaio de atividade desnitrificante, e (3) remoção de nitrogênio. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma geral da metodologia utilizada.

ETAPA 1- O objetivo da primeira etapa foi possibilitar a aclimação dos microrganismos presentes no lodo de inóculo ao lixiviado. Nesta etapa, optou-se inicialmente pelo aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal como estratégia de aclimação, por meio da diluição do lixiviado com esgoto sanitário (Fase 1). Devido ao colapso do sistema de tratamento após o 9º ciclo, foi adotada uma nova estratégia de aclimação (Fase 2). Essa estratégia consistiu na diminuição da relação de troca volumétrica (relação entre o volume de lixiviado adicionado por ciclo e o volume útil do RBS), com a conseqüente diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal afluyente ao sistema. Dessa forma, foram realizados dez ciclos na fase 1 e vinte e um ciclos na fase 2. Nesta etapa não foi realizada a fase desnitrificante.

ETAPA 2- O objetivo da segunda etapa foi a determinação da fonte de carbono ideal para a implementação da fase desnitrificante. Para tanto, foram realizados dois ensaios de atividade desnitrificante utilizando como fontes externas de carbono o ácido acético (CH_3COOH), o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Os ensaios foram realizados

em *Jar Test*, com o objetivo de simular, em escala reduzida, a velocidade de desnitrificação para cada fonte de carbono avaliada.

ETAPA 3- O objetivo da terceira etapa foi avaliar a remoção de nitrogênio por processo de nitrificação e desnitrificação via nitrito. Esta etapa foi conduzida em duas fases distintas que se caracterizaram pelo aumento da concentração de nitrogênio amoniacal afluente, que foi proporcionada pelo aumento da relação de troca volumétrica. Na primeira fase, utilizou-se uma relação de troca volumétrica de 18,75% (3/16), e na segunda fase, a relação foi de 31,25% (5/16).

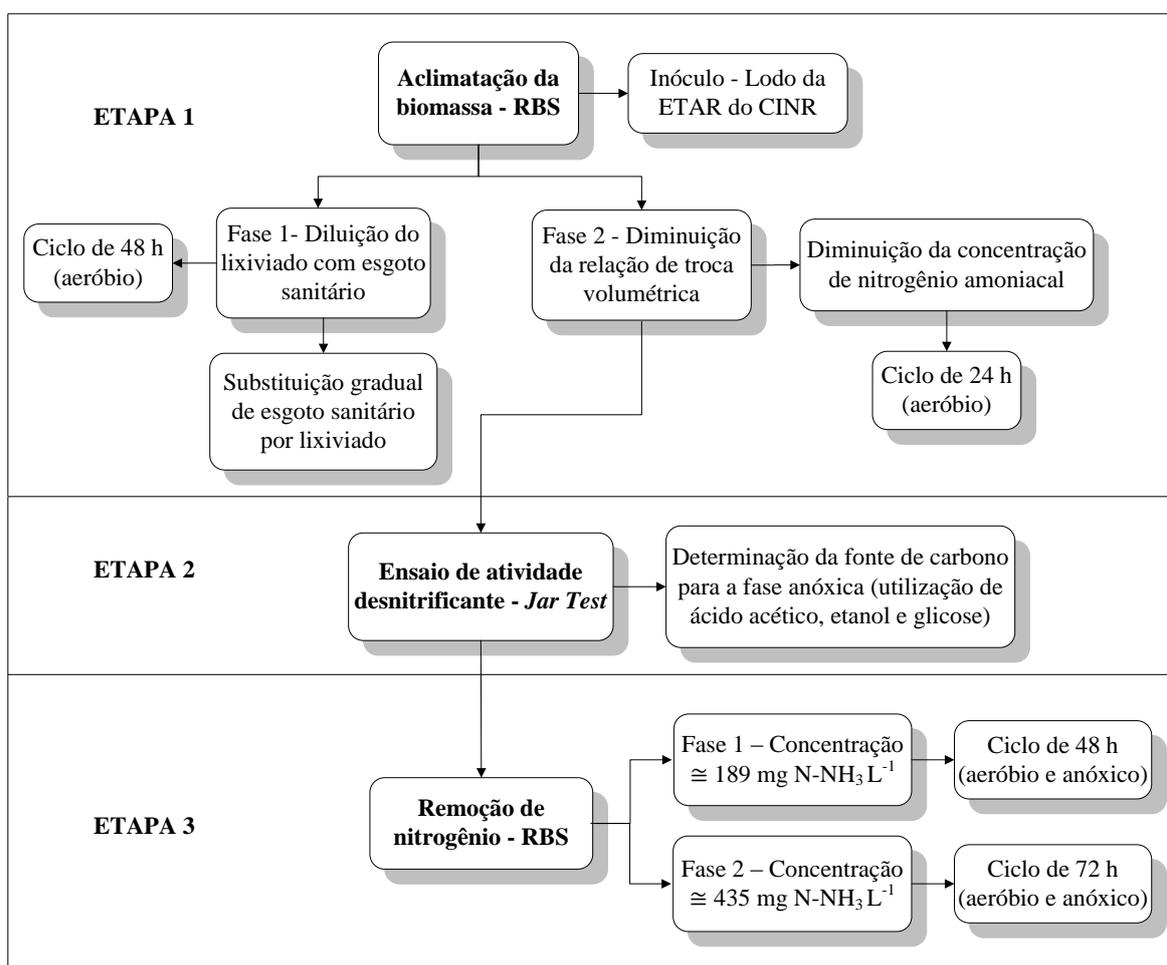


Figura 4.1 - Fluxograma geral da metodologia utilizada.

O tempo de fase aeróbia foi ajustado no decorrer dos experimentos, como condição para o aumento da eficiência de remoção de nitrogênio. As demais etapas dos ciclos de tratamento (enchimento, fase anóxica, sedimentação e descarte) não foram alteradas durante os

experimentos. Dessa forma, a fase anóxica, a sedimentação e o descarte (e nova alimentação) tinham, respectivamente, as seguintes durações: 22,5 h, 1 h e 0,5 h. Como a alimentação se dava por gravidade, o tempo de enchimento não foi considerado durante todo o período de monitoramento.

4.2 - DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.2.1 - Lixiviado de aterro

O lixiviado utilizado nos experimentos foi proveniente do aterro controlado do Jockey Club, Brasília/DF. O lixiviado de resíduos sólidos urbanos já foi objeto de estudos do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Inicialmente Brites (2008) estudou o acúmulo de nitrito, como forma oxidada de nitrogênio, em RBS alimentado com lixiviado de lisímetro experimental. Posteriormente, Freitas (2009) estudou a remoção de nitrogênio desse tipo de água residuária utilizando o lixiviado daquele aterro.

As amostras de lixiviado foram coletadas no canal de drenagem do aterro do Jockey Club, no ponto em que o mesmo é lançado na lagoa de contenção de líquidos percolados. As amostras foram coletadas em galões plásticos de 40 litros, e imediatamente encaminhadas ao laboratório para sua caracterização. A periodicidade de coleta foi a cada 15 dias e o lixiviado foi armazenado sob refrigeração a 4°C.

4.2.2 - Lodo de inóculo

O inóculo utilizado para acelerar a aclimação do sistema de tratamento foi proveniente da linha de retorno do decantador secundário da Estação de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) do Centro Internacional de Neurociência e Reabilitação (CINR), unidade da rede Sarah de Hospitais. De acordo com Fernandes *et al.* (2008), a unidade de tratamento é compactada e enterrada, configurada em processo biológico terciário (lodos ativados) com reator configurado como *Bardenpho* em cinco estágios seguido de desinfecção e coagulação química e posteriormente por filtração em leito de areia e adsorção em carvão ativado. A concentração de sólidos totais voláteis foi de 8824 mg L⁻¹ (Fase 1), para uma

concentração de sólidos totais de 9577 mg L^{-1} e de 7438 mg L^{-1} (Fase 2), para uma concentração de sólidos totais de 8231 mg L^{-1} .

4.2.3 - Reator

Foi utilizado um reator operado em bateladas seqüenciais, contendo biomassa suspensa, anteriormente utilizado por Brites (2008) e Freitas (2009).

O reator foi confeccionado em acrílico, com volume total de 27 litros. A agitação é promovida por meio de impelidores tipo turbina com pás planas (Cubas, 2004), controlado por dispositivo eletromecânico da marca Nova Ética, modelo 103. A aeração é fornecida por meio de bombas difusoras tipo aerador de aquário, da marca Big Air, através de mangueiras de silicone acopladas a pedras porosas instaladas no fundo do reator. As dimensões do reator e seus pontos de tomada de licor misto e descarte de efluente podem ser vistos na Figura 4.2.

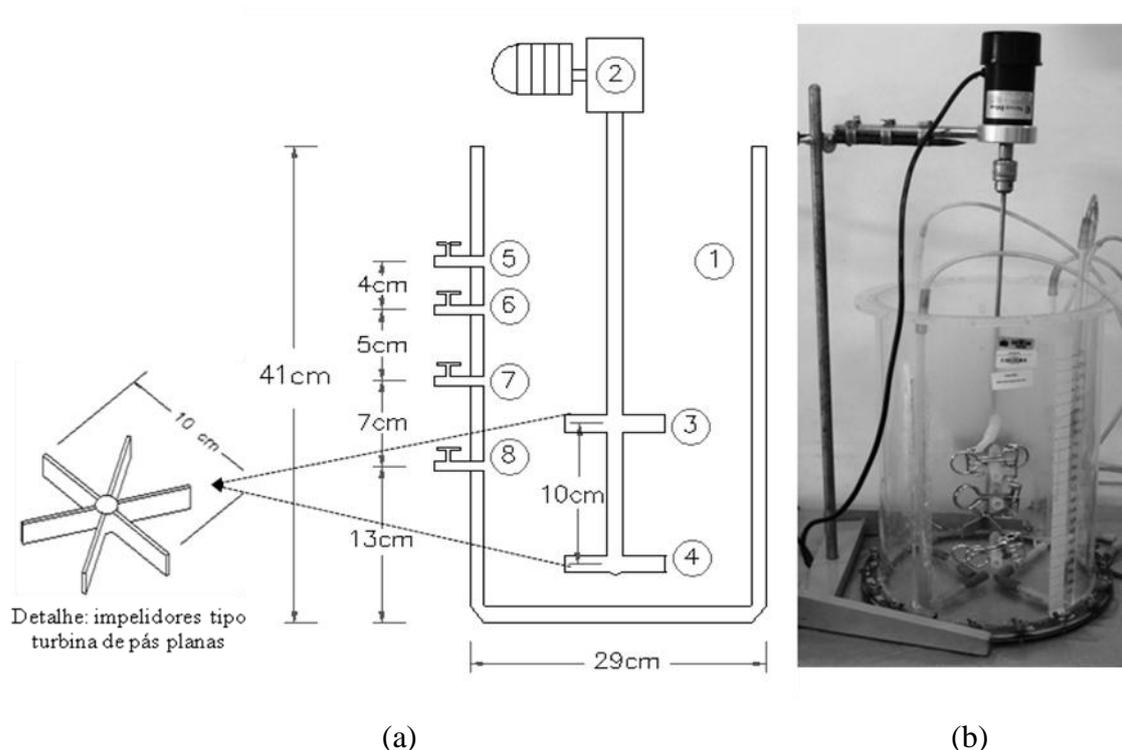


Figura 4.2 - Reator operado em bateladas seqüenciais (RBS) utilizado na pesquisa (a): (1) tanque de reação, (2) agitador mecânico, (3,4) impelidores, (5,6,7 e 8) pontos de amostragem e de descarte de lodo (sem escala) e (b) fotografia.

A alimentação do reator foi realizada por gravidade. O descarte de efluente no final da fase aeróbia (etapa 1) e anóxica (etapa 3) foi realizado por sifonamento, para evitar perdas de biomassa, em função da incompatibilidade entre os pontos de amostragem (Figura 4.2) e as diferentes relações de troca volumétrica utilizadas. O ajuste do tempo de fase aeróbia (em todas as etapas de monitoramento) foi realizado com o auxílio de controladores programáveis (*timers*).

As variáveis pH, temperatura e oxigênio dissolvido foram medidas por meio de eletrodos específicos, acoplados ao medidor multi-sondas ORION, modelo 4 Star.

4.3 - PROCEDIMENTOS DE ROTINA

Os procedimentos de rotina incluíam as seguintes atividades ao longo da execução dos experimentos:

- Limpeza e calibração do sensor de pH empregando padrões físico-químicos, conforme APHA, AWWA e WEF (2005);
- Limpeza e calibração do medidor de oxigênio dissolvido de acordo com a rotina recomendada pelo fabricante, observando a durabilidade e necessidade de substituição da membrana;
- Aferição do volume útil a cada nova alimentação, em decorrência das perdas por evaporação e retiradas de amostras para análise;
- Retorno à massa líquida ao final da fase aeróbia da parcela de biomassa que ficava aderida a parede do reator, em virtude da formação de espuma.

4.4 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS

4.4.1 - Etapa 1- Aclimação da biomassa

A estratégia de aclimação adotada inicialmente baseou-se em estudos com lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos (Cintra *et al.*, 2001; Liang e Liu, 2008; Brites, 2008 e Freitas, 2009). Essa estratégia consistia na substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado até o alcance de 100% de lixiviado bruto. Entretanto, após o 9º ciclo de operação,

o sistema atingiu o colapso e optou-se por descartar a biomassa e adotar uma nova estratégia de aclimação. Portanto, esta etapa foi dividida em duas fases distintas, a seguir detalhadas.

4.4.1.1 - Fase 1 – Substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado

A estratégia inicial de aclimação consistiu na substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado. O esgoto sanitário utilizado durante esta fase foi coletado após a unidade de decantação primária da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE Norte - CAESB) de Brasília. Essa estratégia foi baseada em alguns trabalhos com lixiviados de aterros (Brites, 2008; Freitas, 2009 e Liang e Liu, 2008, dentre outros). O esgoto foi substituído gradativamente por lixiviado em frações de 10% (Tabela 4.1) a cada batelada e o reator foi alimentado por gravidade com 10 litros dessa mistura (lixiviado + esgoto sanitário), através de mangueiras de silicone acopladas a um galão de 20 litros. O volume de lodo adicionado no RBS foi de 6 litros, perfazendo um volume útil de 16 litros e relação de troca volumétrica de 62,5% (6/16).

Tabela 4.1 – Proporções de lixiviado e esgoto sanitário, equivalentes ao volume total de alimentação.

Ciclo	Volume de esgoto		Volume de lixiviado	
	(%)	(mL)	(%)	(mL)
1	90	9000	10	1000
2	80	8000	20	2000
3	70	7000	30	3000
4	60	6000	40	4000
5	50	5000	50	5000
6	40	4000	60	6000
7	30	3000	70	7000
8	20	2000	80	8000
9	10	1000	90	9000
10	0	0	100	10000

O ciclo foi composto por 46,5 h de reação aeróbia, 1 h para sedimentação e 0,5 h para descarte e nova alimentação (Figura 4.3). O enchimento era realizado com agitação a 100 rpm (Brites, 2008 e Freitas, 2009), sendo esta velocidade também utilizada na fase anóxica

(etapa 3). O tempo de ciclo durante essa fase foi baseado no trabalho de Freitas (2009), que a cada 48 h aumentava a porcentagem de lixiviado em 10%.

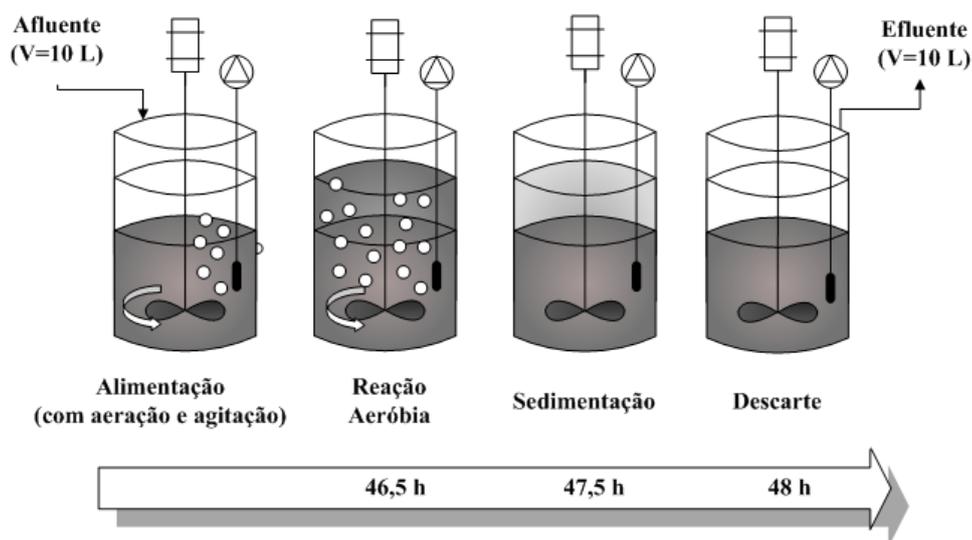


Figura 4.3 - Ciclo operacional do RBS de 48 h: 46,5 h para reação aeróbia, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.

Durante o período de alimentação, os sistemas de agitação e aeração eram mantidos ligados até o final do período de reação, sendo desligados após esse período para promover-se a sedimentação da biomassa para coleta do efluente e posterior realimentação.

Foi realizado o monitoramento das amostras de afluente (início da etapa aeróbia) e efluente (final da fase aeróbia) do reator a cada batelada, com análises de DQO, pH, alcalinidade total, nitrito, nitrato, nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal. Objetivou-se, com isso, avaliar o desempenho do reator em termos de eficiência de oxidação de nitrogênio amoniacal, e a estabilidade do processo por meio do acompanhamento do pH e da alcalinidade total. Após o descarte do efluente de cada ciclo, permaneceu no reator um volume de aproximadamente 6 litros de lodo.

4.4.1.2 - Fase 2 – Diminuição da relação de troca volumétrica

A estratégia adotada nesse período consistiu na diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema de tratamento, por meio da diminuição da relação de troca volumétrica do reator.

Dessa forma, o reator foi inoculado com 15,5 litros de lodo e alimentado com 0,5 litro de lixiviado bruto, perfazendo um volume útil de 16 litros. A cada duas bateladas, aumentava-se o volume de lixiviado afluente em 250 mL, até o alcance de 1,5 litro. Após esse período o aumento foi de 500 mL a cada duas bateladas, porém após a alimentação com 3 litros de lixiviado, observou-se um repentino declínio do processo de nitrificação. Dessa forma, optou-se pelo retorno ao volume de alimentação de 2,5 litros por alguns ciclos, para posteriormente prosseguir com o volume de 3 litros (Tabela 4.2), que foi o ponto de partida para avaliação do desempenho do RBS.

Tabela 4.2 – Relação de troca volumétrica aplicada ao RBS durante o período de aclimação da biomassa.

Ciclo	V _{lixiviado} (mL)	V _{útil} do RBS (mL)	Relação de troca volumétrica (V _{lixiviado} /V _{útil} do RBS)
1	500	16000	5/160 (3,13%)
2	500		5/160 (3,13%)
3	750		75/1600 (4,69%)
4	750		75/1600 (4,69%)
5	1000		1/16 (6,25%)
6	1000		1/16 (6,25%)
7	1250		125/1600 (7,81%)
8	1250		125/1600 (7,81%)
9	1500		15/160 (9,38%)
10	1500		15/160 (9,38%)
11	2000		1/8 (12,50%)
12	2000		1/8 (12,50%)
13	2500		25/160 (15,63%)
14	2500		25/160 (15,63%)
15	3000		3/16 (18,75%)
16	3000		3/16 (18,75%)
17	2500		25/160 (15,63%)
18	2500		25/160 (15,63%)
19	2500		25/160 (15,63%)
20	3000		3/16 (18,75%)
21	3000		3/16 (18,75%)

Assim, o ciclo foi composto por 22,5 h de reação aeróbia, 1 h para sedimentação e 0,5 h para descarte e nova alimentação (Figura 4.4). O enchimento era realizado com aeração e

agitação a 100 rpm, sendo esta velocidade também utilizada na fase anóxica, em todos os experimentos. Com a redução da concentração de nitrogênio amoniacal, proporcionada pela diminuição da relação de troca volumétrica, optou-se pela diminuição do tempo de fase aeróbia para 22,5 h.

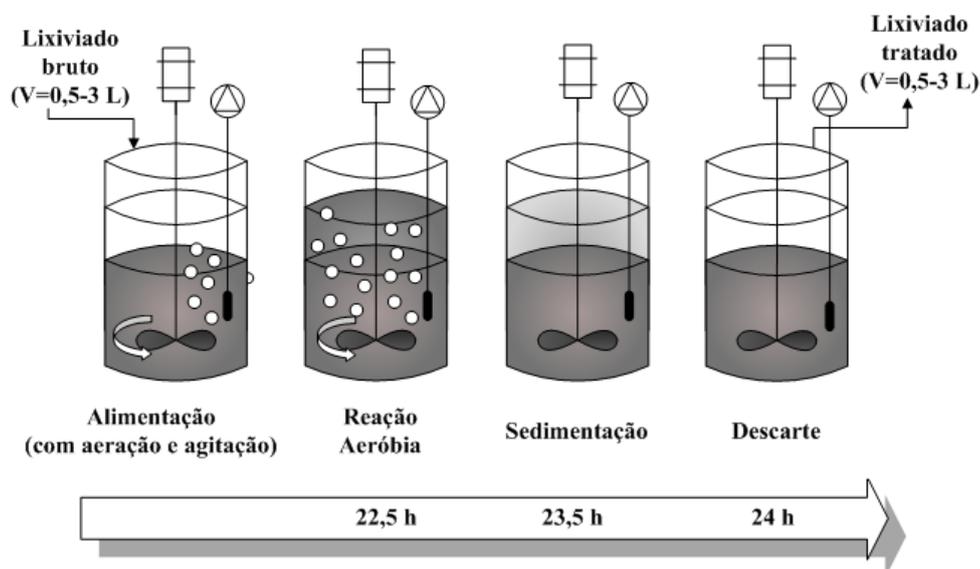


Figura 4.4 - Ciclo operacional do RBS de 24 h: 22,5 h para reação aeróbia, 1 h para sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.

4.4.2 - Etapa 2 – Ensaio de atividade desnitrificante

Este ensaio foi realizado no sentido de verificar se os microrganismos presentes no licor misto eram capazes de remover o nitrito e o nitrato formados na etapa aeróbia. Para isso, foi utilizado o próprio conteúdo do reator (licor misto), que representava tanto o inóculo que seria necessário ao processo, quanto às formas nitrogenadas que precisavam ser removidas. Logo, tentou-se simular, em escala reduzida, o que aconteceria no reator, na presença de três fontes de carbono, em situações independentes, utilizando o equipamento de *Jar Test*. Os experimentos foram conduzidos em sala climatizada à temperatura de 30°C.

O aparelho de teste de jarros (*Jar Test*) é composto por um conjunto motor-agitador e jarros em acrílico transparente com dimensões de 115 x 115 mm, com capacidade para 2,0

litros cada. No motor-agitador, a velocidade de rotação das paletas varia de 0 a 600 rpm, sendo a velocidade utilizada no experimento de 100 rpm.

Os jarros foram denominados de reatores (R_1 , R_2 e R_3), em função da fonte de carbono adicionada. No reator 1 (R_1) foi adicionado ácido acético; no reator 2 (R_2) foi adicionado etanol e no reator 3 (R_3) foi adicionada glicose. Os cálculos para se estimar a demanda de fonte de carbono teórica necessária foram realizados com base nos estudos realizados por Freitas (2009). A escolha das fontes de carbono utilizadas nos ensaios baseou-se nos estudos realizados por Marchetto *et al.* (2003) e Iamamoto *et al.* (2005).

Para a realização desse experimento, foi retirado do RBS (etapa 1) um volume aproximado de 5 litros de licor misto previamente nitrificado. Esse volume total foi devidamente homogeneizado (100 rpm) no próprio *Jar Test*, antes de ser distribuído aos jarros (1,5L/jarro). O restante de licor misto foi devolvido ao reator, que permanecia em operação somente com a fase aeróbia em execução. O licor misto apresentou nesse período uma concentração de sólidos suspensos voláteis de 4210 mg L⁻¹.

Este ensaio foi realizado em dois momentos distintos, durante o desenvolvimento dos ciclos 22 a 25 (fase de aclimação da biomassa), que não foram monitorados. Os resultados experimentais foram ajustados pelo método de regressão linear, com as velocidades de desnitrificação, para cada situação em estudo, obtidas pelo coeficiente angular da reta (k). Dessa forma, foi possível determinar a fonte de carbono que conduziria à maior velocidade de desnitrificação e que, portanto, seria a escolhida para o desenvolvimento da etapa 3, assim como a reação cinética que melhor representaria o ensaio de atividade desnitrificante, para as três fontes de carbono avaliadas.

➤ Cálculo da demanda de fonte externa de matéria orgânica

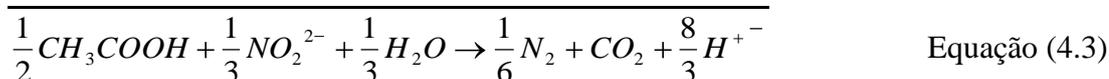
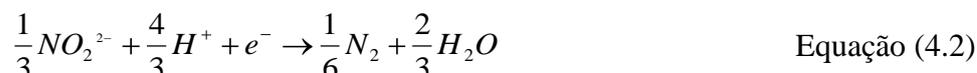
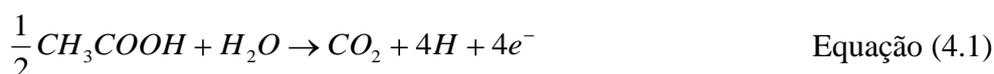
A demanda de fonte de carbono teórica necessária para a fase desnitrificante foi calculada de acordo com os estudos realizados por Freitas (2009), desconsiderando-se as concentrações de oxigênio dissolvido e utilizando-se as meias reações de oxi-redução apresentadas por Metcalf & Eddy (2003). As amostras de licor misto eram coletadas no final da fase aeróbia, após 5 minutos de anoxia para a determinação das concentrações de

nitrito e nitrato. Após o cálculo da demanda de fonte de carbono, a quantidade de fonte de carbono foi adicionada em dose única. Para a realização deste ensaio foram utilizadas três fontes de carbono (ácido acético, etanol e glicose) e as seqüências de cálculos estão apresentadas a seguir. Após a determinação da fonte de carbono, o mesmo raciocínio de cálculo de fonte externa de carbono foi utilizado na fase anóxica.

- Ácido Acético (CH_3COOH)

a) Ácido Acético + Nitrito

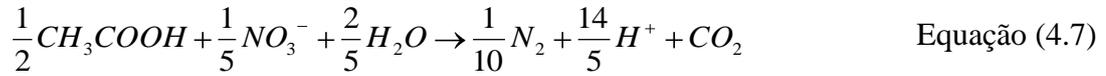
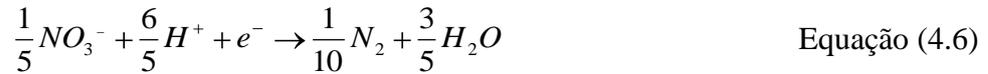
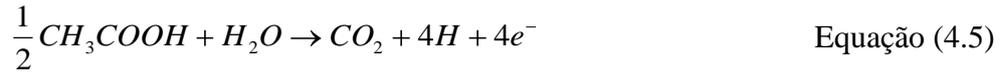
As meias reações do ácido acético e do nitrito, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrito é dada pela Equação 4.4.



$$\text{Relação} \frac{\text{C} - \text{Ác. acético}}{\text{N} - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{2} \times 24}{\frac{1}{3} \times 14} = 2,5714 \frac{\text{gC}}{\text{gN}} \quad \text{Equação (4.4)}$$

b) Ácido Acético + Nitrato

As meias reações do ácido acético e do nitrato, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrato é dada pela Equação 4.8.

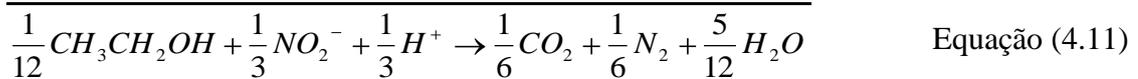
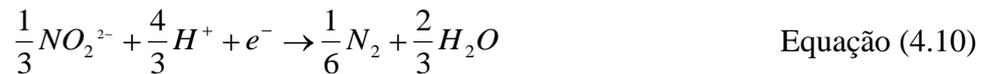
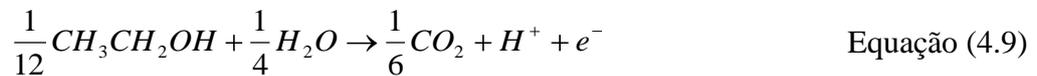


$$\text{Relação } \frac{C - \text{Ác.Acético}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{2} \times 24}{\frac{1}{5} \times 14} = 4,2857 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.8)}$$

- Etanol (CH₃CH₂OH)

a) Etanol + Nitrito

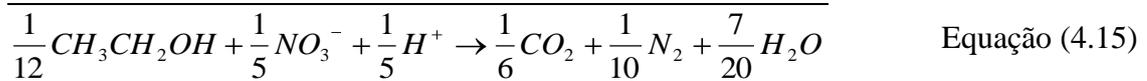
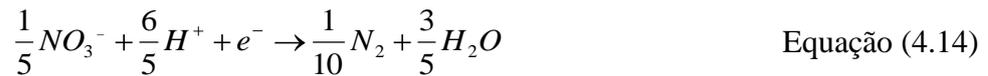
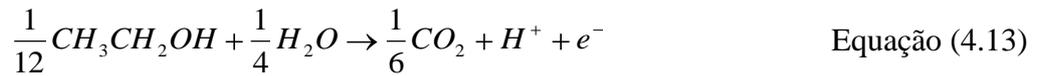
As meias reações do etanol e do nitrito, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrito é dada pela Equação 4.12.



$$\text{Relação } \frac{C - \text{Ác.Acético}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{12} \times 24}{\frac{1}{3} \times 14} = 0,4286 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.12)}$$

b) Etanol + Nitrato

As meias reações do etanol e do nitrato, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrato é dada pela Equação 4.16.

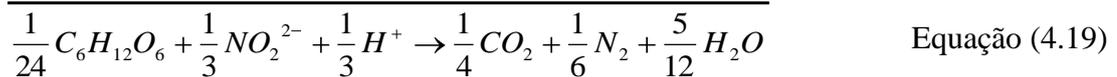
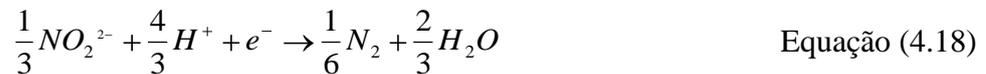
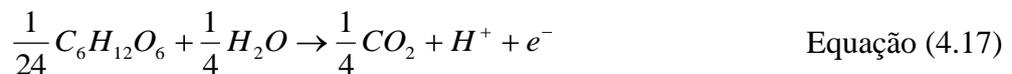


$$\text{Relação } \frac{C - \text{Ác.Acético}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{12} \times 24}{\frac{1}{5} \times 14} = 0,7143 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.16)}$$

- Glicose

a) Glicose + Nitrito

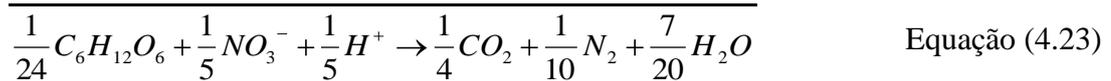
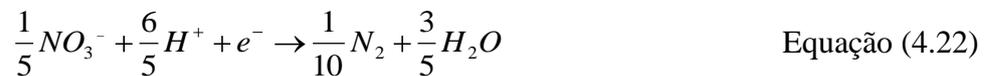
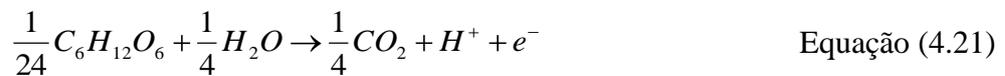
As meias reações da glicose e do nitrito, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrito é dada pela Equação 4.20.



$$\text{Relação} \frac{C - \text{Glicose}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{24} \times (6 \times 12)}{\frac{1}{3} \times 14} = 0,6429 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.20)}$$

b) Glicose + Nitrato

As meias reações da glicose e do nitrato, bem como a reação global entre estes dois compostos estão apresentadas nas Equações 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente. A relação C/N, considerando a redução via nitrito é dada pela Equação 4.24.



$$\text{Relação} \frac{C - \text{Glicose}}{N - \text{Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{24} \times (6 \times 12)}{\frac{1}{5} \times 14} = 1,0714 \frac{gC}{gN} \quad \text{Equação (4.24)}$$

Dessa forma, conhecendo-se o volume útil do reator e a concentração de nitrogênio tanto na forma de nitrito como na forma de nitrato foi possível calcular a massa total de nitrogênio (g) presente no reator e, com as relações C/N de cada fonte utilizada determinar a massa de carbono (g) necessária para reduzir o nitrogênio. A seqüência de cálculo para cada fonte de carbono utilizada está apresentada nos apêndices.

4.4.3 - Etapa 3 – Remoção de nitrogênio em reator operado em bateladas seqüenciais

Esta etapa foi desenvolvida para avaliar a remoção de nitrogênio e, em virtude dos problemas de aclimatação já relatados, conduziu-se em duas fases distintas, que se caracterizaram pelo aumento da concentração de nitrogênio amoniacal afluente,

proporcionado pelo aumento da relação de troca volumétrica. Essa estratégia teve como objetivo prevenir o sistema já “adaptado” de uma possível sobrecarga de nitrogênio amoniacal, que viesse a causar um novo colapso ao sistema. Dessa forma, na primeira fase (fase 1), utilizou-se uma concentração de aproximadamente $189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ e, na segunda fase (fase 2) de $435 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$.

Ao final de cada fase desta etapa, foram realizados perfis temporais para monitorar o consumo de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) e a produção de nitrogênio nas formas de nitrito (N-NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-). As concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre foram calculadas (ver item 3.4) para avaliar a sua relação com o acúmulo de nitrito no sistema. O acompanhamento do pH e da temperatura também foi realizado. Dessa forma, foram realizados dois perfis temporais ao final de cada fase, porém, devido à problemas no cromatógrafo de íons, não foi possível realizar as análises de nitrito e nitrato do último perfil, optando-se por não apresentar os dados desse perfil. Além disso, em função do elevado tempo de reação aeróbia, nos dois últimos perfis não foi realizada a fase desnitrificante.

4.4.3.1 - Fase 1 – Concentração de nitrogênio amoniacal afluyente $\cong 189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$

Após a escolha da fonte de carbono, foi possível implementar a fase anóxica. Assim, fez-se necessário o ajuste do período de ciclo para 48 horas, dentre outros motivos, por facilidade operacional, uma vez que o sistema não era automatizado. Dessa forma, o ciclo foi composto por 24 h de reação aeróbia, 22,5 h de fase anóxica, 1 h para sedimentação e 0,5 h para descarte e nova alimentação (Figura 4.5). O enchimento era realizado com os sistemas de agitação e aeração ativados. A velocidade de rotação (100 rpm) foi adotada com base em trabalhos anteriores (Brites, 2008 e Freitas, 2009).

Foram realizados nove ciclos de monitoramento com essa relação de troca volumétrica ($3/16=18,75\%$), porém apenas sete ciclos foram monitorados. Ao final dessa condição, foram realizados dois perfis temporais para avaliar o tempo de ciclo adotado e tentar estimar o tempo de reação necessário para a implementação da segunda fase dessa etapa,

em virtude do aumento da relação de troca volumétrica. Dessa forma, o tempo de ciclo foi baseado nos estudos realizados por Freitas (2009).

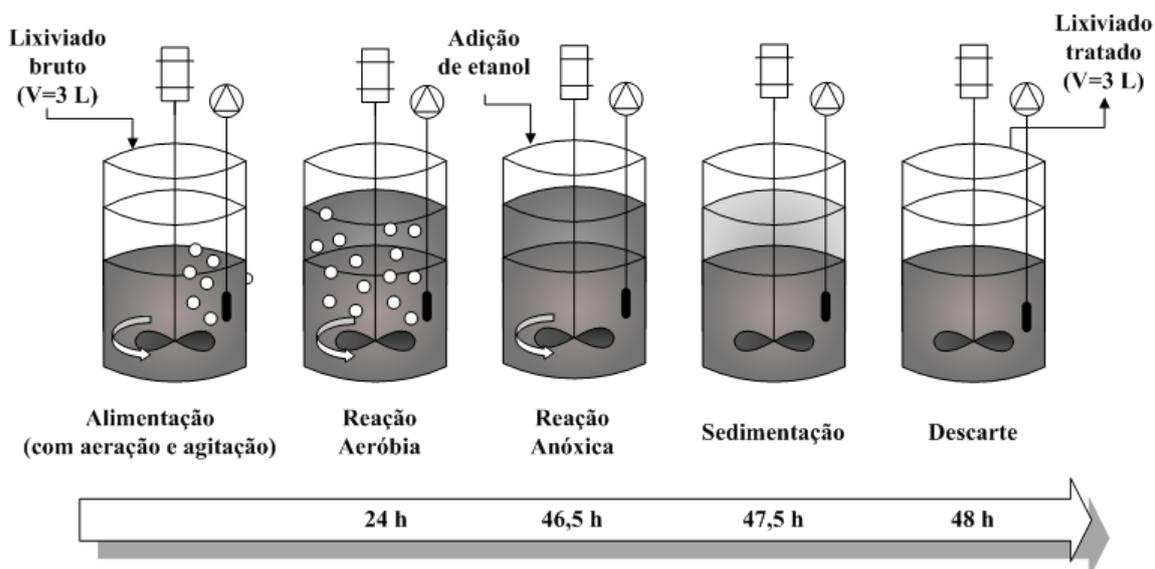


Figura 4.5 - Ciclo operacional do RBS de 48 h: 24 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.

O descarte de biomassa em excesso começou a ser realizado mais intensivamente nessa fase, como condição para a manutenção da concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto na faixa de 3000 a 4000 mg SSV L⁻¹, seguindo recomendações de Ma *et al.*, 2009. O descarte foi realizado após o sifonamento do lixiviado tratado, o que permitia uma redução considerável na concentração de sólidos suspensos.

4.4.3.2 - Fase 2 – Concentração de nitrogênio amoniacal afluyente $\cong 435$ mg N-NH₃ L⁻¹

Após a realização dos perfis temporais no final da fase 1, foi possível estimar o tempo de ciclo para esta nova etapa. Assim, da mesma forma que na fase anterior, o ciclo foi ajustado, dentre outros motivos, por facilidade operacional, uma vez que o sistema não era automatizado. Dessa forma, o ciclo foi composto por 48 horas de reação aeróbia, 22,5 h de reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para descarte e nova alimentação (Figura 4.6).

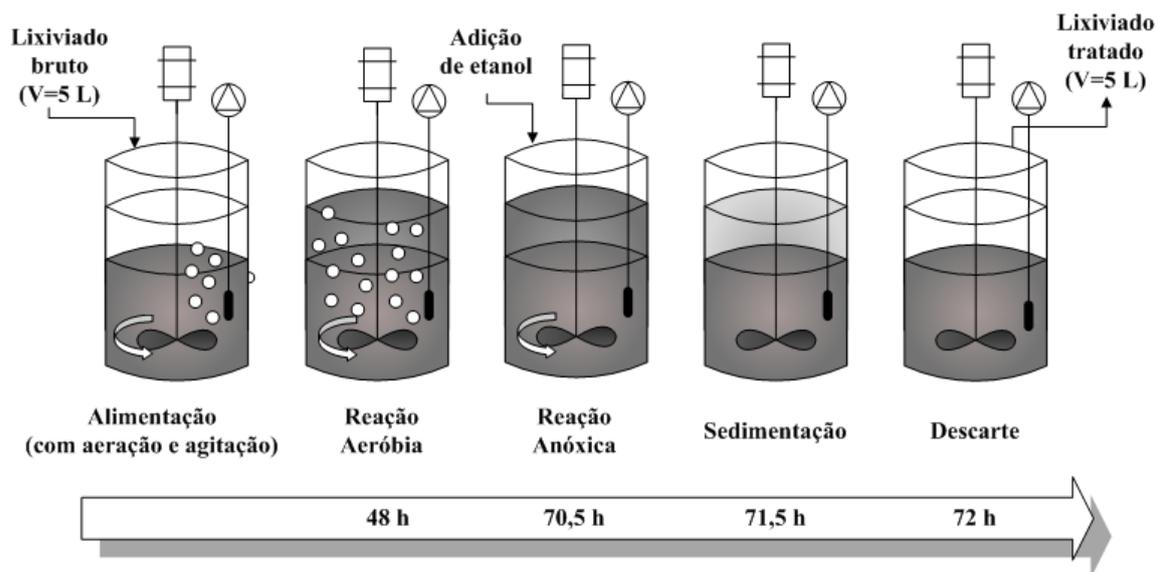


Figura 4.6 - Ciclo operacional do RBS de 72 h: 48 h para reação aeróbia, 22,5 h para reação anóxica, 1 h para a sedimentação e 0,5 h para o descarte e nova alimentação.

Foram realizados onze ciclos de monitoramento com essa relação de troca volumétrica ($5/16=31,25\%$), porém apenas dez ciclos foram monitorados. Ao final desta condição, foram realizados dois perfis temporais para avaliar o tempo de ciclo adotado. Assim como na fase 1, o tempo de ciclo foi baseado nos estudos realizados por Freitas (2009).

4.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS

4.5.1 - Análises físico-químicas

O monitoramento do reator foi realizado por meio de coleta pontual e análise de amostras do afluente, efluente da fase aeróbia (Efluente Fae) e efluente da fase anóxica (Efluente EFan). Dessa forma, foram analisadas as seguintes variáveis: nitrogênio amoniacal (N-NH_3), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrito (N-NO_2^-), nitrato (N-NO_3^-), alcalinidade total (AT) demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). As variáveis foram monitoradas no início e no final de cada fase dos ciclos, exceto pH, OD e temperatura, que foram monitorados diariamente. Sólidos suspensos (SS) e sólidos totais (ST) no licor misto foram monitorados semanalmente. Dessa forma, na Tabela 4.3 são apresentadas as variáveis analisadas, assim como os métodos utilizados.

Tabela 4.3 - Variáveis de monitoramento do RBS e métodos utilizados.

Variável	Método	Referência	
pH	Eletrométrico	APHA (2005).	
Temperatura (°C)			
Oxigênio Dissolvido (OD)	Eletrométrico utilizando eletrodo de membrana		
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	Eletrométrico utilizando eletrodo de íon específico		
Série de Sólidos	Gravimétrico		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Manométrica utilizando o equipamento DBO Track da Hach		
Demanda química de oxigênio (DQO)	Colorimétrico por refluxo fechado		
Alcalinidade total (AT)	Titulométrico		DiLallo e Albertson (1961) modificado por Ripley <i>et al.</i> (1986).
Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)	Colorimétrico		DR 2010 Spectrophotometer Handbook-Hach Company.
Nitrito (N-NO ₂) [*]	Colorimétrico		
Nitrato (N-NO ₃) [*]			

Todas as unidades são em mg L⁻¹, exceto pH que é adimensional e temperatura que está em °C. * Após a implementação da cromatografia de íons (Etapa 3), os compostos de nitrito e nitrato foram quantificados pelo cromatógrafo de íons da Dionex ICS-900.

As concentrações de amônia livre foram estimadas em função da concentração de nitrogênio amoniacal, pH e temperatura, pela aplicação da Equação 4.25 (Anthonisen *et al.*, 1976). As concentrações de ácido nitroso foram estimadas em função da concentração de nitrogênio na forma de nitrito, do valor de pH e temperatura, pela aplicação da Equação 4.26.

$$NH_3 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{17}{14} \times \frac{N - \text{amoniacal (mg.L}^{-1}\text{)} \times 10^{pH}}{e^{(6,344/273+T)} + 10^{pH}} \quad \text{Equação (4.25)}$$

$$HNO_2 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{46}{14} \times \frac{N - NO_2^- \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}}{e^{(-2,300/273+T)} \times 10^{pH}} \quad \text{Equação (4.26)}$$

De acordo com Souto (2009), o cloreto, por estar presente em grande quantidade no lixiviado e por causar uma série de interferências em métodos analíticos, deve ser sempre levado em consideração ao se planejar um experimento. O íon cloreto é o interferente mais comum na análise de DQO, reagindo com a prata (catalisador), formando o precipitado cloreto de prata que diminui a capacidade oxidativa do reagente e, portanto, subestima os resultados. O íon nitrito (NO_2^-) também é um importante interferente na análise de DQO, exercendo uma demanda de 1,1 mg DQO/mg NO_2^- , o que torna inviável a análise durante as etapas aeradas dos ciclos (APHA, 2005).

A concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto foi monitorada semanalmente para a manutenção da faixa de 3000 a 4000 mg SSV L^{-1} . Durante a primeira etapa a concentração de SSV estava acima dessa faixa, porém após alguns ajustes, por meio de descarte de biomassa, essa concentração permaneceu dentro da faixa indicada, nas etapas posteriores.

Todas as amostras líquidas coletadas, tanto para os perfis temporais quanto para o monitoramento do RBS, foram centrifugadas (Centrifugador modelo 204-N) a 3000 rpm durante 10 minutos, conforme realizado por Freitas (2009), sendo o sobrenadante filtrado em membrana de 0,45 μm por conjunto de filtração a vácuo. As amostras para determinação de íons por cromatografia eram submetidas a esse tratamento e, posteriormente, a um tratamento diferenciado, que será descrito posteriormente.

A determinação de nitrito e nitrato por meio da utilização de *kits* da Hach pode ser questionável, em virtude dos interferentes presentes nas amostras de lixiviado, o que pode provocar a superestimação dos resultados desses compostos, principalmente nas medidas de nitrato, conforme relatado por Brites (2008). Além disso, deve-se considerar a coloração apresentada pelo lixiviado na utilização de métodos colorimétricos. Poucos trabalhos relatam as dificuldades encontradas na determinação desses compostos por este tipo de metodologia. No entanto, a determinação de compostos de nitrito e nitrato, assim como as demais formas de nitrogênio presentes em amostras de lixiviados, geralmente, segue as recomendações dos métodos padrões (APHA, 2005). Dessa forma, houve a necessidade de substituição da metodologia para a determinação desses compostos, o mesmo ocorrendo após a implementação da cromatografia de íons (etapa 3).

4.5.2 - Cromatografia de íons

Com a implementação desta metodologia na etapa 3, os compostos de nitrito e nitrato foram analisados em cromatógrafo iônico (Dionex, modelo ICS 900), equipado com detector de condutividade iônica, conectado a um computador com o software *Chromeleon* CM 6.80. A coluna utilizada foi a AS23 (4 x 250 mm). Como fases móveis, foram utilizadas as soluções de carbonato e bicarbonato de sódio, sob condições isocráticas, à vazão de 1 mL min⁻¹. Na análise por cromatografia de íons, foram utilizados 1 mL por amostra, injetada manualmente através de seringas de 1 mL. Os componentes e condições operacionais do cromatógrafo estão resumidas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Componentes e condições operacionais do cromatógrafo de íons Dionex ICS-900.

Elementos/condições operacionais	Detalhes
Loop de amostragem (μL)	10
Coluna Cromatográfica	IonPac® AS23 (4 x 250 mm)
Pré-coluna	IonPac® AG23 (4 x 50 mm)
Coluna Supressora	AMMS 300 (4-mm)
Solução Eluente	Na ₂ CO ₃ 4,5 mM + NaHCO ₃ 0,8 mM
Vazão (mL.min ⁻¹)	1,0
Solução Regenerante	H ₂ SO ₄ 50 mN
Condutividade (μS)	20-22

As amostras, quando analisadas pelo método cromatográfico, eram submetidas a uma preparação diferenciada. Essa preparação consistia na filtração da amostra em filtro de fibra de vidro de 0,22 μm, com auxílio de bomba a vácuo, para separação do material em suspensão. Esse filtrado era diluído de acordo com a concentração esperada para cada íon e colocado em contato com uma pequena quantidade de carvão ativado analítico PA (aproximadamente 5 mg/15 mL de amostra), da marca comercial Merck, para adsorção do material orgânico. Essa amostra, então, era submetida à sonicação (Ultrasonic Cleaner modelo USC 5000) durante 20 minutos. Após esse período e um período adicional de repouso (aproximadamente 2 horas), as amostras eram filtradas em filtros de 0,22 μm, da marca Millex e congeladas em duplicatas, em alíquotas de 5 mL, para posterior utilização.

As curvas de calibração foram elaboradas utilizando solução padrão Dionex, obtendo-se coeficiente de correlação na faixa de 0,979-0,999. Os ânions analisados foram fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), nitrito (NO₂⁻), brometo (Br⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻), sulfato (SO₄²⁻), porém os de interesse neste trabalho e que, portanto, serão discutidos são: nitrito e nitrato. É importante ressaltar que, no padrão da Dionex, as concentrações dos íons fluoreto e fosfato são respectivamente, cinco vezes menos e o dobro dos demais íons. As concentrações de cloreto serviram de referência para a correlação com interferências nos métodos utilizados, não sendo seus resultados discutidos nesse texto. Ressalta-se ainda que foi aplicado um fator de conversão de unidades (DR 2010 Spectrophotometer Handbook-Hach), para cada ânion específico, para a sua conversão às formas de interesse.

4.5.3 - Cálculo do balanço de massa

4.5.3.1 - Início da fase aeróbia

As massas (mg) de nitrogênio amoniacal (N-NH₃), nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻) no início desta fase foram obtidas pela aplicação das Equações 4.27, 4.28 e 4.29, respectivamente.

$$\text{Massa } N - NH_3 \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NH_4^+] \times V_{LM} \quad \text{Equação (4.27)}$$

$$\text{Massa } N - NO_2^- \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NO_2^-] \times V_{LM} \quad \text{Equação (4.28)}$$

$$\text{Massa } N - NO_3^- \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NO_3^-] \times V_{LM} \quad \text{Equação (4.29)}$$

Na qual:

C_{LM} - concentração no licor misto

V_{LM} - volume do licor misto

4.5.3.2 - Final da fase aeróbia

As massas (mg) de nitrogênio amoniacal (N-NH₃), nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻) no final desta fase foram obtidas pela aplicação das Equações 4.30, 4.31 e 4.32, respectivamente.

$$\text{Massa } N - NH_3 \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NH_3] \times [V_{LM} - V_{col.}] \quad \text{Equação (4.30)}$$

$$\text{Massa } N - NO_2^- \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NO_2^-] \times [V_{LM} - V_{col.}] \quad \text{Equação (4.31)}$$

$$\text{Massa } N - NO_3^- \text{ (mg)} = [C_{LM} N - NO_3^-] \times [V_{LM} - V_{col.}] \quad \text{Equação (4.32)}$$

Na qual:

C_{LM} - concentração no licor misto;

V_{LM} - volume do licor misto,

V_{col.}-volume coletado para análise.

4.6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Após a realização dos experimentos, as concentrações mínimas, médias e máximas das variáveis analisadas foram obtidas com utilização de planilha Excel®, assim como o desvio padrão das amostras de lixiviado bruto. A avaliação de desempenho do RBS na remoção de nitrogênio amoniacal foi calculada com a utilização da Equação 4.35 e a remoção de nitrogênio total foi calculada com a utilização da Equação 4.36. Por sua vez, a remoção de alcalinidade total foi calculada pela Equação 4.37.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[N - NH_3 \text{ afl.}] - [N - NH_3 \text{ efl. Fae}]}{[N - NH_3 \text{ afl.}]} \times 100 \quad \text{Equação (4.35)}$$

Na qual:

N-NH₃afl.=concentração de nitrogênio amoniacal afluente (licor misto);

N-NH₃efl.Fae= concentração de nitrogênio amoniacal no final da fase aeróbia.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{[N - NTafl.] - [NTefl.Fae]}{[N - NTafl.]} \times 100 \quad \text{Equação (4.36)}$$

Na qual:

N-NTafl.=concentração de nitrogênio total afluente (licor misto);

N-NTefl.Fae= concentração de nitrogênio total no final da fase aeróbia.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{[ATafl.] - [ATefl.Fae]}{[ATafl.]} \times 100 \quad \text{Equação (4.37)}$$

Na qual:

ATafl.=concentração de alcalinidade total afluente (licor misto);

ATefl.Fae= concentração de alcalinidade total no final da fase aeróbia.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo das três etapas desenvolvidas neste trabalho: etapa 1 – aclimatação da biomassa (RBS), etapa 2 – determinação da fonte de carbono (*Jar Test*) e etapa 3 – remoção de nitrogênio (RBS).

5.1 - LIXIVIADO UTILIZADO NA PESQUISA

Na Tabela 5.1 são apresentadas as características do lixiviado utilizado nesta pesquisa. Observa-se que o lixiviado apresentou altas concentrações de matéria orgânica (em termos de DQO) e nitrogênio na forma de amônia, com valores médios de 14179 mg L⁻¹ e 1566 mg N-NH₃ L⁻¹, respectivamente. O valor de pH variou de 7,7 a 8,4, com valor médio de 8,1. A maior parcela de NTK deve-se à amônia, com concentrações variando de 1105 a 2262 mg N-NH₃ L⁻¹. A relação DBO₅/DQO apresentou desvio padrão relativamente baixo o que mostra que os valores estão bem próximos da média e que, portanto, são bastante semelhantes entre si. Os elevados valores de DBO₅/DQO variando de 0,3 a 1,0 (valor médio de 0,7), indicam a elevada biodegradabilidade do lixiviado do Jockey Club, que pode ser explicada pelo fato do aterro ainda receber resíduos sólidos urbanos, mesmo estando em operação desde a década de 60.

Tabela 5.1 - Composição físico-química do lixiviado utilizado durante os experimentos.

Variável	Unidade	Faixa	Média ± σ
pH	-	7,7-8,4	8,1±0,32
DQO	mg L ⁻¹	5150-35300	14179±64,41
DBO ₅	mg L ⁻¹	3360-10960	8093±34,56
DBO ₅ /DQO	-	0,3-1,0	0,7±0,33
N-NH ₃	mg N-NH ₃ L ⁻¹	1105-2262	1566±13,31
NTK	mg N L ⁻¹	1005-2880	1966±18,13
N-NO ₂ ⁻	mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹	ND*	ND*
N-NO ₃ ⁻	mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹	ND*	ND*
AT	mg CaCO ₃ L ⁻¹	6520-14741	9806±37,39
ST	mg ST L ⁻¹	10010-23161	16718±45,52
STF	mg STF L ⁻¹	6434-14271	10269±37,65
STV	mg STV L ⁻¹	3576-9300	6449±29,84

ND- Não Detectado.

5.2 - ETAPA 1 – ACLIMATAÇÃO DA BIOMASSA

5.2.1 - Fase 1 – Diluição do lixiviado com esgoto sanitário

A concentração de nitrogênio amoniacal afluente ao sistema aumentou à medida que a porcentagem de lixiviado foi elevada (Figura 5.1), atingindo uma concentração máxima de 1580 mg N-NH₃ L⁻¹ (100% de lixiviado) no décimo ciclo de operação, o que representou alimentação apenas com lixiviado. Entretanto, após a alimentação com 90% de lixiviado, que representou uma concentração de nitrogênio de 1510 mg N-NH₃ L⁻¹, observa-se um repentino declínio no processo de nitrificação, com concentrações de nitrito e nitrato abaixo de 10 mg L⁻¹. Acredita-se que houve uma sobrecarga de nitrogênio ao longo do período de aclimatação, possivelmente, atribuída a mudanças nas características do lixiviado e a metodologia utilizada para determinação de nitrito e nitrato (item 4.5). Ainda de acordo com a Figura 5.1, observa-se o não fechamento do balanço de massa de nitrogênio, possivelmente pelo acúmulo das formas oxidadas (N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻) ao longo dos ciclos, já que durante esse período não foi realizada a fase anóxica.

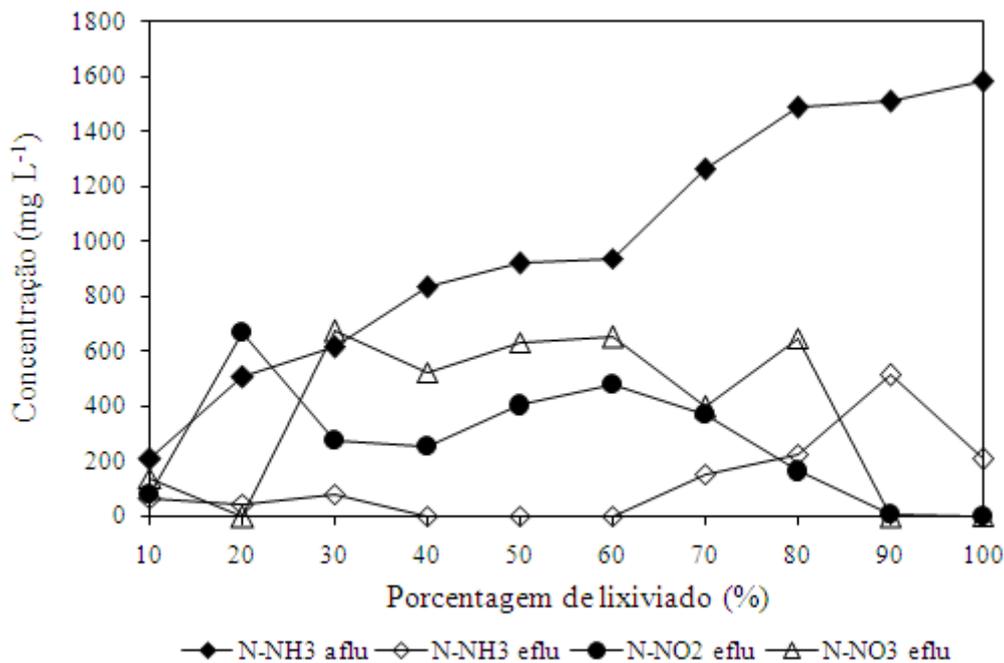


Figura 5.1 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).

Após a possível sobrecarga de nitrogênio amoniacal, que ficou evidente com a alimentação de 90% de lixiviado e persistiu no ciclo posterior, pode-se dizer que houve uma inibição severa ou irreversível no processo de nitrificação. Isso porque, após a alimentação com 100% de lixiviado, o sistema não apresentou nenhuma tendência de melhora na eficiência de nitrificação, mesmo após 114 horas de reação aeróbia, tempo relativamente superior ao adotado para esta fase em todos os ciclos. Outro fator que chamou bastante atenção foi o elevado odor, característico de amoníaco, que o licor misto apresentava. Dessa forma, optou-se pela paralisação do sistema.

Contrera (2003), ao estudar o tratamento biológico de líquidos percolados de aterros sanitários utilizando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), também encontrou problemas semelhantes durante a aclimatação da biomassa. O sistema atingiu o colapso após a oitava semana de operação, utilizando líquido percolado do aterro sanitário de Bauru-SP, possivelmente decorrente da alta concentração de nitrogênio na forma de amônia. Após desmontagem do reator e reinício da operação com um novo percolado (Rio Claro-SP), o sistema apresentou inicialmente baixa eficiência, mesmo com tempo de detenção hidráulica de 25 dias. Após mudanças na estratégia de operação, utilizando-se substrato sintético na adaptação e substituindo-se o lixiviado por outro, o reator reagiu muito bem, obtendo-se eficiências de aproximadamente 80% em termos de remoção de DQO, com tempo de detenção hidráulica de 2,5 dias e com DQO afluente da ordem de 5000 mg L⁻¹.

Rodrigues (2007), utilizando o processo de lodos ativados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, efluente de lagoa facultativa, encontrou problemas semelhantes, entretanto, a autora não relata o possível motivo para o colapso do sistema. Naquele trabalho, a alimentação do reator se deu com a diluição de lixiviado em 50% de água destilada, e o sistema atingiu o colapso após trinta dias de operação. A estratégia adotada pela autora, a partir daquele momento, foi o aumento gradativo na porcentagem afluente ao sistema a cada semana (10, 20, 30, 40, 50%). A partir da sexta semana, o aumento da porcentagem afluente ao sistema foi a cada dez dias. Dessa forma, a aclimatação durou cerca de noventa dias, mostrando a dificuldade encontrada na aclimatação de biomassa no tratamento de lixiviado.

Dessa forma, com o colapso do sistema após o 9º ciclo de operação, reforçou-se a idéia de que o fator limitante para a aclimação da biomassa era a alta concentração de nitrogênio na forma de amônia, uma vez que Freitas (2009) utilizou o lixiviado do aterro do Jockey Club e o inóculo do mesmo sistema que deste trabalho, e não encontrou problemas de inibição com relação à concentração de amônia. No entanto, deve-se considerar a variabilidade das características físico-químicas desse tipo de água residuária e a influência de diversos fatores na sua composição, já discutidos no capítulo 3. Além disso, as condições operacionais do sistema de tratamento em que a biomassa foi coletada também não eram as mesmas e, portanto, o comportamento poderia ser distinto. Portanto, fez-se necessário a adoção de uma nova estratégia de aclimação, que levasse em consideração as possíveis causas dos problemas enfrentados inicialmente.

No processo de remoção biológica de nitrogênio é interessante que o valor de pH na fase nitrificante seja mantido acima de 6,3, pois, segundo Jordão e Pêsoa (2005), abaixo deste valor a nitrificação praticamente cessa. As concentrações de alcalinidade total no efluente apresentadas na Figura 5.2, obtidas ao longo do período de aclimação, indicam que houve um consumo de alcalinidade. Entretanto, esse consumo não pode ser atribuído essencialmente ao processo de nitrificação, uma vez que após a alimentação com 90% de lixiviado não houve formação considerável de nitrito ou nitrato, formas oxidadas de nitrogênio. Portanto, pode-se inferir novamente a possibilidade de ocorrência de volatilização da amônia, pois, segundo Parkes *et al.* (2007), a volatilização da amônia provoca o arraste de CO₂, o que ocasiona a diminuição da alcalinidade da massa líquida. Segundo Gee e Kim (2004), o arraste de CO₂ é possibilitado pela agitação e aeração do licor misto.

No início do período de aclimação (20, 30 e 40% de lixiviado), o pH da massa líquida diminuía bruscamente (abaixo de 8,0) no final da fase aeróbia (Figura 5.2), mostrando que a mistura (lixiviado + esgoto sanitário) até essa proporção não apresentava alcalinidade suficiente para garantir o tamponamento do sistema, embora a alcalinidade disponível no meio estivesse acima da concentração de alcalinidade estequiometricamente necessária à nitrificação. No entanto, após esse período, com o aumento na proporção de lixiviado, houve um aumento na concentração de alcalinidade e conseqüentemente na capacidade de tamponamento da massa líquida, o que fez com que o pH no final da fase aeróbia se

mantivesse acima de 8,0. A elevação nos valores de pH, após a alimentação com 50% de lixiviado pode ser explicada, dentre outros motivos, pela volatilização da amônia, pois, de acordo com Leite *et al.* (2008), esse processo pode arrastar determinadas espécies químicas presentes na composição do lixiviado.

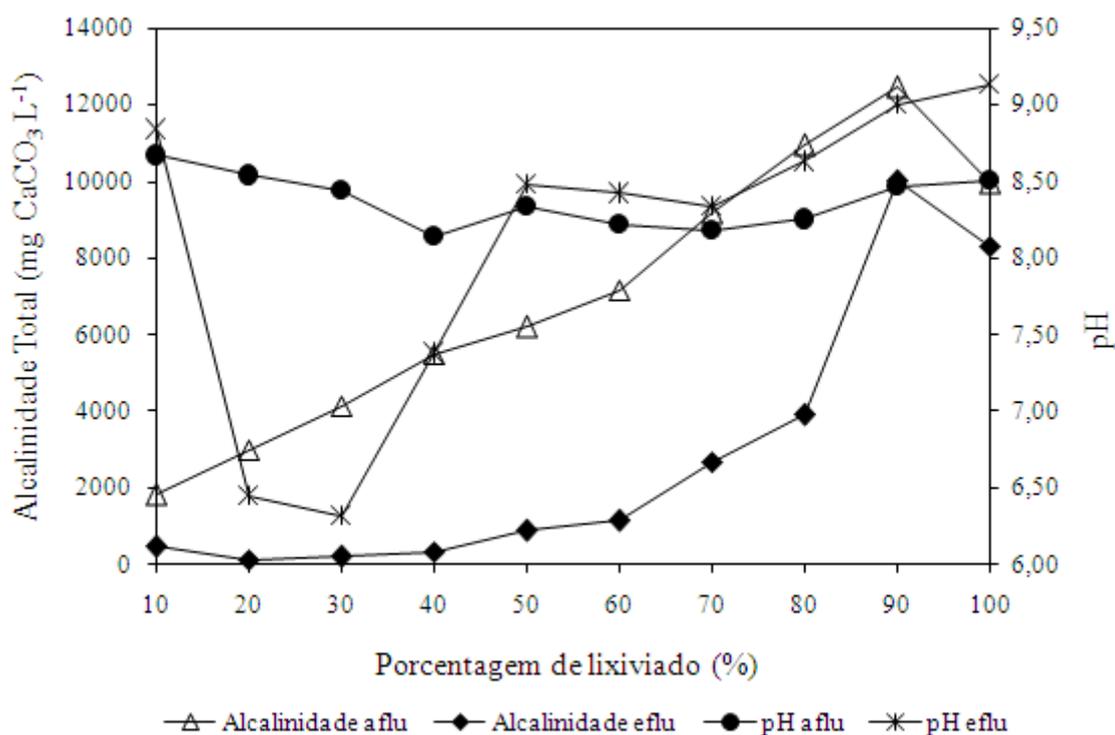


Figura 5.2 – Concentração de alcalinidade total e pH: afluente e efluente.

Ganigué *et al.* (2007), estudando a oxidação parcial da amônia presente em lixiviado de aterro sanitário para a obtenção da relação amônia/nitrito necessária à implementação do processo ANAMMOX, verificaram que, quando o RBS apresentava uma baixa porcentagem de nitrificação, a alcalinidade afluente era removida principalmente pela volatilização da amônia. Esses autores concluíram que, quando o desempenho do RBS na oxidação da amônia foi ótimo, a remoção dessa forma de nitrogênio por volatilização foi abaixo de 20%. Dessa forma, pode-se dizer que, neste trabalho, uma parcela da alcalinidade removida do licor misto pode ser atribuída à volatilização da amônia, porém não se pode afirmar o percentual dessa remoção, pois não foi realizado nenhum ensaio de volatilização.

As concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto apresentaram-se acima de 6000 mg L^{-1} após a alimentação com 70% de lixiviado, conforme apresentado na Figura 5.3, indicando a necessidade de realização de descarte de biomassa. De acordo com Souto (2009), a relação SSV/SST pode expressar o potencial de degradação biológica de um efluente, servindo como boa estimativa da biomassa presente no reator. Assim, Pambrum *et al.* (2004), citam que a relação SSV/SST de 0,8 é a ideal para operação de sistemas de lodos ativados convencionais e que valores abaixo desse valor indicam que a quantidade de substâncias minerais está em proporção maior que a usual. Neste período de aclimatação a relação SSV/SST variou de 0,64 a 0,87 (Figura 5.3), com valor médio de 0,8.

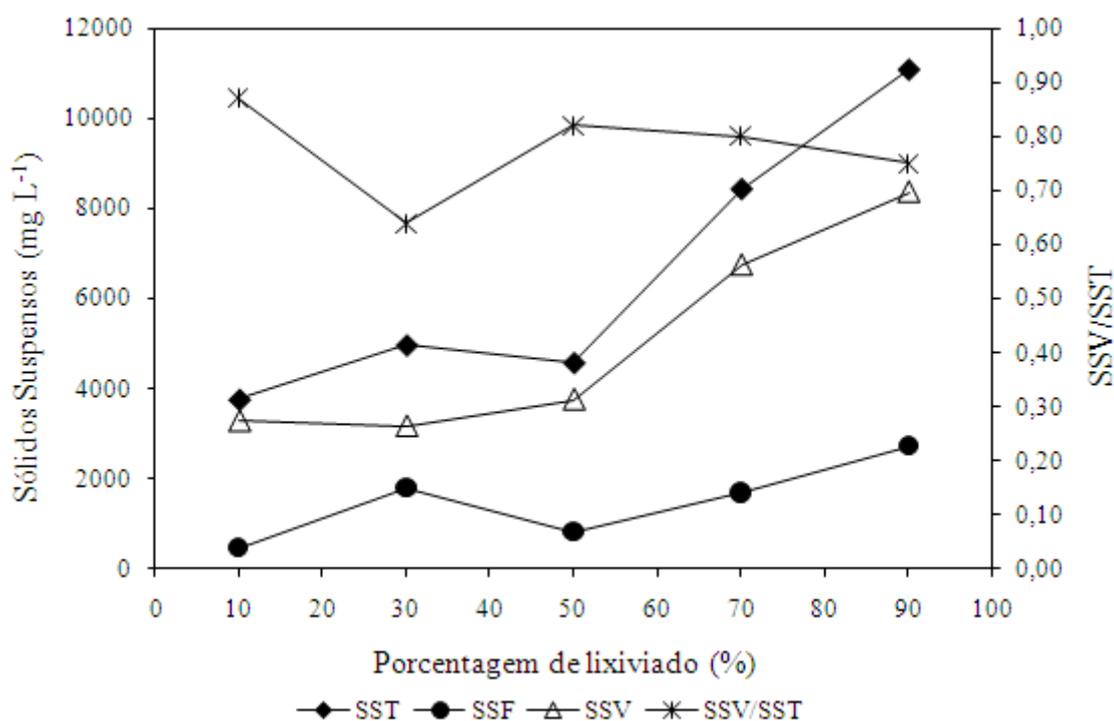


Figura 5.3 – Concentração de sólidos suspensos: totais (SST), fixos (SSF), voláteis (SSV) e relação SSV/SST.

A relação A/M (alimento/microrganismo) variou de $0,33$ a $2,39 \text{ d}^{-1}$ (valor médio igual a $1,47 \text{ d}^{-1}$), conforme apresentado na Figura 5.4. De acordo com von Sperling (1997), quanto maior a carga de DBO (nesse caso DQO) fornecida a um valor unitário de biomassa (elevada relação A/M), menor será a eficiência na assimilação desse substrato. A relação A/M permaneceu acima da faixa indicada por von Sperling (1997) para sistemas de lodos ativados convencionais ($0,25$ - $0,5 \text{ d}^{-1}$), com exceção da alimentação do RBS com 10% de

lixiviado, em que essa relação foi de $0,33 \text{ d}^{-1}$. A elevada relação A/M, durante a aclimação da biomassa, também pode ter favorecido o colapso do sistema de tratamento.

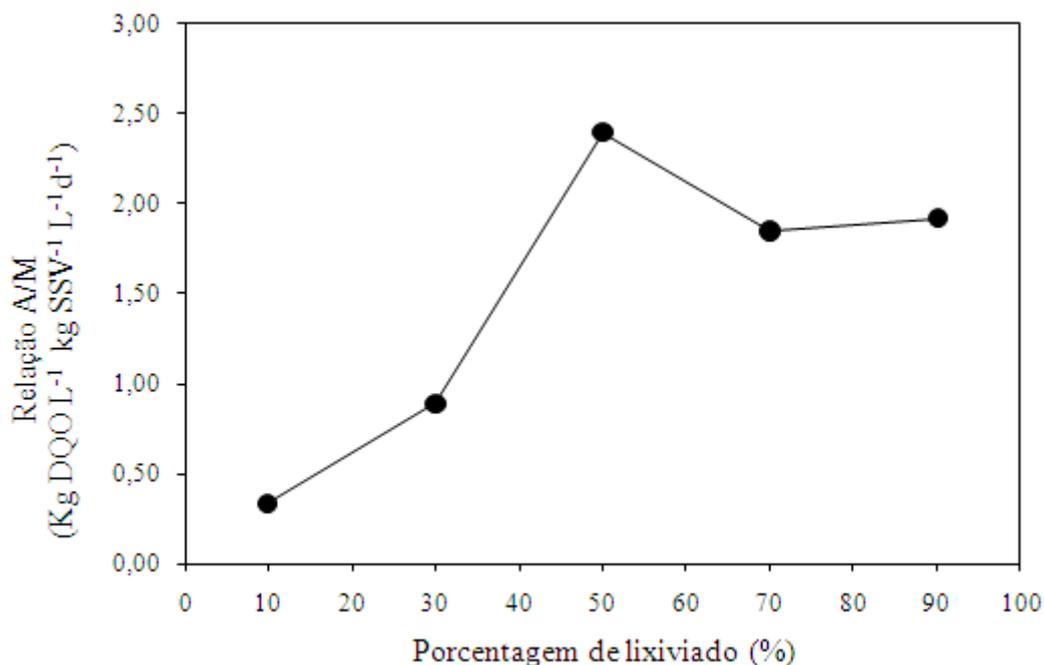


Figura 5.4 – Relação A/M.

5.2.2 - Fase 2 – Diminuição da relação de troca volumétrica

A concentração de nitrogênio amoniacal afluente aumentou à medida que a relação de troca volumétrica foi elevada, atingindo uma concentração máxima de 320 mg L^{-1} no 21º ciclo de operação (Tabela 5.2). Observa-se um percentual de conversão de nitrogênio de 80% (valor médio) até o 14º ciclo (Tabela 5.2), seguido de repentino declínio nos dois ciclos subseqüentes. Esse repentino declínio pode ser explicado pelo aumento na concentração afluente de nitrogênio amoniacal, já que nos ciclos anteriores o percentual de conversão estava acima desse valor, com exceção dos seis primeiros ciclos (Tabela 5.2). Acredita-se que durante esse período atingiu-se a concentração máxima de nitrogênio amoniacal suportada pelo sistema, optando-se por retornar à condição de alimentação com dois litros e meio, por três ciclos consecutivos (17º, 18º e 19º). Assim, após o restabelecimento do equilíbrio do sistema nos dois ciclos subseqüentes (20º e 21º), retornou-se ao volume de três litros de lixiviado, que foi tomado como ponto de partida para a implementação da fase anóxica.

A concentração de amônia livre afluente (Tabela 5.2) apresentou comportamento bastante similar até o 11º ciclo, com concentração variando de 1 a 3 mg L⁻¹. De acordo com Anthonisen *et al.* (1976), concentrações de amônia livre entre 0,1 e 1 mg L⁻¹ não representam zona de inibição para ambas as bactérias (BOA e BON) podendo ocorrer a nitrificação completa (via nitrato). Isso pode explicar a prevalência das concentrações de nitrato em detrimento das concentrações de nitrito durante este período. Após este período as concentrações de amônia livre apresentaram um aumento considerável variando de 17 a 56 mg L⁻¹, provavelmente em virtude dos valores de pH e temperatura, que também apresentaram um acréscimo durante esse período. Esses fatores podem ter favorecido a formação e acúmulo de nitrito (Figura 5.4) no sistema, porém não foi possível inibir a nitratação.

Tabela 5.2 - Estratégia de aclimação durante a Fase 2 - Volume de lixiviado, concentração de nitrogênio amoniacal afluente e efluente, porcentagem de nitrogênio convertido e concentração de amônia livre afluente ao sistema.

Ciclo	V _{lixiviado} (mL)	N-NH ₃ afluente (mg.L ⁻¹)	N-NH ₃ efluente (mg.L ⁻¹)	N-convertido (%)	N-NH ₃ livre afluente (mg.L ⁻¹)
1	500	88	20	77	1
2	500	95	30	68	1
3	750	120	54	55	2
4	750	110	40	64	1
5	1000	150	60	60	2
6	1000	145	78	46	1
7	1250	168	14	92	2
8	1250	174	8	95	1
9	1500	189	1	99	1
10	1500	196	0	100	3
11	2000	210	2	99	3
12	2000	222	16	93	22
13	2500	250	36	86	17
14	2500	267	48	82	21
15	3000	300	245	18	56
16	3000	316	250	21	30
17	2500	-	-	-	-
18	2500	-	-	-	-
19	2500	-	-	-	-
20	3000	264	5	98	38
21	3000	320	14	96	37

De acordo com a Figura 5.5, pode-se observar que a concentração de nitrato efluente é bem superior à concentração de nitrogênio amoniacal afluente. Isso reforça a idéia de que os métodos colorimétricos utilizando *kits* da *Hach* não são adequados para amostras de lixiviados, principalmente para a determinação de nitrato, conforme ressaltado por Brites (2008). O lixiviado apresenta em sua composição físico-química uma série de interferentes, que somados a sua coloração escura, tornam essa metodologia inadequada. Além disso, há o fato de o reator em estudo não estar sendo operado com a fase anóxica, que promoveria a remoção das formas oxidadas ($N\text{-NO}_2^-$ e $N\text{-NO}_3^-$), não permitindo, portanto, seu acúmulo no sistema.

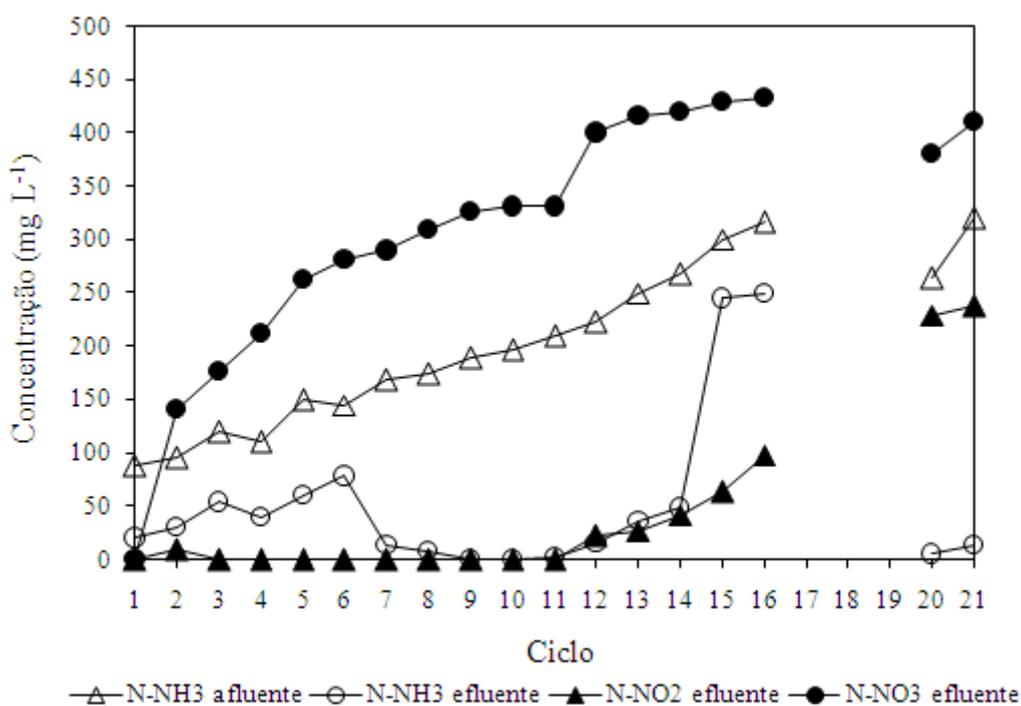


Figura 5.5 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).

A Figura 5.6 apresenta as concentrações de alcalinidade total afluente e efluente expressas como $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Como pode ser observado na Figura 5.6, aproximadamente 76% (concentração média) da alcalinidade afluente foi removida do sistema. Em quase todos os ciclos não havia alcalinidade estequiometricamente suficiente para a completa oxidação do nitrogênio amoniacal. Do 7º ao 14º ciclo, no entanto, percebeu-se uma oxidação elevada da amônia, com o conseqüente consumo de alcalinidade do meio. Nos dois ciclos posteriores observou-se um decréscimo no consumo de alcalinidade, provavelmente em virtude da

concentração elevada de nitrogênio amoniacal, que atingiu nesse período uma média de $308 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. Com a inibição do processo nitrificante (15º e 16º ciclo) optou-se pelo retorno à condição de 2,5 L, para posteriormente prosseguir com o volume de 3 L.

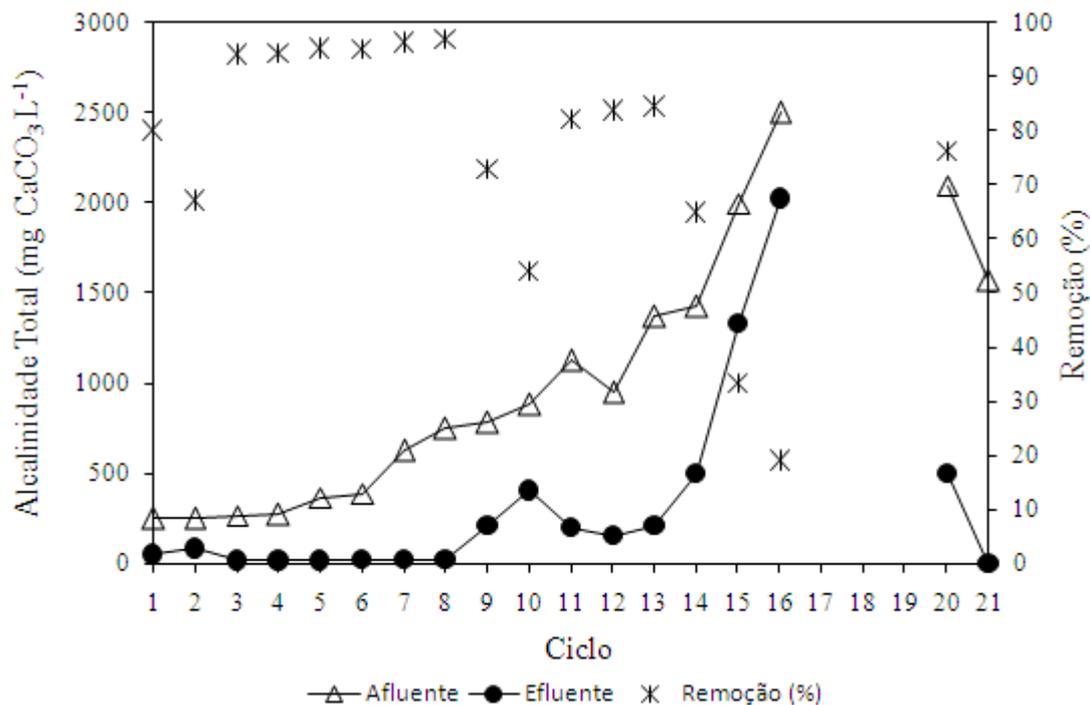


Figura 5.6 – Concentração de alcalinidade total: afluente e efluente.

Assim como na fase 1, as concentrações de sólidos suspensos voláteis (SSV) no licor misto apresentaram-se acima de 6000 mg L^{-1} durante a fase 2, conforme apresentado na Figura 5.7, indicando a necessidade de realização de descarte de biomassa. De acordo com Souto (2009), a relação SSV/SST pode servir como boa estimativa da biomassa presente no reator. Dessa forma, Pambrum *et al.* (2004), citam que a relação SSV/SST de 0,8 é a ideal para operação de sistemas de lodos ativados convencionais e que valores abaixo desse valor indicam que a quantidade de substâncias minerais está em proporção maior que a usual. Neste período de aclimatação a relação SSV/SST variou de 0,67 a 0,83 (Figura 5.7), com valor médio de 0,8.

A relação A/M aumentou à medida que a relação de troca volumétrica foi elevada (Figura 5.8), variando de $0,08 \text{ d}^{-1}$ a $0,44 \text{ d}^{-1}$ (valor médio de $0,3 \text{ d}^{-1}$). A diminuição da relação de

troca volumétrica (estratégia de aclimação adotada nessa fase) possibilitou a aclimação da biomassa com baixa relação A/M.

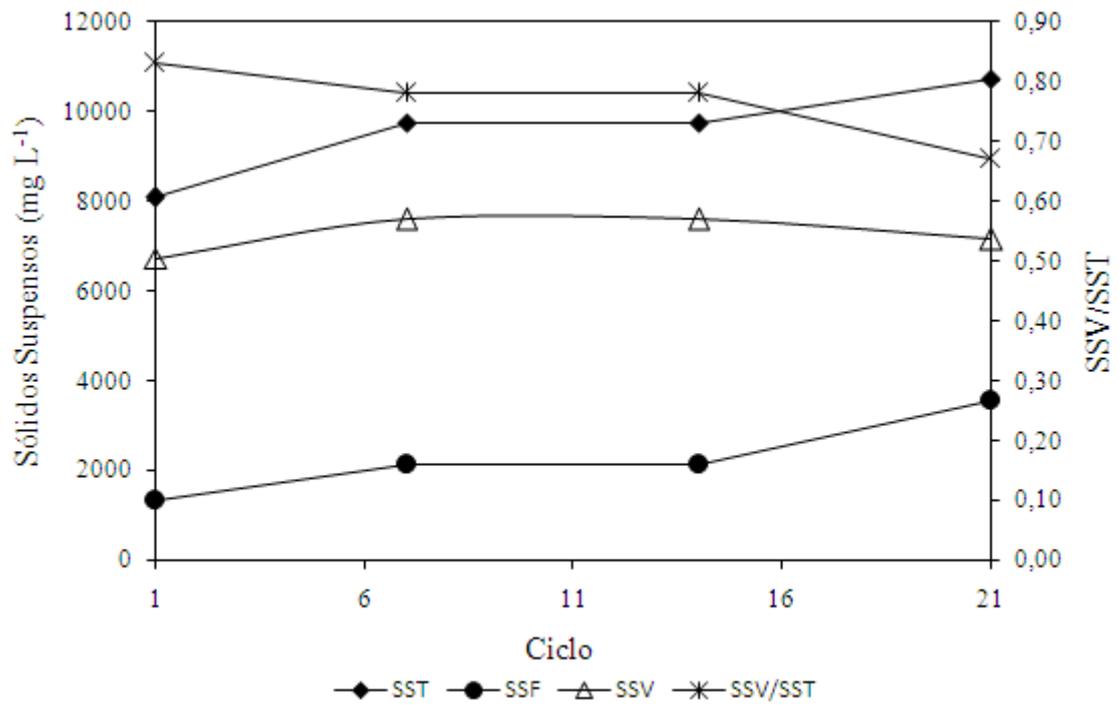


Figura 5.7 - Concentração de sólidos suspensos: totais (SST), fixos (SSF), voláteis (SSV) e relação SSV/SST.

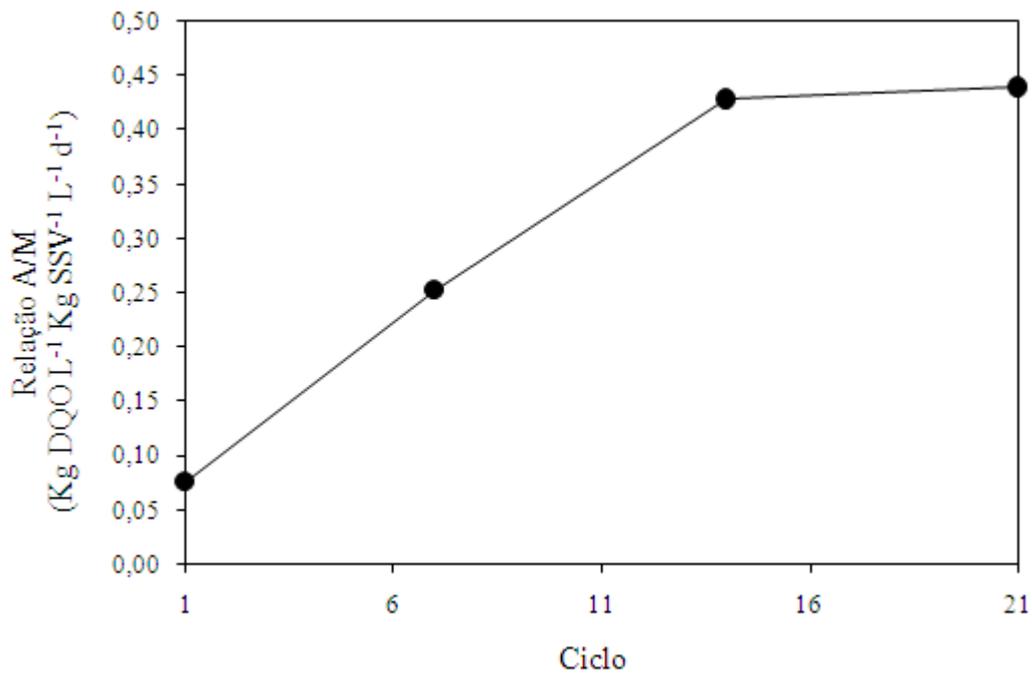


Figura 5.8 – Relação A/M.

5.3 - ETAPA 2 - ENSAIO DE ATIVIDADE DESNITRIFICANTE

A velocidade de remoção de $N\text{-NO}_x$ ($N\text{-NO}_2^- + N\text{-NO}_3^-$) foi estimada por meio do método integral (Levenspiel, 1974). Foram realizados dois ensaios cinéticos no sentido de verificar se a oxidação das espécies formadas na fase aeróbia apresentava um comportamento semelhante. Dessa forma, a concentração inicial média de $N\text{-NO}_x$ no primeiro ensaio de atividade desnitrificante foi de 708 mg L^{-1} , e no segundo ensaio, de 692 mg L^{-1} . Como os dois ensaios apresentaram comportamentos bastante semelhantes entre si, os resultados estão apresentados em valores médios.

Os resultados obtidos mostraram que a reação cinética que melhor representou o ensaio de atividade desnitrificante, para as três fontes de carbono avaliadas (ácido acético, etanol e glicose) foi a reação de ordem zero (Figura 5.9). Observa-se que o etanol foi a fonte de carbono que apresentou a maior velocidade de desnitrificação, com valor da constante de velocidade da reação (k) igual a $61,70 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e coeficiente de correlação igual a $0,993982$.

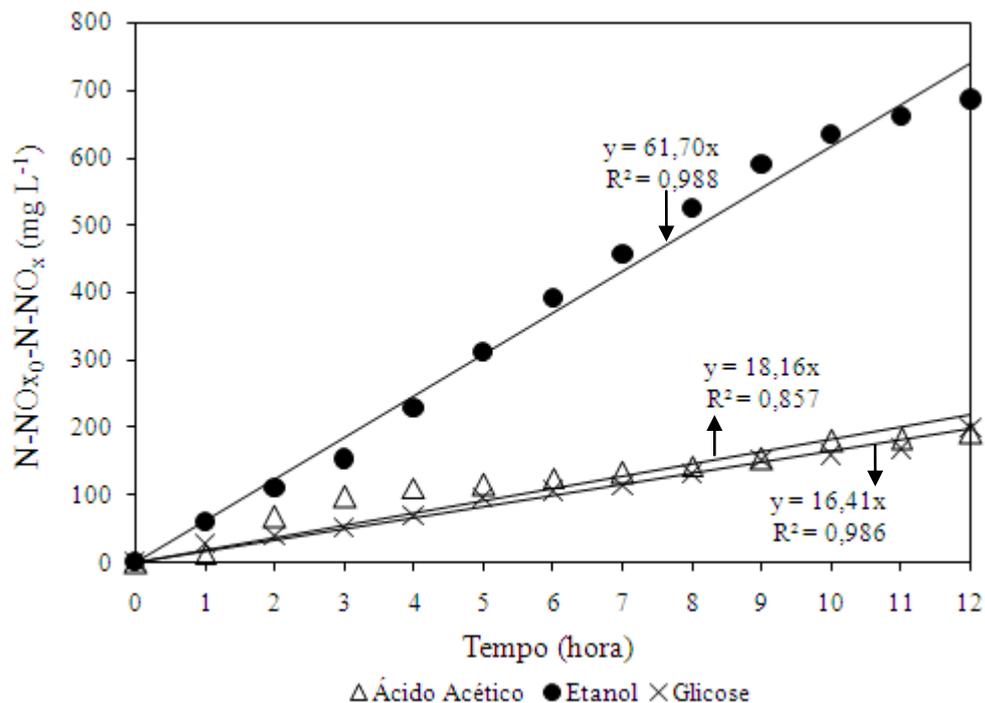


Figura 5.9 – Reação de ordem zero da remoção de $N\text{-NO}_x$ em função do tempo.

As demais fontes de carbono, ácido acético e glicose, apresentaram comportamentos bastante similares, com valores de k iguais a $18,16 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $16,41 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente (Figura 5.9). Entretanto, embora tenha apresentado constante k menor em relação ao ácido acético, a glicose foi a que apresentou, após o etanol, melhor desempenho no ensaio de atividade desnitrificante, com coeficiente de correlação de 0,992975 contra 0,925743 do ácido acético.

Portanto, pode-se concluir que o etanol foi a fonte de carbono que apresentou melhor desempenho nos ensaios de atividade desnitrificante, justificando sua escolha para a implementação da fase anóxica. Os valores dos coeficientes de correlação encontrado nos ensaios mostraram que o modelo de regressão utilizado (linear) se ajusta muito bem aos dados.

5.4 - ETAPA 3 – REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

A remoção de nitrogênio foi avaliada em dois momentos distintos, caracterizados pelo aumento da concentração de nitrogênio amoniacal afluyente ao RBS. Esse aumento da concentração de nitrogênio amoniacal afluyente foi proporcionado pelo aumento da relação de troca volumétrica aplicada ao RBS. Dessa forma, na fase 1, a concentração média de nitrogênio amoniacal foi de aproximadamente $189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ (relação de troca volumétrica igual a 18,75%) e na fase 2 de $435 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ (relação de troca volumétrica igual a 31,25%).

5.4.1 - Fase 1 – Concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$

Após o período de aclimação, o RBS foi operado inicialmente com relação de troca volumétrica de 18,75% durante nove ciclos de 48 h cada. A Figura 5.10 apresenta a concentração de nitrogênio amoniacal afluyente e efluyente, assim como as formas de nitrogênio formadas na fase aeróbia (nitrito e nitrato). A concentração de nitrogênio amoniacal afluyente variou de 105 a $241 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ (média de $189 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$). As concentrações de nitrogênio amoniacal no efluyente ficaram abaixo de $12 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$, resultando em uma conversão média de 97%. Além disso, pode-se verificar nesta figura

que a única forma expressiva de nitrogênio no efluente é o nitrito, resultando em percentagens de nitrato abaixo de 4% (abaixo de 6 mg N-NO₃⁻ L⁻¹).

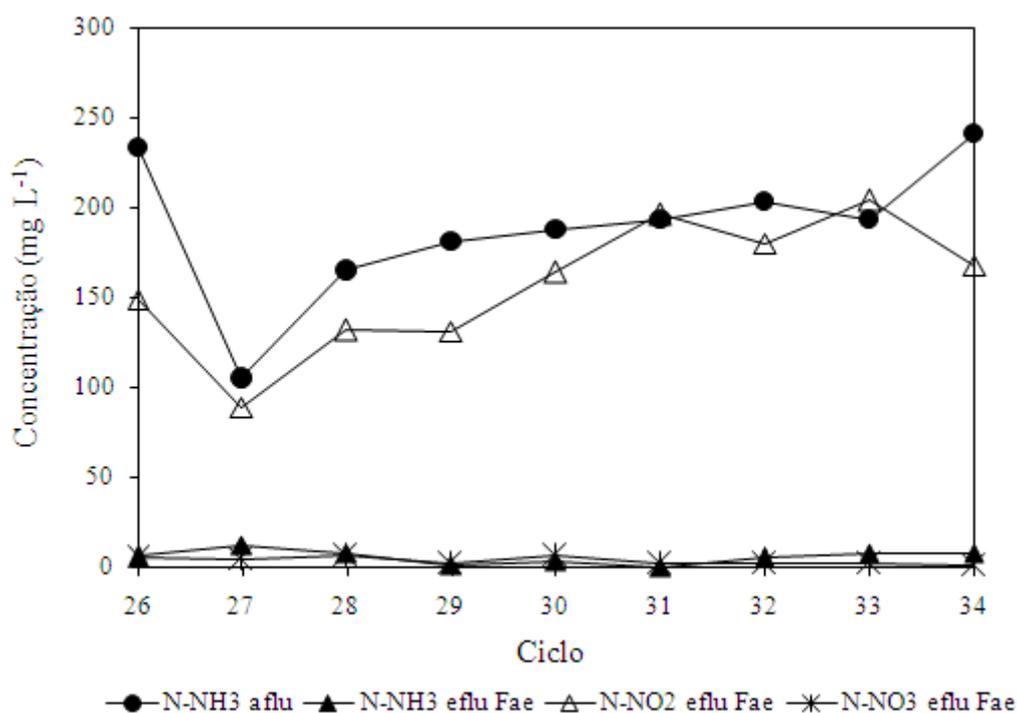


Figura 5.10 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal), efluente da fase aeróbia – efluente Fae (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).

Esses resultados estão de acordo com os estudos realizados por Ganigué *et al.* (2007), que operaram um RBS com relação de troca volumétrica de 22,5% no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e obtiveram conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito entre 40 e 60%, resultando em percentagens de nitrato abaixo de 5%. Ganigué *et al.* (2007), obtiveram esses resultados por meio da manipulação de variáveis como: tempo de retenção celular ($\theta_C=3-7$ dias); pH (6,8-7,1); OD (2 mg L⁻¹) e temperatura (36±1°C). É importante ressaltar que, embora a conversão média de nitrogênio amoniacal do estudo de Ganigué *et al.* (2007) seja relativamente inferior a deste trabalho, deve-se considerar que a concentração média do primeiro foi de 1500 mg N-NH₃ L⁻¹, com tempo de ciclo de 8 horas.

Na Figura 5.11 pode-se observar o consumo de alcalinidade total na fase aeróbia (Efluente Fae), assim como a recuperação de parte desta alcalinidade no final da fase anóxica (Efluente Fan). A alcalinidade total afluente variou de 2048 a 3897 mg CaCO₃ L⁻¹, com concentração média de 3105 mg CaCO₃ L⁻¹. Pode-se dizer que o lixiviado bruto utilizado

para a alimentação ocasionou um aumento de alcalinidade no sistema; esse aumento de alcalinidade fez com que o pH da massa líquida se mantivesse acima de 8,0 ao final da fase aeróbia possibilitando, dessa forma, a inibição quase completa da nitratação. É importante destacar que essa conclusão só foi possível após a implementação da cromatografia de íons para análise de compostos como nitrito e nitrato, aos quais foram devidamente convertidos para as formas de nitrogênio.

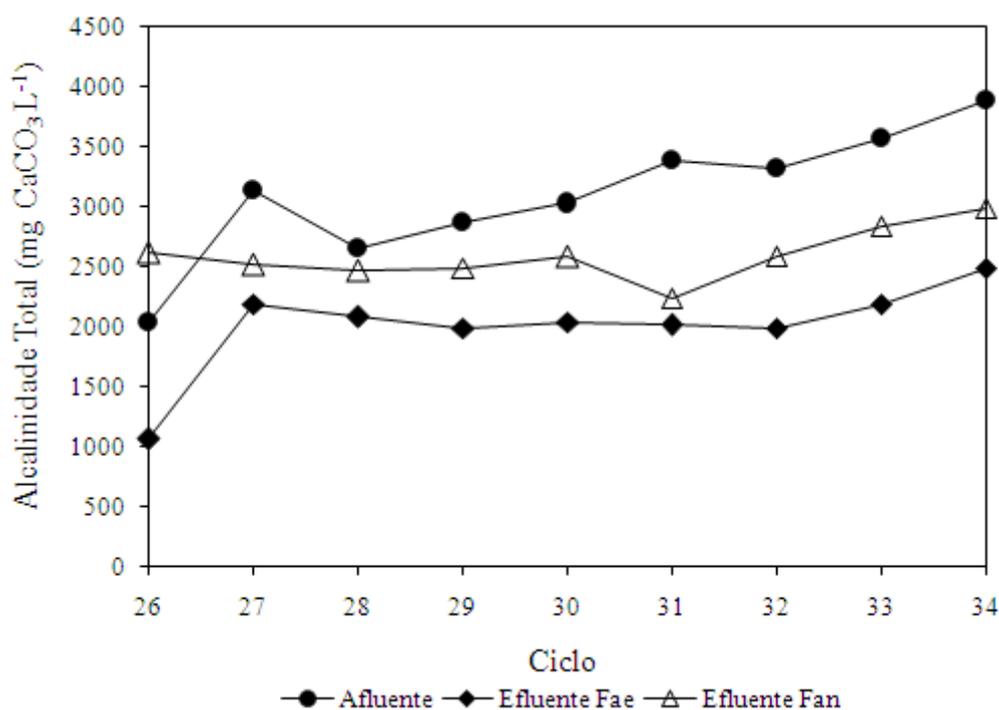


Figura 5.11 - Concentração de alcalinidade total: afluente, efluente da fase aeróbia (efluente Fae) e efluente da fase anóxica (efluente Fan).

A Figura 5.12 apresenta as concentrações de nitrogênio total na afluente e no efluente da fase anóxica (Efluente Fan), assim como a remoção de nitrogênio total. A concentração de nitrogênio total no afluente variou de 225 a 315 mg L⁻¹ e no efluente da fase anóxica de 73 a 108 mg L⁻¹, com concentrações médias de 290 a 89 mg L⁻¹, respectivamente. Observa-se que o RBS se mostrou adequado como tratamento biológico, porém não suficiente tendo em vista que, embora eficiente, apresentou ainda altas concentrações de nitrogênio total em seu efluente.

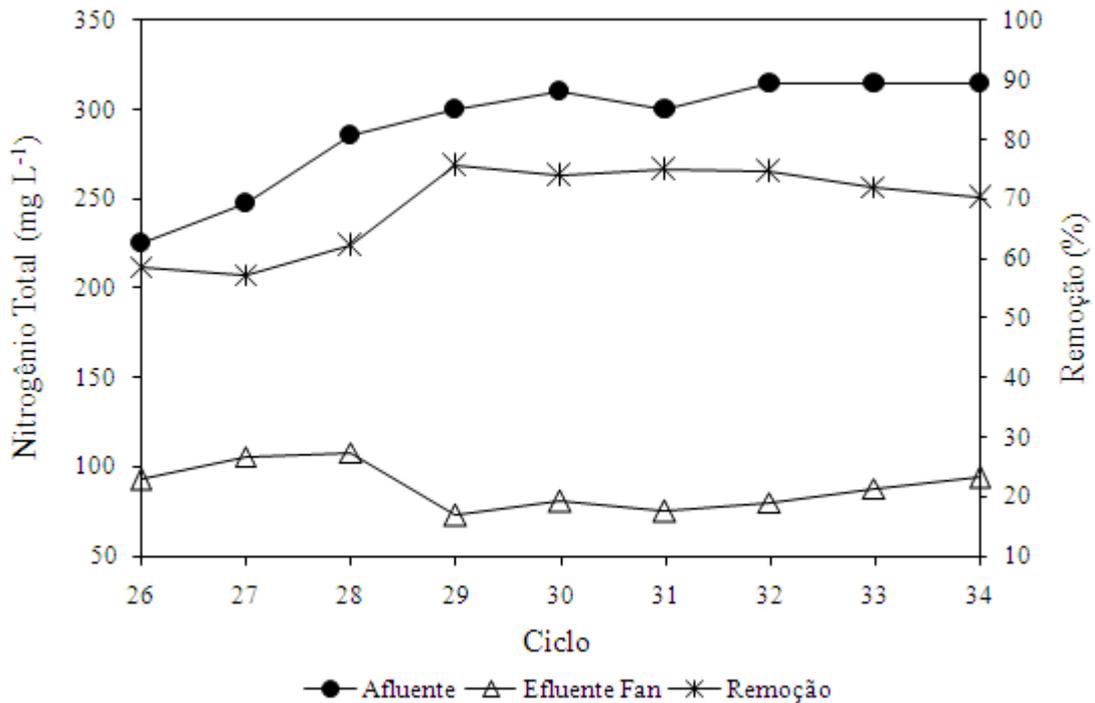


Figura 5.12 - Concentração de nitrogênio total afluente, efluente da fase anóxica e porcentagem de remoção.

Esses resultados estão de acordo com os valores encontrados por Freitas (2009), que avaliou o desempenho de um RBS na remoção de lixiviado de aterro controlado e obteve uma remoção média de 75% de nitrogênio total na (Fase 1:ciclo de 48 horas). Ressalta-se, no entanto, que o mesmo autor utilizou uma relação de troca volumétrica bem superior à deste trabalho (em torno de 67%) e conseqüentemente a concentração de nitrogênio amoniacal afluente era bem superior, conforme discutido no capítulo 3 (revisão bibliográfica).

A Tabela 5.3 apresenta o balanço de massa de nitrogênio para a fase 1. Observa-se que o balanço de massa está próximo do fechamento (considerando as parcelas de nitrogênio que são assimiladas pelos microrganismos e incorporadas à biomassa), em todos os ciclos de monitoramento (com exceção dos ciclos 31 e 33), representados pelo somatório das concentrações de $N-NH_3$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ na final da fase aeróbia, que foi menor que a concentração de nitrogênio amoniacal afluente no início da fase aeróbia. Provavelmente, houve um erro metodológico na determinação de amônia nesses dois ciclos, resultando na subestimação das concentrações de nitrogênio amoniacal afluente.

Tabela 5.3 – Balanço de massa de nitrogênio – Fase 1.

Ciclo	Massa (mg)					
	Início da Fase Aeróbia			Final da Fase Aeróbia		
	N-NH ₃	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₃	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
26	3728	ND	ND	94,8	2354	79
27	1680	ND	ND	189,6	1406	63
28	2640	ND	ND	126,4	2086	95
29	2896	ND	ND	15,8	2070	32
30	3008	ND	ND	47,4	2591	95
31	3088	ND	ND	0	3097	32
32	3248	ND	ND	79	2844	32
33	3088	ND	ND	126	3223	32
34	3856	ND	ND	126	2654	16

ND- Não Detectado.

5.4.1.1 - Perfil temporal I

Foram realizados dois perfis temporais para esta relação de troca volumétrica para avaliar o período de ciclo adotado durante as fases aeróbias e anóxicas. As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os perfis temporais das concentrações de N-NH₃, N-NH₃ livre, N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻, assim como o valor do pH, as concentrações de oxigênio dissolvido e o valor da temperatura.

De acordo com a Figura 5.13 pode-se observar que o nitrogênio foi oxidado em 32 horas, tempo relativamente maior ao utilizado durante este período para a fase aeróbia (24 horas). Embora a oxidação de nitrogênio ocorresse após algumas horas do início do ciclo, a formação de espécies oxidadas só foi possível após 22 horas de reação aeróbia, com predominância de nitrito como forma oxidada de nitrogênio. A concentração de amônia livre variou de 0 a 30 mg L⁻¹ das 22 às 32 horas, período em que ocorreu o acúmulo de nitrito. Durante esse período, com exceção da 28^a, 30^a e 32^a hora, foram mantidas concentrações de amônia livre na faixa em que Anthonisen *et al.* (1976) sugerem que há inibição das bactérias que oxidam nitrito (BON),

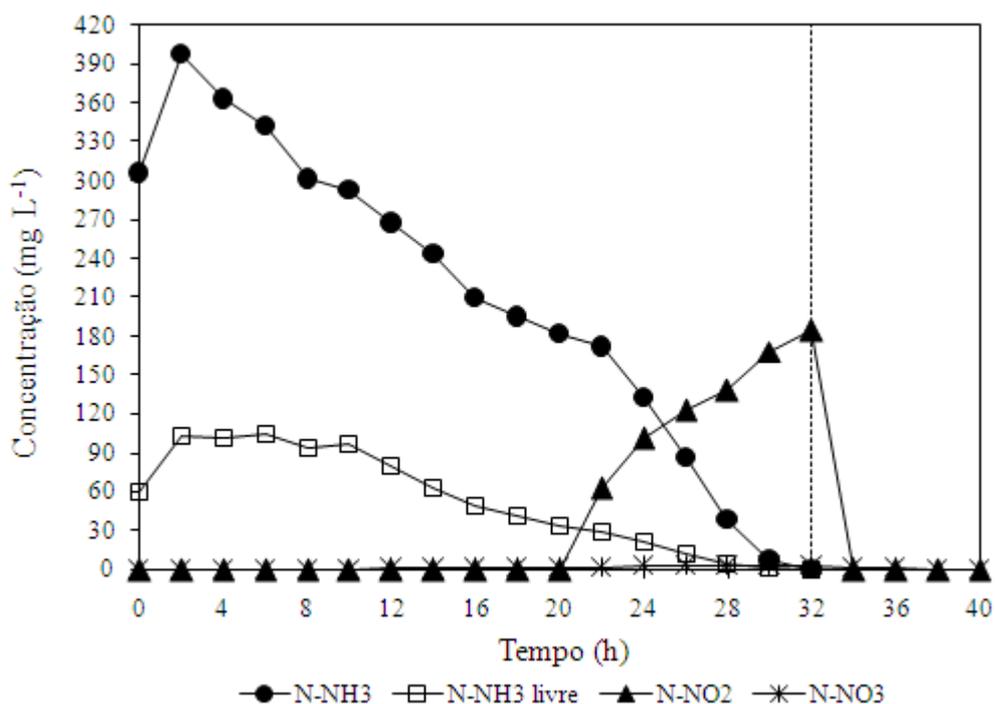


Figura 5.13 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato: 0 a 32 horas (Fase Aeróbia) e de 32 a 40 horas (Fase Anóxica).

A Figura 5.14 apresenta a variação do valor de pH e da temperatura ao longo do tempo, assim como a concentração de oxigênio dissolvido (OD). Assim, de acordo com a Figura 5.14, a concentração de ácido nitroso esteve abaixo da faixa relatada por Anthonisen *et al.* (1976) na qual ocorre inibição da nitrificação (0,22 a 2,8 mg L⁻¹). O valor de pH, ao longo da fase aeróbia do ciclo, foi mantido próximo a 8,3 (Figura 5.14), o que possibilitou a manutenção da alcalinidade, que pode ter sido fundamental para a inibição da nitratação, conforme sugerido por Silva (2009).

A concentração de oxigênio dissolvido variou amplamente, conforme pode ser observado na Figura 5.14, porém constata-se também que com exceção da 4^a e da 16^a hora, em que há picos de concentração de oxigênio, o final da disponibilidade de nitrogênio é acompanhada por uma elevação na concentração de OD no meio líquido. A temperatura esteve acima de 25°C durante todo o período, o que pode ter favorecido o acúmulo de nitrito.

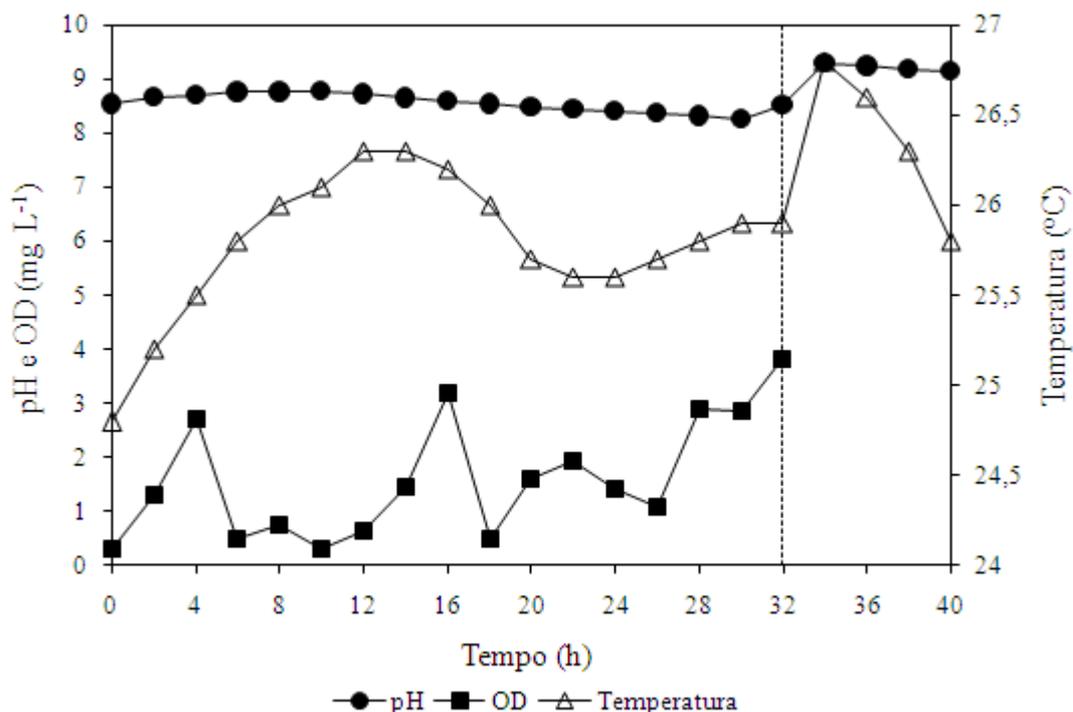


Figura 5.14 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do valor de pH: 0 a 32 horas (Fase Aeróbia) e de 32 a 40 horas (Fase Anóxica).

5.4.1.2 - Perfil temporal II

Diferentemente do perfil temporal I, o nitrogênio foi oxidado em 26 horas (Figura 5.15), o que mostra que os experimentos com amostras de lixiviado, que é uma água residuária extremamente complexa e variável, nas condições citadas no capítulo 4 (metodologia) não apresentam uma semelhança entre si. O nitrito aparece como única forma oxidada de nitrogênio após 16 horas de reação aeróbia. Há uma elevação da concentração dessa forma de nitrogênio após esse período que perdura até às 26 horas da fase aeróbia, no momento em que esta fase é interrompida, para dar início à fase anóxica.

A concentração de amônia livre esteve acima da faixa citada por Anthonisen *et al.* (1976) como causadora de inibição das bactérias que oxidam o nitrito (10 a 150 mg L⁻¹), permitindo dessa forma seu acúmulo no sistema. A concentração de ácido nitroso livre esteve abaixo da faixa citada por Anthonisen *et al.* (1976) como causadora de inibição no processo nitrificante (0,2 a 2,8 mg L⁻¹).

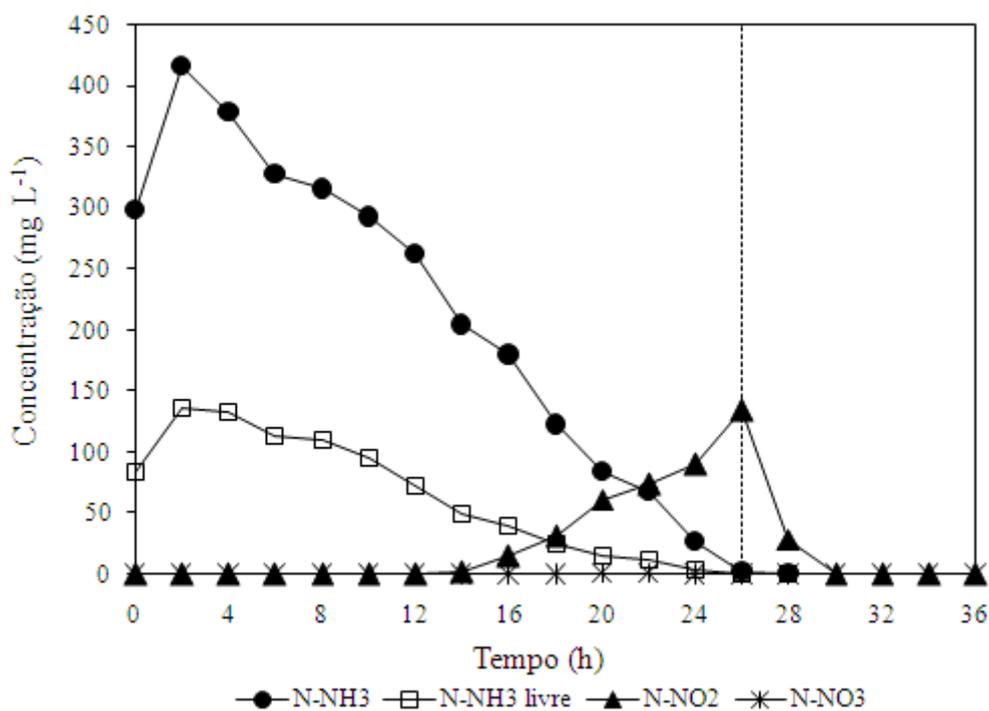


Figura 5.15 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato: 0 a 26 horas (Fase Aeróbica) e de 26 a 36 horas (Fase Anóxica).

A concentração de oxigênio dissolvido manteve-se abaixo de 1 mg L^{-1} durante todo o período aeróbico (Figura 5.16), com exceção da hora de alimentação (0 horas) e da hora de transição de fase aeróbica para fase anóxica (28 horas), período em que o final da disponibilidade de nitrogênio é acompanhado pela elevação da concentração de oxigênio dissolvido. De acordo com Spagni *et al.* (2007), concentrações de OD na faixa de $0,5$ a 1 mg L^{-1} contribuem para o acúmulo de nitrito no sistema. A manutenção da concentração de oxigênio dissolvido nessa faixa pode ter contribuído para a inibição da nitratação, resultando em porcentagens de nitrato abaixo de 5%. A temperatura esteve acima de 25°C durante todo o perfil II (Figura 5.16), o que pode também ter influenciado o acúmulo de nitrito no sistema e a sua remoção por essa via.

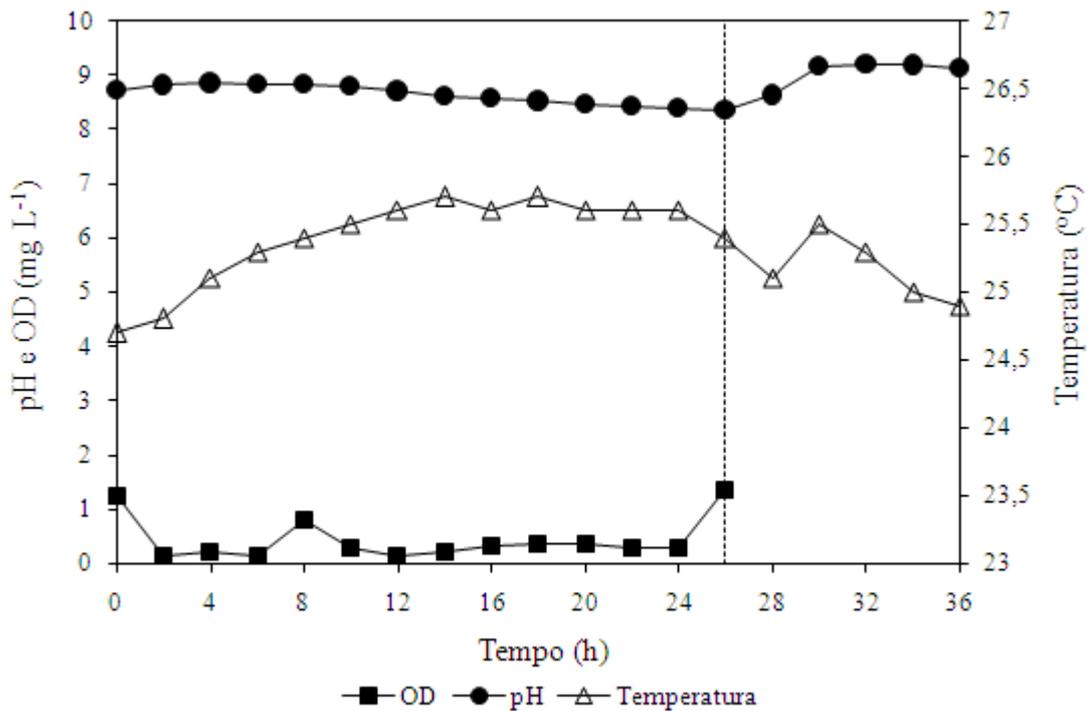


Figura 5.16 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do pH: 0 a 26 horas (Fase Aeróbia) e de 26 a 36 horas (Fase Anóxica).

5.4.2 - Fase 2 - Concentração de nitrogênio amoniacal $\cong 435 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$

Após nove ciclos operando o reator com relação de troca volumétrica de 18,75%, optou-se por aumentar essa relação. O objetivo dessa mudança era avaliar a concentração máxima de nitrogênio amoniacal suportada pelo sistema, de modo a garantir sua integridade, devido o colapso do sistema ocorrido na primeira etapa deste trabalho. Portanto, a relação de troca volumétrica foi ajustada para 31,25%. Essa relação de troca volumétrica está acima da utilizada por Silva (2009) que avaliou a remoção biológica de nitrogênio via nitrito de lixiviado de aterro sanitário e trabalhou inicialmente com relação de 10% e posteriormente com 20%. No entanto, diferentemente deste trabalho, Silva (2009) utilizou lixiviado pré-tratado (volatilização da amônia até 1200 e 900 mg L^{-1} , respectivamente) para alimentação do RBS (R-1).

A Figura 5.17 apresenta as formas de nitrogênio presentes no licor misto, no afluente, no efluente da fase aeróbia e no efluente da fase anóxica. A concentração de nitrogênio amoniacal afluente variou de 303 a 549 mg L^{-1} (média de 435 mg L^{-1}), com efluente da fase aeróbia atingindo uma concentração média de 30 mg L^{-1} . O efluente da fase aeróbia

foi composto basicamente por nitrogênio na forma de amônia e nitrito, resultando em porcentagens de nitrato abaixo de 3%. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na Fase 1 desta etapa, o que mostra que o sistema de tratamento não sofreu variações significativas no seu desempenho, mesmo após o incremento da relação de troca volumétrica.

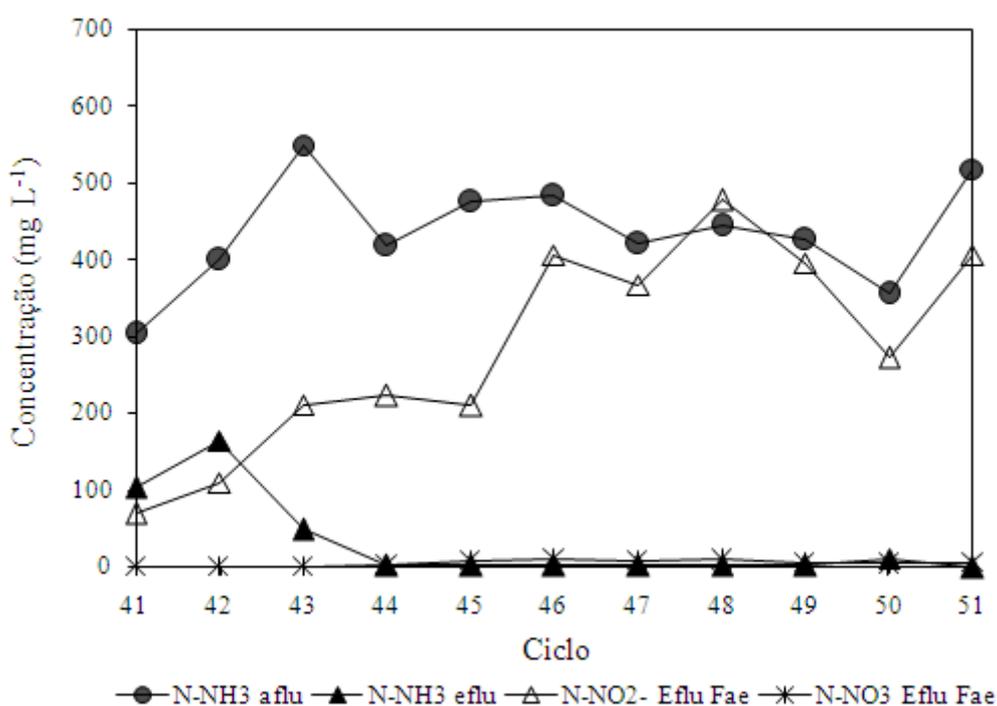


Figura 5.17 - Concentração de formas de nitrogênio: afluente (nitrogênio amoniacal) e efluente da fase aeróbia – efluente Fae (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato).

Diferentemente da Fase 1, a alcalinidade total afluente apresentou pequena oscilação, com concentrações variando de 4671 a 7296 mg CaCO₃ L⁻¹, como pode ser observado na Figura 5.18. Observa-se um consumo de alcalinidade durante a fase nitrificante (aeróbia), com a recuperação de parte dessa alcalinidade na desnitrificante (anóxica). Essa recuperação é preconizada por diversos autores (van Haandel e Marais, 1999 e Metcalf & Eddy, 1991, dentre outros). Além disso, essa recuperação de alcalinidade é extremamente importante por permitir o tamponamento adequado do sistema na fase aeróbia no início do ciclo subsequente.

A oscilação de algumas variáveis no afluente de certa forma já era esperada, já que ao longo dos experimentos foram coletadas diferentes amostras de lixiviado. O lixiviado

apresenta características qualitativas muito variáveis, que dependem de diversos fatores, já discutidos no capítulo 3 (revisão bibliográfica).

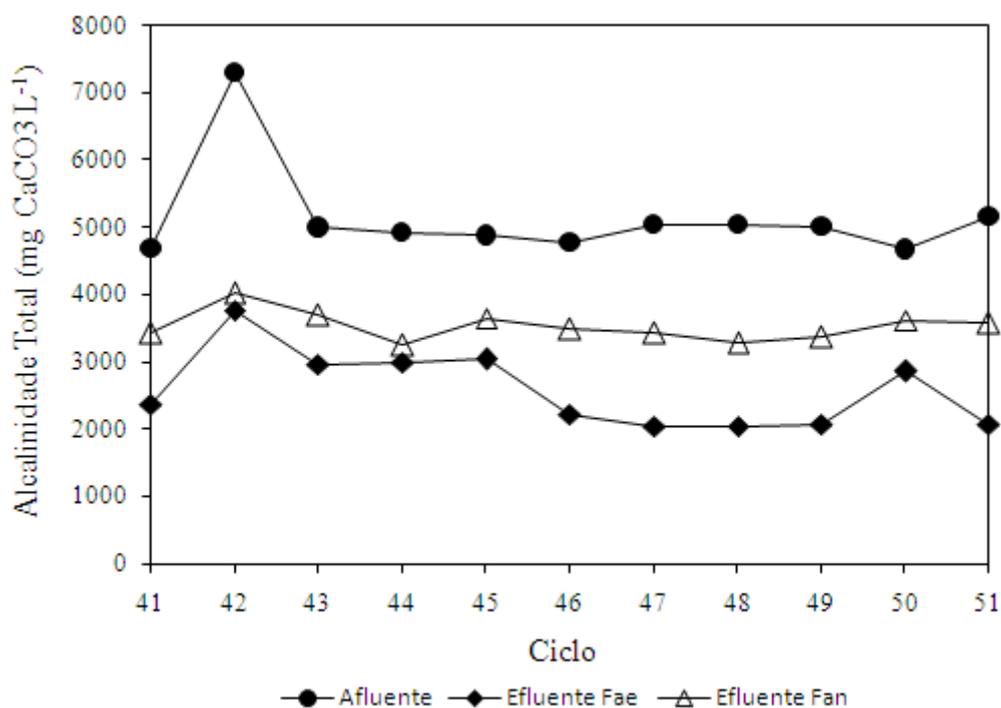


Figura 5.18 - Concentração de alcalinidade total: afluente, efluente da fase aeróbia (efluente Fae) e efluente da fase anóxica (efluente Fan).

Na Figura 5.19 podem ser observadas as concentrações de nitrogênio total no afluente e no efluente da fase anóxica, assim como a porcentagem de remoção desta variável. A concentração afluente variou de 458 a 563 mg N-NT L⁻¹ atingindo concentração média de 511 mg N-NT L⁻¹. A remoção de nitrogênio esteve acima de 70%, com exceção dos dois primeiros ciclos com essa nova condição, resultando num valor médio de 70%. Essa remoção está próxima à conseguida na fase 1 quando a relação de troca volumétrica era de 18,75% e tempo de fase aeróbia era de 24 horas. Provavelmente atingiu-se nesta fase a concentração máxima de nitrogênio suportada pelo sistema, pois mesmo com o aumento do tempo de fase aeróbia para 48 horas, os microrganismos não foram capazes de assimilar todo o nitrogênio presente no licor misto.

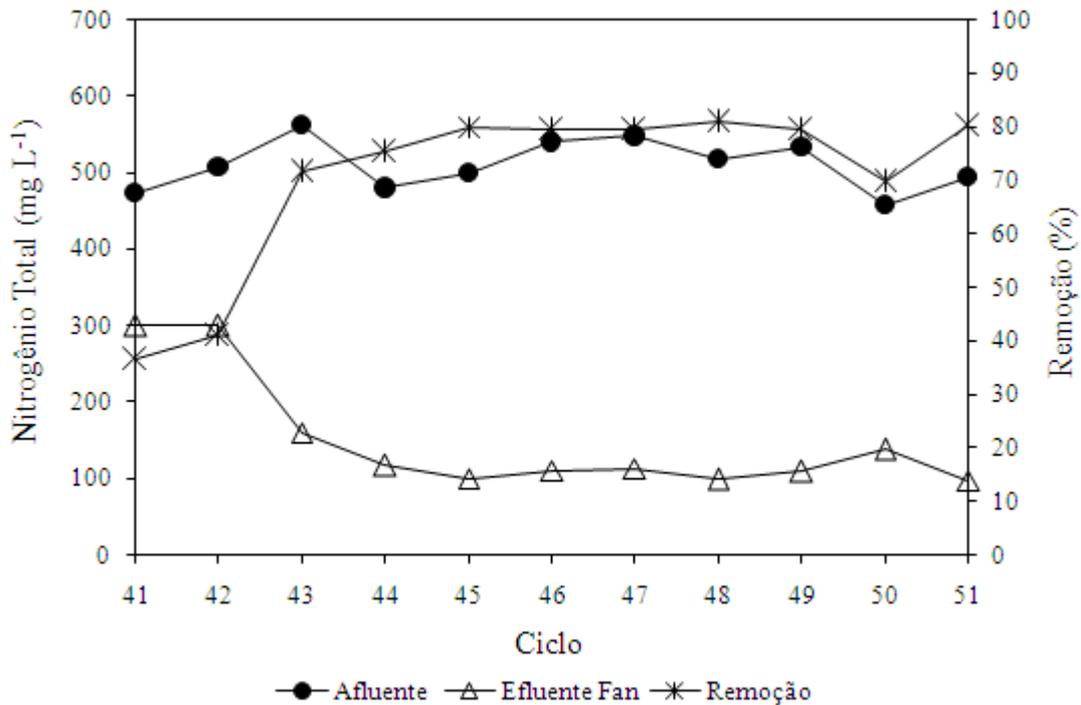


Figura 5.19 - Concentração de nitrogênio total afluente, efluente da fase anóxica e porcentagem de remoção.

Spagni *et al.* (2007) estudaram a tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário “velho” (>10 anos) em reator operado em bateladas sequenciais na remoção biológica de nitrogênio. A eficiência de nitrificação foi de 99% para uma concentração afluente média de 958 mg NH₄⁺ L⁻¹. Alguns casos de inibição foram observados e foram relacionados às baixas concentrações de fósforo e matéria orgânica presentes neste lixiviado, o que pode vir a confirmar a hipótese de que a limitação de fósforo não é o único fator preponderante para a inibição da nitrificação. Além disso, Spagni *et al.* (2007) observaram que a redução da nitrificação estava associada, em alguns casos, a mudanças de lixiviado bruto, o que mostra a dificuldade de se trabalhar com amostras de lixiviados. Nos estudos de Pelkonen *et al.* (1999), a composição físico-química do lixiviado também apresentou ampla faixa de variação. Pelkonen *et al.* (1999) consideraram essa variação devido a mudanças de estação, temperatura e precipitação.

A Tabela 5.4 apresenta o balanço de massa de nitrogênio realizado na Fase 2. Pode-se verificar que o balanço de massa está próximo do fechamento durante todos os ciclos, com exceção do 48º ciclo de tratamento. Assim como na Fase 1, acredita-se que houve um erro

metodológico na determinação de nitrogênio amoniacal que subestimou as concentrações no afluente, resultando no não fechamento do balanço de massa de nitrogênio.

Tabela 5.4 – Balanço de massa de nitrogênio – Fase 2.

Ciclo	Massa (mg)					
	Início da Fase Aeróbia			Final da Fase Aeróbia		
	N-NH ₃	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₃	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
41	4848	ND	ND	1627	1106	ND
42	6400	800	ND	2591	1738	ND
43	8784	ND	ND	758	3334	ND
44	6672	ND	ND	16	3523	47
45	7600	ND	ND	32	3318	126
46	7712	ND	ND	16	6415	158
47	6720	ND	ND	16	5799	111
48	7088	ND	ND	16	7537	142
49	6800	ND	ND	32	6257	79
50	5680	ND	ND	174	4313	63
51	8288	ND	ND	0	6415	95

ND- Não Detectado.

5.4.2.1 - Perfil temporal III

Com o aumento da relação de troca volumétrica, a concentração média afluente de nitrogênio amoniacal passou de 189 mg N-NH₃ L⁻¹ para 435 mg N-NH₃ L⁻¹. Conseqüentemente, foi necessário a aumentar o tempo de reação aeróbia, pois os microrganismos nitrificantes precisariam de um tempo maior para oxidar todo o nitrogênio presente no licor misto. Entretanto, os tempos de reação adotados, tinham como objetivo facilitar a operação e o monitoramento do RBS. De acordo com a Figura 5.20, pode-se perceber que praticamente todo o nitrogênio amoniacal foi oxidado em 52 horas, tempo superior ao adotado para a fase aeróbia durante este período (48 horas), que pode ser explicada pela grande variabilidade do lixiviado utilizado na pesquisa.

A concentração de amônia livre esteve, durante a maior parte do período, acima de 150 mg L⁻¹, faixa citada por Anthonisen *et al.* (1976) como causadora de inibição sobre os microrganismos nitrificantes. Entretanto, como pode ser observado na Figura 5.20, não

houve inibição sobre o processo nitrificante, o que pode estar relacionado à adaptação dos microrganismos a concentrações elevadas de amônia livre. Resultados semelhantes foram encontrados por Liang e Liu (2007), que avaliaram os fatores que influenciam a nitrificação via nitrito no tratamento de lixiviado de aterro sanitário e observaram que concentrações na faixa de 122 a 224 mg L⁻¹ não causam inibição sobre o processo nitrificante.

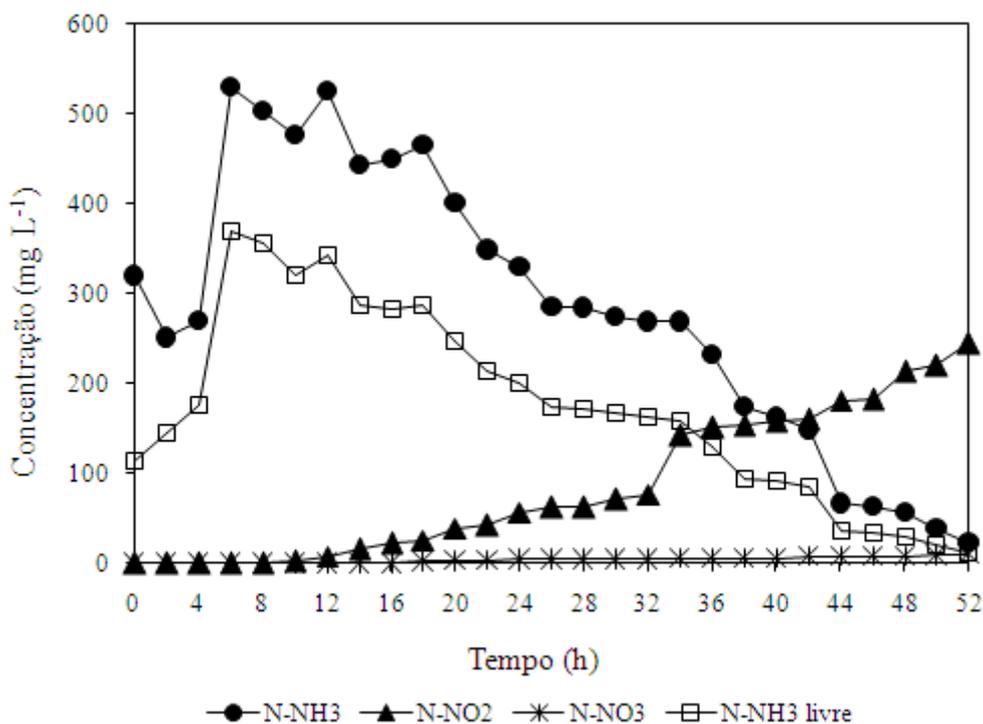


Figura 5.20 - Perfis temporais das concentrações de amônia, amônia livre, nitrito e nitrato durante a fase aeróbia.

As concentrações de oxigênio dissolvido variaram amplamente (Figura 5.21), porém apresentaram um aumento com o tempo (concentração média de 4,14 mg L⁻¹), que pode ser estar relacionado com a diminuição da taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal. Na maior parte dos trabalhos encontrados na literatura, a nitrificação via nitrito é influenciada por diversos fatores, dentre eles, a concentração de oxigênio no licor misto e valores ótimos estão abaixo de 2 mg L⁻¹. Entretanto, estudos realizados por Gee e Kim (2004) no tratamento de sobrenadante de digestor anaeróbio mostraram que a nitrificação via nitrito não foi inibida com concentrações de oxigênio dissolvido de 4 mg L⁻¹.

A temperatura esteve acima de 25°C durante todo o perfil III (Figura 5.21), o que pode ter influenciado o acúmulo de nitrito no sistema e a remoção de nitrogênio por esta via.

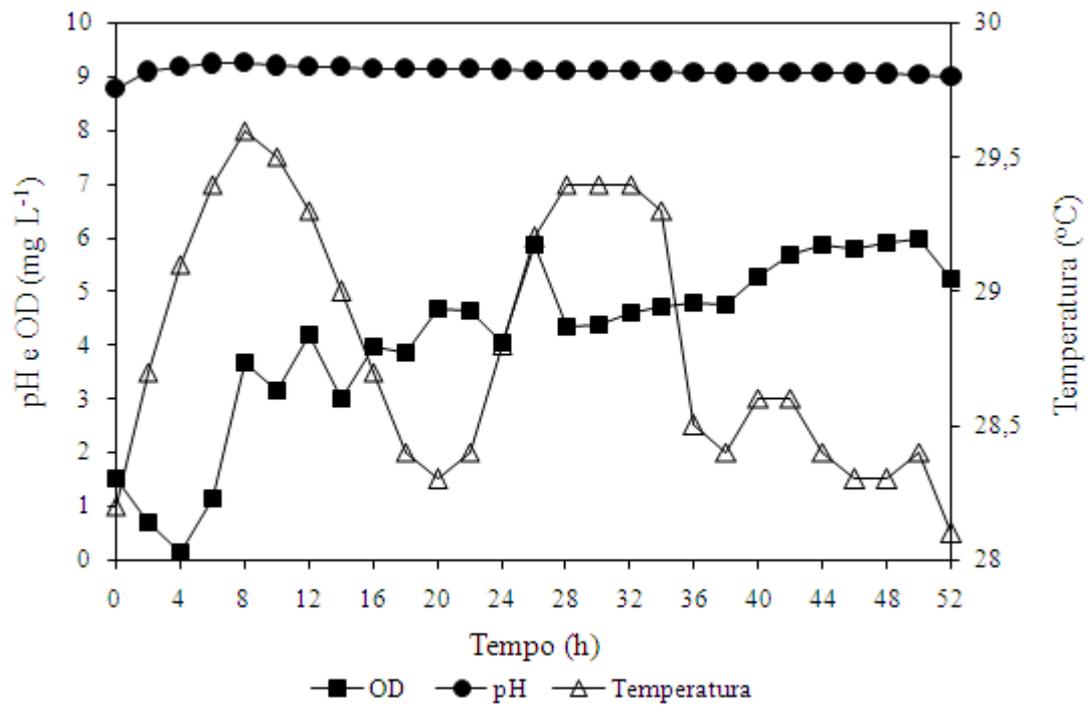


Figura 5.21 - Perfis temporais das concentrações de oxigênio dissolvido e do pH durante a fase aeróbia.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A presente pesquisa, que teve como objetivo geral, avaliar a remoção biológica de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por nitrificação e desnitrificação via nitrito, em reator operado em bateladas seqüenciais, permitiram concluir que:

1. O aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal, por meio da substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado (Fase 1) afetou o processo de nitrificação, a partir de $1510 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. Essa elevada concentração de nitrogênio pode ter favorecido o colapso do sistema de tratamento nessa fase. Entretanto, com a diminuição da relação de troca volumétrica (Fase 2) a aclimação da biomassa ao lixiviado foi favorecida.
2. A elevada relação A/M (média igual a $1,47 \text{ d}^{-1}$), durante a aclimação da biomassa, também pode ter favorecido o colapso do sistema de tratamento na fase 1 (substituição gradual de esgoto sanitário por lixiviado). Possivelmente a diminuição da relação de troca volumétrica (Fase 2) possibilitou a aclimação da biomassa com baixa relação A/M (média igual a $0,3 \text{ d}^{-1}$).
3. O RBS mostrou-se uma ferramenta eficiente para a remoção de nitrogênio via nitrito. Ao longo das etapas desenvolvidas, o nitrogênio na forma de nitrito tornou-se a forma oxidada predominante e foi possível manter esse acúmulo de nitrito em todas as fases aeróbias dos ciclos, o que viabilizou a remoção por esta via (via nitrito);
4. A conversão de nitrogênio variou de 89 a 100% na Fase 1 (valor médio de 97%) e de 59 a 100% na Fase 2 (valor médio de 92%). Mesmo com o incremento de nitrogênio amoniacal na fase 2, propiciado pela aumento da relação de troca volumétrica, a conversão média de nitrogênio foi bastante similar à fase 1, mostrando que não houve variações significativas no desempenho do RBS;

5. A remoção de nitrogênio total variou de 57 a 76% (valor médio de 69%) na fase 1 e de 37 a 80% na fase 2 (valor médio de 70%). A remoção de nitrogênio total foi adequada, porém não suficiente tendo em vista que, embora eficiente, apresentou ainda elevadas concentrações de nitrogênio total no efluente do RBS. Porém, o tratamento biológico mostrou plenamente aplicável como antecessor a um tratamento posterior, como por exemplo, um processo físico-químico visto a considerável redução da carga nitrogenada inicial;
6. Nos ensaios de atividade desnitrificante (utilizando-se ácido acético, etanol e glicose), o etanol foi a fonte de carbono que apresentou a maior velocidade de desnitrificação, com valor da constante de velocidade (k) igual a $61,70 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,993982. A glicose foi a segunda melhor fonte de carbono, com constante de velocidade de $16,41 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,992975. As três fontes de carbono utilizadas seguiram reações de ordem zero, nos dois ensaios cinéticos;
7. Os resultados obtidos nos perfis temporais, com a utilização do lixiviado do aterro controlado do Jockey Club, especificamente, permitiram verificar a dificuldade de se avaliar os períodos aeróbios e anóxicos, quando se trabalha com uma água residuária complexa e variável, como é o caso de lixiviado de aterros.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se para estudos futuros referentes à remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processo de nitrificação e desnitrificação via nitrito:

- Realizar ensaio de volatilização, para avaliar a perda de nitrogênio amoniacal por esta via na fase aeróbia;
- Utilizar técnicas de biologia molecular como ferramenta para identificação e estimativa de bactérias nitrificantes e desnitrificantes;
- Realizar ensaio cinético utilizando a própria matéria orgânica presente nas amostras de lixiviado;

- Avaliar a remoção de nitrogênio amoniacal com relação de troca volumétrica superior a deste trabalho, para avaliar a concentração máxima de nitrogênio admitida no sistema;
- Avaliar a influência das variáveis pH, OD e temperatura, na obtenção da relação $N-NO_2^-/N-NH_3$ necessária ao desenvolvimento do processo ANAMMOX;
- Avaliar, por meio de perfis temporais, os períodos de fase aeróbia para a obtenção da relação a $N-NO_2^-/N-NH_3$ necessária ao desenvolvimento do processo ANAMMOX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, Y-H. (2006). "Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review." *Process Biochemistry*, **41**(8), 1709-1721.
- Amaral, M.C.S.; Ferreira, C.F.A.; Lange, L.C e Aquino, S.F. (2008). "Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterros sanitários". *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **13**(1), 38-45.
- 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 Pollut Control Federation*, **48**(5), 835-852.
- American Public Health Association (APHA) (2005). *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21^a ed, Washington:APHA, AWWA, WEF.
- Bae, W.; Baek, S.; Chung, J. e Lee, Y. (2002). "Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors." *Biodegradation*, **12**(5): 359-366.
- Barros Júnior, C., Barros, S.T.D., Nagashima, L.A., Silva, C.A. e Fujimmura, A.S. (2008). "Tratamento de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por processo oxidativo avançado: reagente Fenton". In: XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Sanitago, Chile.
- Brites, E.C.F. (2008). *Operação de Reator em Bateladas Sequenciais Visando a Nitritação de Lixiviado de Aterro Novo: Avaliação em Escala de Bancada*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 146p.
- Campos, J.C.; Ferreira, J.A.; Mannarino, C.F.; Silva, H.R. e Borba, S.M.P. (2002). "Tratamento do chorume do aterro sanitário de Piraí (RJ) utilizando Wetlands." *Anais do VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1-12, Vitória, Brasil.
- Chagas, A.F. (2006). *Influência da Taxa de Recirculação de Lodo no Processo de Nitrificação em Sistema de FBAS Precedido de Reator UASB*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, SP, 133p.

- Cintra, I.S., Costa, B.M.P., Libânio, P.A.C., Chernicharo, C.A.L. (2001). “Estudo da aclimação da biomassa aeróbia na degradação de chorume de aterro sanitário.” In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1-9.
- Ciudad, G.; Rubilar, O.; Muñoz, P.; Ruiz, G; Chamy, R.; Vergara, C. e Jeison, D. (2005). “Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process.” *Process Biochemistry*, **40**(5): 1715-1719.
- Contrera, R.C. (2003). *Tratamento Biológico de Líquidos Percolados de Aterros Sanitários Utilizando Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 149p.
- Contrera, R.C. (2008). *Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários em Sistema de reatores Anaeróbio e Aeróbio Operados em Batelada Sequencial*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 731p.
- Cubas, S.A. (2004). *Influência do Tamanho da Biopartícula e da Agitação no Desempenho de reatores Anaeróbios em Bateladas Seqüenciais, Contendo Biomassa Imobilizada, para Tratamento de Águas Residuárias*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 115p.
- De Clippeleir, H., Vlaeminck, S. E., Carballa, M., e Verstraete, W. (2009). “A low volumetric exchange ratio allows high autotrophic nitrogen removal in a sequencing batch reactor”. *Bioresource Technology*, **100**(21), 5010-5015.
- DiLallo, R e Albertson, O.E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal Water Pollution Control Federation*, **33**(4), 356-365.
- 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.
- Fernandes, G.T.; Felizatto, M.R. e Souza, M.A.A. (2008). Análise econômica de projeto integrado de tratamento e reúso de água – o caso da ETE do CINR (Brasília-DF). In: XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Santiago, Chile.

- 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 Sequenciais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 80p.
- Garcia, D.A. (2005). *Aplicación de Métodos Estadísticos Multivariantes para la Modelación la Monitorización de un Reactor Discontinuo Secuencial para el Tratamiento de Águas Residuales*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Departament de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente, Valencia, España, 297p.
- Ganigué, R.; López, H.; Balaguer, M.D. e Colprim, J. (2007). “Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates.” *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.
- He, Y., Zhou, G. e Zhao, Y. (2007) “Nitrification with high accumulation for the treatment of “old” landfill leachate.” *Environmental Engineering Science*, **24**(8), 1084-1094.
- Hellinga, C.; Schellen, A.A.J.C.; Mulder, J.W.; van Loosdrecht M.C.M. e Heijnen, J.J. (1998). “The sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water.” *Water Science Technology*, **37**(9), 135-142.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diretório de Pesquisas. (2002). Departamento de População e Indicadores Sociais. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2000*. Rio de Janeiro, RJ, 369p.
- Iamamoto, C.Y.; Castro, L.M.; Gianotti, E.P.; Foresti, E. (2005). “Velocidade de desnitrificação via nitrito e via nitrato, utilizando biomassas provenientes de reatores nitrificantes/desnitrificantes de leito fixo e de leito suspenso”. In: 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife, Pernambuco.
- Iamamoto, C.Y. (2006). *Remoção de Nitrogênio de Águas Residuárias com Elevada Concentração de Nitrogênio Amoniacal em Reator Contendo Biomassa em Suspensão Operado em Bateladas Sequenciais e Sob Aeração Intermitente*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 139p.
- Jetten, M.S.M., Schmid, M., Schimdt, I., Wubben, M., van Dongen, U., Abma, W., Slikers, O., Revsbech, N.P., Beaumont, H.J.E., Ottosen, L., Volvke, E., Laanbroek,

- H.J., Campos-Gomes, J.L., Cole, J., van Loosdrecht, M., Mulder, J.W., Fuerst, J., Richardson, D., van de Pas, K., Mendez-Pampin, R., Third, K., Cirpus, I., van Spanning, R., Bollmann, A., Nielsen, L.P., Camp, H.O., Schults, C., Gundersen, J., Vanrolleghem, P., Strous, M., Wagner, M. e Kuenen. J.G. (2002). "Improved nitrogen removal by application of new nitrogen cycle bacteria." *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, **1**, 51-63.
- Jianlong, W. e Ning, Y. (2004). "Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions." *Process Biochemistry*, **39**(10): 1223-1229.
- Jordão, E.P. e Pessôa, C.A. (2005). *Tratamento de Esgotos Domésticos*. Segrac, Rio de Janeiro, 932p.
- Klimiuk, E. e Kulikowska, D. (2005). "The influence of operational conditions in sequencing batch reactors on removal of nitrogen and organics from municipal landfill leachate." *Waste Management & Research*, **23**(5), 429-438.
- Khin, T. e Annachatre, A.P (2004). "Novel microbial nitrogen removal processes." *Biotechnology Advances*, **22**(7), 519-532.
- Leite, V.D., Lopes, W.S., Pearson, H.W., Luna, M.L.D. (2008). "Estudo do processo de stripping de amônia em líquidos lixiviados". In: XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Santiago, Chile.
- 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.
- Levenspiel, O. (1974). *Engenharia das reações químicas*. Volume 1. Ed. Edgard Blucher. São Paulo.
- Liang, Z. e Liu, J. (2007). "Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment." *Journal of Environmental Sciences*, **19**(5): 523-529.
- Liang, Z. e Liu, J. (2008). "Landfill leachate treatment with a novel process: anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system." "Control factors of partial nitrification for landfill leachate treatment." *Journal of Hazardous Materials*, **151**(1), 202-212.
- Lopes, R.L., Nascimento, W.R.H., Araújo, A.L.C. e Menezes, C.G.R. (2008). "Caracterização do lixiviado gerado no aterro sanitário da região metropolitana de Natal/RN (Brasil)". *Anais do XXXI Congresso Interamericano AIDIS*, Vol. 5, 52-58, Santiago, Chile.

- Ma, Y., Peng, Y., Wang, S., Yuan, Z. e Wang, X. (2009). "Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant." *Water Research*, **43**(3), 563-572.
- Mannarino, C.F., Ferreira, J.A., Campos, J.C e Ritter, E. (2006). Wetlands para tratamento de lixiviados de aterros sanitários – experiências no aterro sanitário de Piraí e no aterro metropolitano de Gramacho (RJ). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **11**(2), 108-112.
- 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.
- McBean, E.A., Rovers, F.A. e Farquhar, G.J. (1995) "Landfill Engineering and design." Prentice Hall, 1th Edition, New Jersey.
- Metcal e Eddy (1991). "Wastewater engineering: Treatment and reuse." McGraw Hill, 3th Edition, New York.
- Metcal e Eddy (2003). "Wastewater engineering: Treatment and reuse." McGraw Hill, 4th Edition, New York.
- Mulder, A., van de Graaf, A.A, Robertson, L.A e Kuenen, J.G. (1995). "Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor." *FEMS Microbiol Ecology*, **16**(3), 177-184.
- Mulder, J.W. e van Kempen, R. (1997). N-removal by SHARON. *Water Quality Internacional*, **2**, 30-31.
- Morais, J.L. (2005). *Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Ciências Exatas, Curitiba, PR, 229p.
- Pambrun, v., Paul, E., Sperandio, M. (2004). "Treatment of nitrogen and phosphorus in highly concentrated effluent in SBR and SBBR processes." *Water Science and Technology*, **50**(6), 269-276.
- Pambrun, V., Paul, E. e Spérandio, 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.

- Parkes, S.D., Jolley, D.F. e Wilson, S.R. (2007). "Inorganic nitrogen transformations in the treatment of landfill leachate with a high ammonium load: a case study." *Environmental Monitoring and Assessment*, **124**(1-3), 51-61.
- Pelkonen, M., Kotro, M. e Rintala (1999). "Biological nitrogen removal from landfill leachate: a pilot-scale study." *Waste Manager & Research* **17**(6), 493-497.
- Peng, Y. e Zhu, H. (2006). "Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway." *Applied Microbiology 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." *Environmental Science and Biotechnology*, **1**(2), 115-141.
- Pollice, A., Tando, 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.
- Renou, S., Giuvaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F. e Moulin, P. (2008). "Landfill leachate treatment: Review and opportunity." *Journal of Hazardous Materials*, **150**(3), 468-493.
- Ripley, L.E., Boyle, W.C. e Converse, J.C. (1986). "Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Wastes." *Journal Water Pollution Control Federation*, **58**(5): 406-411.
- Rodrigues, M.R.M. (2007). *Tratabilidade do lixiviado da lagoa facultativa do aterro de Curitiba por lodos ativados*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, PR, 142p.
- Schueler, A.S. e Mahler, C.F. (2007). "Sistema de avaliação para classificar áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos visando a remediação e a pós-ocupação". *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **13**(3), 249-254.
- Silva, J.D. (2007). *Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por lagoas de estabilização em série – estudo em escala piloto*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, SC, 199p.
- Silva, F.M.S. (2008). *Avaliação do método de precipitação química associado ao stripping de amônia no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca-PE*. Dissertação de

- mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Civil, Recife, PE, 117p.
- Silva, R.D. (2009). *Remoção biológica do nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR)*. Dissertação de mestrado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, SP, 164p.
- Souto, G.D.B. (2009). *Lixiviados de Aterros Sanitários Brasileiros - Estudo de Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Processo de Arraste com Ar ("Stripping")*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 371p.
- Spagni, A., Lavagnolo, M.C., Scarpa, C., Vendrame, P., Rizzo, A., e Luccarini, L. (2007). "Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate". *Journal of Environmental Science and Health*, **42**(6)757-765.
- Spagni, A. e Marsili-Libelli, S. (2009). "Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate." *Bioresource Technology*, **100**(2), 609-614.
- Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, J.G. (1998). "The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms". *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50**(5), 589-596.
- Tengrui, L., Al-Harbawi, A.F., Bo, L.M., Jun, Z. e Long, Y. (2007) "Characteristics of nitrogen removal from old landfill leachate by sequencing batch biofilm reactor". *American journal of applied sciences*, **4**(4), 211-214.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. e Vigil, S. (1993). *Integrated solids waste management: Engineering principles and management issues*. McGraw Hill, New York, E.U.A., 978p.
- Turk, O. e Mavinic, D. (1989). "Maintaining nitrite built-up in a system acclimated to free ammonia." *Water Research*, **23**(11), 1383-1388.
- van de Graaf, A.A., Mulder, A., Bruijn, P., Jetten, M.S.M., Robertson, L.A e Kuenen, J.G. (1995). "Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process." *Microbiology*, **61**(4), 1246-1251.
- van Haandel, A., Marais, G. (1999). *O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações*. Epgraf, Campina Grande, 488p.
- Verstraete, W. e Philips, S. (1998). "Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts." *Environmental Pollution*, **102**(Suppl. 1), 717-726.

von Sperling, M. (1997). *Lodos Ativados*. DESA-UFMG, 2º Edição, Belo Horizonte.

Wiesman, U. (1994). "Biological Nitrogen Removal from Wastewater." In: Fiechter, A. (ed) *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Resultados da Etapa 1 - Aclimação da Biomassa (Fase 1).

% lixiviado	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)		N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)		N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)		pH		AT (mg CaCO ₃ L ⁻¹)		SS (mg L ⁻¹)			SSV/SST
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	SSF	SSV	SST	
10	210	68	ND	80	ND	139	8,67	8,84	1835	464	477	3296	3773	0,87
20	507	45	ND	670	ND	0	8,54	6,45	3003	127	-	-	-	-
30	615	82	ND	275	ND	675	8,44	6,32	4150	203	1800	3178	4978	0,64
40	833	1	ND	255	ND	525	8,14	7,38	5495	341	-	-	-	-
50	923	1	ND	405	ND	633	8,34	8,48	6185	899	816	3773	4589	0,82
60	940	2	ND	480	ND	653	8,22	8,42	7163	1136	-	-	-	-
70	1264	155	ND	370	ND	398	8,18	8,34	9188	2687	1691	6752	8443	0,80
80	1486	227	ND	165	ND	648	8,25	8,63	10929	3922	-	-	-	-
90	1510	514	ND	10	ND	0	8,47	9,00	12453	1002	2722	8365	11087	0,75
100	1580	209	ND	0	ND	3	8,51	9,13	9938	9789	-	-	-	-

ND – Não Detectado.

APÊNDICE B - Resultados da Etapa 1 - Aclimação da Biomassa (Fase 2).

Ciclo	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)		N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)		N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)		pH	Temperatura (°C)	AT (mg CaCO ₃ L ⁻¹)		SS (mg L ⁻¹)			SSV/SST
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente			Afluente	Efluente	SSF	SSV	SST	
1	88	20	0	0	0	0	7,22	24,7	250	50	1344	6730	8074	0,83
2	95	30	28	9	127	141	7,17	24,3	252	83	-	-	-	-
3	120	54	8	0	146	177	7,31	24,7	268	16	-	-	-	-
4	110	40	1	0	153	212	7,26	24,7	276	16	-	-	-	-
5	150	60	1	0	171	262	7,28	24,5	370	18	-	-	-	-
6	145	78	1	0	255	281	7,1	24,5	392	20	-	-	-	-
7	168	14	1	0	231	290	7,19	25,1	631	24	2142	7603	9745	0,78
8	174	8	1	0	254	309	7,03	25,2	750	24	-	-	-	-
9	189	1	0	0	248	326	7,01	25,5	785	214	-	-	-	-
10	196	0	1	0	284	331	7,39	25,6	881	405	-	-	-	-
11	210	2	0	0	243	331	7,33	24,4	1131	202	-	-	-	-
12	222	16	0	22	265	400	8,18	25,5	949	155	-	-	-	-
13	250	36	13	27	268	416	8,02	25,3	1374	214	-	-	-	-
14	267	48	14	42	335	420	8,05	26,0	1424	500	2142	7603	9745	0,78
15	300	245	20	64	317	429	8,48	25,7	1998	1333	-	-	-	-
16	316	250	22	98	242	433	8,15	26,0	2498	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	264	5	443	229	494	380	8,29	27,7	2098	500	-	-	-	-
21	320	14	945	238	770	410	8,15	28,7	1574	-	3570	7143	10713	0,67

APÊNDICE C - Cálculo da quantidade de fonte externa de carbono, Ensaio 1.

Ácido Acético

densidade (g/mL)	1,05
Peso molecular (g/mol)	60

Reação ác.acético + nitrito

Relação C-ác.acético/N-nitrogênio	2,5714 gC/gN
-----------------------------------	--------------

Reação ác.acético + nitrato

Relação C-ác.acético/N-nitrogênio	4,2857 gC/gN
-----------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	200
N-NO ₃ (mg/L)	710

Nitrito

1L	0,2
1,5	xgN
xgN	0,3

Nitrato

1L	0,71
1,5	xgN
xgN	1,065

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

2,5714	1gN
xgC	0,3
xgC	0,771429

Nitrato

4,2857	1gN
xgC	1,065
xgC	4,564286

Volume de ácido acético necessário para suprir a demanda de carbono

60	24
xg de ác. acético	5,335714
xg de ác. acético	13,33929

Logo, se:

1mL	1,05
xmL	13,33929
xmL	12,7

Etanol

densidade (g/mL)	0,79
Peso molecular (g/mol)	46

Reação etanol + nitrito

Relação C-etanol/N-nitrogênio	0,4286 gC/gN
-------------------------------	--------------

Reação etanol + nitrato

Relação C-etanol/N-nitrogênio	0,7143 gC/gN
-------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	200
N-NO ₃ (mg/L)	710

Nitrito

1L	0,2
1,5	xgN
xgN	0,3

Nitrato

1L	0,71
1,5	xgN
xgN	1,065

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

0,4286	1gN
xgC	0,3
xgC	0,128571429

Nitrato

0,7143	1gN
xgC	1,065
xgC	0,760714286

Volume de etanol necessário para suprir a demanda de carbono

46	24
xg de etanol	0,889285714
xg de etanol	1,704464286

Logo, se:

1mL	0,79
xmL	1,704464286
xmL	2,2

Glicose

densidade (g/mL)	0,55
Peso molecular (g/mol)	180

Reação glicose + nitrito

Relação C-glicose/N-nitrogênio	0,6429 gC/gN
--------------------------------	--------------

Reação glicose + nitrato

Relação C-glicose/N-nitrogênio	1,0714 gC/gN
--------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	200
N-NO ₃ (mg/L)	710

Nitrito

1L	0,2
1,5	xgN
xgN	0,3

Nitrato

1L	0,71
1,5	xgN
xgN	1,065

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

0,6429	1gN
xgC	0,3
xgC	0,192857

Nitrato

1,0714	1gN
xgC	1,065
xgC	1,141071

Massa de Carbono total

xgC	1,33
-----	------

APÊNDICE D - Cálculo da quantidade de fonte externa de carbono, Ensaio 2.

Ácido Acético

densidade (g/mL)	1,05
Peso molecular (g/mol)	60

Reação ác.acético + nitrito

Relação C-ác.acético/N-nitrogênio	2,5714 gC/gN
-----------------------------------	--------------

Reação ác.acético + nitrato

Relação C-ác.acético/N-nitrogênio	4,2857 gC/gN
-----------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	430
N-NO ₃ (mg/L)	520

Nitrito

1L	0,43
1,5	xgN
xgN	0,645

Nitrato

1L	0,71
1,5	xgN
xgN	0,78

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

2,5714	1gN
xgC	0,645
xgC	1,658571

Nitrato

4,2857	1gN
xgC	0,78
xgC	3,342857

Volume de ácido acético necessário para suprir a demanda de carbono

60	24
xg de ác. acético	5,001429
xg de ác. acético	12,50357

Logo, se:

1ml	1,05
xmL	12,50357
xmL	11,9

Etanol

densidade (g/mL)	0,79
Peso molecular (g/mol)	46

Reação etanol + nitrito

Relação C-etanol /N-nitrogênio	0,4286 gC/gN
--------------------------------	--------------

Reação etanol + nitrato

Relação C-etanol/N-nitrogênio	0,7143 gC/gN
-------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	215
N-NO ₃ (mg/L)	695

Nitrito

1L	0,215
1,5	xgN
xgN	0,3295

Nitrato

1L	0,695
1,5	xgN
xgN	1,0425

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

0,4286	1gN
xgC	0,3295
xgC	0,138214

Nitrato

0,7143	1gN
xgC	1,0425
xgC	0,744643

Volume de etanol necessário para suprir a demanda de carbono

46	24
xg de ác. acético	0,882857
xg de ác. acético	1,692143

Logo, se:

1ml	0,79
xmL	1,692143
xmL	2,1

Glicose

densidade (g/mL)	0,55
Peso molecular (g/mol)	180

Reação glicose + nitrito

Relação C-glicose/N-nitrogênio	0,6429 gC/gN
--------------------------------	--------------

Reação etanol + nitrato

Relação C-glicose/N-nitrogênio	1,0714 gC/gN
--------------------------------	--------------

Ex:

Vreator (L)	1,5
N-NO ₂ (mg/L)	430
N-NO ₃ (mg/L)	520

Nitrito

1L	0,43
1,5	xgN
xgN	0,645

Nitrato

1L	0,52
1,5	xgN
xgN	0,78

Massa de carbono necessária para reduzir o nitrogênio

Nitrito

0,6429	1gN
xgC	0,645
xgC	0,414643

Nitrato

1,0714	1gN
xgC	0,78
xgC	0,835714

Massa de Carbono total

xgC	1,25
-----	------

APÊNDICE E - Resultados da Etapa 2 - Ensaio de atividade desnitrificante

Hora/Ensaio 1	N-NO _x (mg L ⁻¹)			N-NO _{x0} -N-NO _x (mg L ⁻¹)			-log[N-NO _x /N-NO _{x0}]		
	Ác. acético	Etanol	Glicose	Ác. acético	Etanol	Glicose	Ác. acético	Etanol	Glicose
0	708	710	706	0	0	0	0	0	0
1	690	690	688	18	20	18	0,01	0,01	0,01
2	647	635	675	61	75	31	0,04	0,05	0,02
3	605	590	665	103	120	41	0,07	0,08	0,03
4	583	529	648	125	181	58	0,08	0,13	0,04
5	576	474	635	132	236	71	0,09	0,18	0,05
6	567	386	627	141	324	79	0,10	0,26	0,05
7	562	326	625	146	384	81	0,10	0,34	0,05
8	549	264	595	159	446	111	0,11	0,43	0,07
9	534	181	578	174	529	128	0,12	0,59	0,09
10	530	122	570	178	588	136	0,13	0,76	0,09
11	527	69	563	181	641	143	0,13	1,01	0,10
12	513	26	513	195	684	193	0,14	1,44	0,14
Hora/Ensaio 2	Ác. acético	Etanol	Glicose	Ác. acético	Etanol	Glicose	Ác. acético	Etanol	Glicose
0	690	695	692	0	0	0	0	0	0
1	682	596	657	8	99	35	0,01	0,07	0,02
2	615	548	643	75	147	49	0,05	0,10	0,03
3	598	508	630	92	187	62	0,06	0,14	0,04
4	593	420	613	97	275	79	0,07	0,22	0,05
5	592	310	574	98	385	118	0,07	0,35	0,08
6	580	236	560	110	459	132	0,08	0,47	0,09
7	570	165	546	120	530	146	0,08	0,62	0,10
8	563	92	542	127	603	150	0,09	0,88	0,11
9	555	43	515	135	652	177	0,09	1,21	0,13
10	508	16	509	182	679	183	0,13	1,64	0,13
11	503	13	500	187	682	192	0,14	1,73	0,14
12	501	7	488	189	688	204	0,14	2,00	0,15

APÊNDICE F - Resultado da etapa 3 - Fase 1.

Ciclo	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)		N-NO ₂ - (mg L ⁻¹)			N-NO ₃ (mg L ⁻¹)			NTK (mg L ⁻¹)		NT (mg L ⁻¹)			AT (mg CaCO ₃ L ⁻¹)		
	Afluente	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fan	Remoção (%)	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan
26	233	6	ND	149	ND	ND	5	ND	225	93	225	93	59	2048	1074	2623
27	105	12	ND	89	ND	ND	4	ND	248	106	248	106	57	3147	2198	2523
28	165	8	ND	132	ND	ND	6	ND	286	89	286	108	62	2658	2090	2475
29	181	1	ND	131	ND	ND	2	ND	300	94	300	73	76	2873	1998	2498
30	188	3	ND	164	ND	ND	6	ND	310	90	310	81	74	3032	2045	2589
31	193	0	ND	196	ND	ND	2	ND	300	75	300	75	75	3397	2023	2248
32	203	5	ND	180	2	ND	2	ND	315	78	315	80	75	3322	1998	2598
33	193	8	ND	204	ND	ND	2	ND	315	88	315	88	72	3572	2198	2848
34	241	8	ND	168	ND	ND	1	ND	315	94	315	94	70	3897	2498	2998

ND – Não Detectado.

APÊNDICE G - Resultado da etapa 3 - Fase 2.

Ciclo	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)		N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)			N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)			NTK (mg L ⁻¹)		NT (mg L ⁻¹)			AT (mg CaCO ₃ L ⁻¹)		
	Afluente	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fan	Afluente	Efluente Fan	Remoção (%)	Afluente	Efluente Fae	Efluente Fan
41	303	103	ND	70	-	ND	ND	-	473	300	473	300	37	4696	2373	3430
42	400	164	50	110	ND	ND	ND	ND	458	300	508	300	41	7296	3772	4022
43	549	48	ND	211	ND	ND	ND	ND	563	160	563	160	72	4996	2973	3697
44	417	1	ND	223	ND	ND	3	ND	480	118	480	118	75	4921	3003	3247
45	475	2	ND	210	ND	ND	8	ND	500	100	500	100	80	4880	3040	3650
46	482	1	ND	406	ND	ND	10	ND	540	111	540	111	79	4771	2223	3497
47	420	1	ND	367	2	ND	7	ND	548	111	548	113	79	5046	2048	3422
48	443	1	ND	477	ND	ND	9	ND	518	99	518	99	81	5046	2048	3272
49	425	2	ND	396	ND	ND	5	ND	533	110	533	110	79	5021	2073	3372
50	355	11	ND	273	ND	ND	4	ND	458	139	458	139	70	4671	2873	3622
51	518	0	ND	406	ND	ND	6	ND	495	98	495	98	80	5171	2073	3572

APÊNDICE H - Resultados do Perfil I.

Tempo (hora)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NH ₃ livre (mg L ⁻¹)	HNO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)
0	306	59	0	0	0	8,53	0,30	24,8
2	397	102	0	0	0	8,67	1,32	25,2
4	363	102	0	0	0	8,71	2,7	25,5
6	342	105	0	0	0	8,75	0,51	25,8
8	301	93	0	0	0	8,75	0,77	26
10	293	96	0	0	0	8,78	0,3	26,1
12	267	80	0	0	1	8,72	0,65	26,3
14	243	63	0	0	1	8,64	1,45	26,3
16	209	48	0	0	1	8,58	3,19	26,2
18	195	41	0	0	2	8,54	0,51	26
20	182	34	0	0	2	8,49	1,62	25,7
22	172	30	1,62E-03	63	2	8,45	1,92	25,6
24	132	21	2,85E-03	101	3	8,41	1,4	25,6
26	86	13	3,89E-03	123	3	8,36	1,1	25,7
28	38	5	4,89E-03	138	3	8,31	2,9	25,8
30	7	1	6,81E-03	168	3	8,25	2,85	25,9
32	0	0	4,10E-03	184	3	8,51	3,82	25,9
34	0	-	-	0	2	9,29	-	26,8
36	1	-	-	0	2	9,23	-	26,6
38	2	-	-	0	0	9,19	-	26,3
40	4	-	-	0	0	9,15	-	25,8

APÊNDICE I - Resultados do Perfil II.

Tempo (hora)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NH ₃ livre (mg L ⁻¹)	HNO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)
0	298	83	0	0	0	8,73	1,24	24,7
2	416	137	0	0	0	8,82	0,15	24,8
4	379	133	0	0	0	8,85	0,22	25,1
6	328	114	0	0	0	8,84	0,15	25,3
8	315	110	0	0	0	8,84	0,80	25,4
10	293	96	0	0	0	8,80	0,29	25,5
12	263	73	0	0	0	8,70	0,15	25,6
14	205	50	3,48E-05	2	0	8,62	0,22	25,7
16	180	7	5,91E-04	15	0	8,58	0,32	25,6
18	123	25	6,79E-04	31	0	8,52	0,37	25,7
20	84	15	1,52E-03	62	1	8,47	0,37	25,6
22	68	12	1,95E-03	74	1	8,44	0,29	25,6
24	27	4	1,97E-03	90	0	8,38	0,29	25,6
26	3	0	4,27E-03	134	0	8,36	1,33	25,4
28	1	0	5,01E-04	29	0	8,63	4,32	25,1
30	-	-	-	0	0	9,16	-	25,5
32	-	-	-	0	0	9,21	-	25,3
34	-	-	-	0	0	9,18	-	25,0
36	-	-	-	0	0	9,14	-	24,9
38	-	-	-	0	0	9,16	-	24,8
40	-	-	-	0	0	9,18	-	25,1

APÊNDICE J - Resultados do Perfil III.

Tempo (hora)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NH ₃ livre (mg L ⁻¹)	HNO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)
0	320	115	0	0	0	8,77	1,52	28,2
2	251	145	0	0	0	9,09	0,69	28,7
4	270	177	0	0	0	9,19	0,14	29,1
6	529	369	0	0	0	9,24	1,16	29,4
8	503	356	0	0	0	9,25	3,68	29,6
10	477	320	1,24E-05	3	0	9,20	3,15	29,5
12	526	343	3,49E-05	8	0	9,18	4,21	29,3
14	443	287	7,02E-05	16	0	9,18	2,99	29
16	450	282	1,02E-04	22	0	9,16	3,98	28,7
18	465	288	1,22E-04	26	2	9,16	3,85	28,4
20	401	248	1,83E-04	39	3	9,16	4,69	28,3
22	349	214	2,01E-04	42	3	9,15	4,63	28,4
24	329	200	2,83E-04	57	4	9,13	4,05	28,8
26	285	174	3,17E-04	63	4	9,12	5,88	29,2
28	284	172	3,23E-04	63	4	9,11	4,35	29,4
30	275	167	3,60E-04	72	4	9,11	4,37	29,4
32	269	163	3,94E-04	77	4	9,11	4,6	29,4
34	269	159	7,64E-04	142	6	9,09	4,73	29,3
36	233	130	1,93E-03	152	6	9,07	4,78	28,5
38	174	95	2,05E-03	154	6	9,05	4,75	28,4
40	162	91	2,01E-03	158	6	9,07	5,27	28,6
42	148	84	8,96E-04	160	7	9,08	5,67	28,6
44	66	37	1,04E-03	181	7	9,07	5,85	28,4
46	63	34	1,08E-03	183	8	9,06	5,78	28,3
48	56	30	1,29E-03	214	8	9,05	5,91	28,3
50	38	20	1,35E-03	220	9	9,04	5,97	28,4
52	23	12	1,63E-03	245	10	9,01	5,24	28,1