

3.07.02 - Engenharia Sanitária / Tratamentos de Águas de Abastecimento e Residuárias

ENRIQUECIMENTO DE BIOMASSA ANAMMOX USANDO DIFERENTES DILUIÇÕES DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO FONTE DE AMÔNIO, ALCALINIDADE E MICRONUTRIENTES

Camilla Geraldi Menegon^{1*}, Matheus Ribeiro Augusto², Theo Syrto Octavio de Souza³

1. Estudante de IC da Escola Politécnica da USP

2. Doutorado da Escola Politécnica da USP

3. EP-USP - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental / Orientador

Resumo:

Nesta pesquisa, três diluições de lixiviados maduros de aterro sanitário (mais de 10 anos) foram testadas para determinar a melhor delas para enriquecer biomassa anammox. Com cerca de 500 dias de experimento, apenas uma duplicata de reatores mostrou resultados favoráveis ao objetivo da pesquisa. Nestes reatores, foi observado consumo de nitrogênio amoniacal e nitrito, produção de nitrato e biogás e pequenos grânulos típicos dos microrganismos anammox. Os resultados destes mesmos reatores foram comparados com valores teóricos conhecidos a fim de verificar a estequiometria da reação. A relação esperada para consumo de nitrogênio amoniacal e nitrito e produção de nitrato era de 1:1,32:0,26 e o valor obtido experimentalmente foi de 1:1,15:0,20, considerado satisfatoriamente próximo da realidade. O estudo demonstrou que é possível enriquecer biomassa anammox a partir de lixiviado de aterro sanitário, desde que diluído, o que corrobora a aplicabilidade do processo para esta água residuária.

Palavras-chave: Anammox; Lixiviados de aterros sanitários; Remoção de nitrogênio.

Apoio financeiro: CNPq (IC Camilla) e CAPES (Doutorado Matheus).

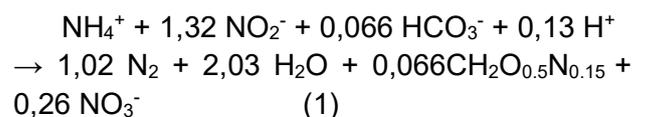
Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: USP

Introdução:

Em 2010 foi instituída no Brasil a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, que tem entre seus objetivos a extinção dos lixões e sua subsequente substituição pelos aterros sanitários. Estes, ao contrário dos lixões, contam com controle técnico e operacional com objetivo de proteger a saúde pública e o meio ambiente. Mesmo assim, eles geram efluentes líquidos, que podem causar sérios danos ambientais caso sejam incorretamente destinados.

Os lixiviados de aterros sanitários são efluentes de alta carga poluidora em função da presença de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, compostos recalcitrantes, sais inorgânicos e metais pesados (CANTANHEDE et al., 2009). Os lixiviados maduros (mais de 10 anos) possuem baixa relação DBO/DQO, significando que a maioria dos compostos biodegradáveis já foi degradada. Os processos biológicos heterotróficos de remoção de nitrogênio são desvantajosos a esse tipo de efluente, pois precisam de adição de substrato orgânico biodegradável, o que insere o processo anammox nesse contexto.

O processo anammox (*anaerobic ammonium oxidation*) converte, em meio anóxico, amônia e nitrito a gás nitrogênio sem a adição de matéria orgânica. A reação de interesse pode ser descrita da seguinte forma, de acordo com Van Hulle et al. (2010):



Além disso, como cerca de 50% do efluente é nitrificado a nitrito, a economia do fornecimento de oxigênio ao sistema chega a 63% em comparação a processos convencionais de remoção de nitrogênio

(WANG et al., 2010). As taxas de crescimento dos microrganismos, entretanto, são lentas, o que torna difícil obter uma cultura enriquecida dessa biomassa específica.

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o enriquecimento de biomassa anammox, usando diferentes diluições de lixiviado de aterro sanitário como fonte de amônio, alcalinidade e micronutrientes. A hipótese estabelecida é a de que lixiviados aplicados em diluição adequada podem gerar ambiente propício para o desenvolvimento da comunidade microbiana de interesse. Os objetivos específicos foram: determinar a condição mais vantajosa ao enriquecimento da biomassa anammox testando três diferentes diluições de lixiviado, determinar parâmetros cinéticos de consumo de amônio e nitrito para avaliação da atividade anammox específica em cada caso e verificar a estequiometria de consumo amônio/nitrito e de produção de nitrato em cada caso.

Metodologia:

Reatores

Os reatores utilizados nessa pesquisa foram frascos Duran, com volume reacional de 500 mL, lacrados com conjunto de tampa com furo e septo de silicone. Os frascos foram protegidos da luz e agitados a 150 rpm.

Inóculo

O inóculo inicial foi lodo anaeróbio do fundo de uma lagoa de lixiviado do aterro sanitário de São Carlos, com a hipótese da possibilidade de existir microrganismos anammox neste lodo. Cada reator foi inoculado com 100 mL do lodo.

Alimentação

Os reatores foram alimentados com lixiviado maduro de aterro sanitário coletado de aterro da região. A cada nova alimentação, o lixiviado foi diluído com água destilada em proporção adequada de acordo com a condição experimental. Nitrito de sódio (NaNO_2) foi adicionado como substrato complementar para os microrganismos anammox, em estequiometria equimolar em relação ao amônio esperado em cada frasco.

Procedimento experimental

O aparato experimental foi montado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Os

reatores foram alimentados com 100 mL de lodo de inóculo e 400 mL de lixiviado diluído, de acordo com as condições estabelecidas na Tabela 1. Cada diluição possui reatores em duplicatas, totalizando 6 reatores.

Tabela 1 - Condições experimentais propostas

Reator	Diluição lixiviado (v/v)	N-NH ₄ ⁺ esperado (mg N/L)*	NaNO ₂ adicionado (g/L)*
A	10%	200	0,9857
B	25%	500	2,4643
C	50%	1000	4,9286

* Variável de acordo com as características do lixiviado coletado.

A coleta de material para análise ocorria semanalmente com uso de seringa e agulha, evitando trocas gasosas entre ar ambiente e o interior do frasco durante a retirada de amostra. De cada frasco, eram retiradas amostras de 6 mL. Os reatores foram agitados constantemente em mesa agitadora Nova Ética, modelo 109/1 (Figura 1).

Figura 1 - Mesa agitadora com reatores protegidos da luz



Esgotados os substratos fornecidos, era realizada a troca do meio com adição de nova alimentação. Para tal, o conteúdo dos frascos era centrifugado a 3600 rpm por 15 minutos, separando a biomassa do efluente a ser descartado. Os reatores eram realimentados com suas respectivas diluições de lixiviado e a biomassa centrifugada ressuspendida.

Ensaio Cinético

Para a realização do ensaio cinético, os reatores foram realimentados normalmente, ou seja, com as concentrações pré-estabelecidas

de lixiviado e nitrato de sódio para reatores A. Eles continuaram protegidos da luz e, a fim de manter agitação constante de seu conteúdo, os reatores foram mantidos sobre agitadores magnéticos. Foram retiradas duas amostras de 25 mL do conteúdo de cada um para medição da concentração de SSV presente.

Análises físico-químicas

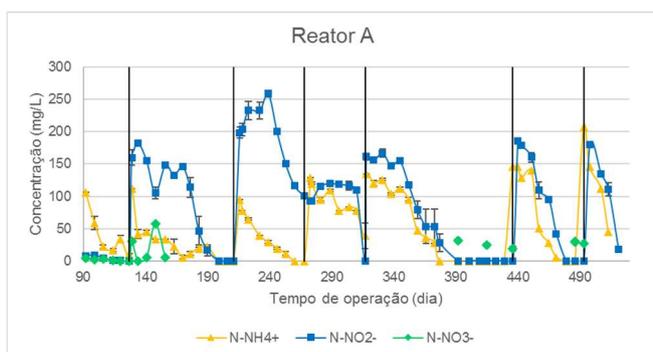
Foram realizadas análises de NH_4^+ por destilação e titulação, NO_2^- por cromatografia de íons por um cromatógrafo Dionex, modelo ICS-1600 ou colorimetricamente pelo método da sulfanilamida com auxílio do doutorando Matheus, dependendo da fase experimental, NO_3^- por cromatografia e sólidos suspensos voláteis (SSV) por gravimetria. Todas as análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Resultados e Discussão:

O experimento foi operado desde dezembro de 2014, quando foram inoculados os reatores. A partir do 92º dia de operação, começaram a ser realizadas análises semanais de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, a fim de investigar o comportamento destes compostos nos reatores.

Apenas os reatores da duplicata A apresentaram resultados que indicassem o sucesso da proposta da pesquisa. A Figura 2 mostra os resultados analíticos obtidos para estes reatores no período de operação do experimento, sendo que as linhas divisórias pretas indicam as datas de realimentação.

Figura 2 - Concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato presentes nos reatores A ao longo da operação do experimento. O desvio padrão das duplicatas é representado pelas barras verticais.



Principalmente após as três últimas realimentações, o comportamento esperado

para o processo anammox foi observado pelos resultados das análises. Ao mesmo passo que ocorria a depleção de nitrogênio amoniacal e nitrito no meio, ocorria pequena geração de nitrato no meio reacional. Nesses períodos, também se formava pressão positiva no interior dos reatores, um indicativo de geração de biogás por atividade microbiológica.

Outro importante indício do processo de interesse observado durante a realimentação que precedeu o ensaio cinético foi a presença de pequenos grânulos de tom alaranjado no conteúdo dos reatores (Figura 3). Van Hulle et al. (2010) descrevem a cor da biomassa anammox como marrom-avermelhada.

Figura 3 - Tubo Falcon com parte do conteúdo do reator A



No caso dos reatores B e C, os resultados analíticos não demonstraram comportamento que pudesse ser relacionado à atividade anammox (Figura 4 e Figura 5). As linhas divisórias pretas indicam as realimentações ocorridas para estes reatores.

Figura 4 - Concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato presentes nos reatores B ao longo da operação do experimento. O desvio padrão das duplicatas é representado pelas barras verticais

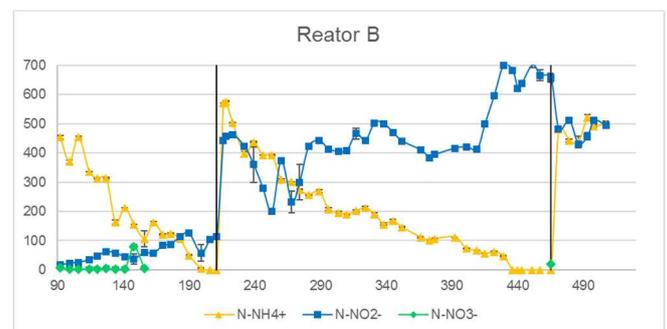
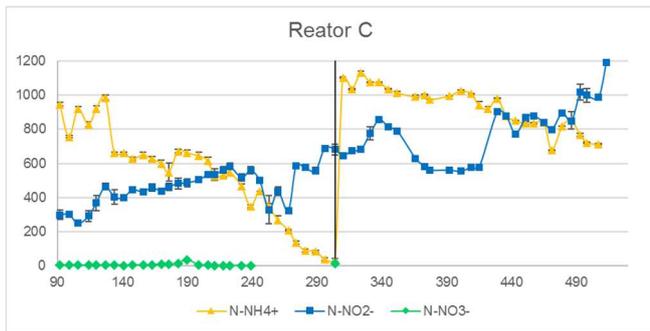


Figura 5 - Concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato presentes nos reatores C ao longo da operação do experimento. O desvio padrão das duplicatas é representado pelas barras verticais



Em ambos os casos, é nítido que houve consumo de nitrogênio amoniacal e geração de nitrito, descaracterizando o processo estudado.

A realização do ensaio cinético não permitiu que fossem obtidos parâmetros cinéticos fieis à realidade do processo. Isso foi demonstrado pelos baixos valores de R^2 encontrados nas regressões realizadas para adequar os resultados a reações de ordem zero e primeira ordem. Isso ocorreu porque os consumos de nitrogênio amoniacal e nitrito foram muito baixos, provavelmente pelo tempo de ensaio (32,5 h) ter sido muito curto para um processo cujos microrganismos atuantes são de lenta ativação.

Por fim, os resultados analíticos dos fins dos reatores A tiveram sua estequiometria comparada aos valores conhecidos na teoria para o processo anammox.

Para tal, foram considerados os números de mol da reação do processo de interesse (Eq. 1) (1 para nitrogênio amoniacal, 1,32 para nitrito e 0,26 para nitrato) e as quantidades consumidas dos dois primeiros compostos e a gerada do último a partir das três últimas realimentações da duplicata de reatores.

A Tabela 2 mostra a comparação entre valores teóricos e experimentais.

Tabela 2 - Verificação da estequiometria da reação

Valores teóricos			Valores experimentais		
NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
1	1,32	0,26	1	1,15	0,20

Observa-se que os desvios entre os valores conhecidos e os valores obtidos no experimento são muito pequenos, sendo de 13% para o nitrito e 23% para o nitrato, indicando, junto aos outros indícios denotados, o sucesso do enriquecimento da biomassa anammox nos reatores da duplicata A.

Conclusões:

Observados diversos indícios de sucesso do enriquecimento da biomassa anammox em reatores com lixiviados maduros diluídos a 10%, pode ser concluído que é possível cultivar a mesma neste efluente, o que confirma a aplicabilidade do processo aos lixiviados de aterro sanitário.

Referências bibliográficas

APHA. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th ed. Washington, DC: American Public Health Association.

CANTANHEDE, A.; JUCÁ, J. F. T.; FIGUEIREDO, T. C.; SILVA, F. M. S.; MOTTA SOBRINHO, M.; SÁ, L. F.; BACELAR, H. A. M.; BRITO, J. C. X.; MONTEIRO, J. H. R. P.; SENA, R.; ALVES, L. V. (2009). Tratamento de Lixiviados por Evaporação. *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. Rio de Janeiro, RJ: ABES, p. 332-359.

VAN HULLE, S.W.H.; VANDEWEYER, H.J.P.; MEESCHAERT, B.D.; VANROLLEGHEM, P.A.; DEJANS, P.; DUMOULIN, A. (2010). Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chemical Engineering Journal*, **162**, p. 1-20.

WANG, C.C.; LEE, P.H.; KUMAR, M.; HUANG, Y.T.; SUNG, S.; LIN, J.G. (2010). Simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification (SNAD) in a full-scale landfill-leachate treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, p. 622-628.