



I-121 - CINÉTICA QUÍMICA E FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

Eduardo S. Ferreira⁽¹⁾

Engenheiro Químico e Pós Graduado em Controle Ambiental pela Fundação Universidade do Rio Grande - FURG. Especializado em remoção de nitrogênio de efluentes líquidos, separação água-óleo, clarificação, oxidação química, neutralização, tratamento biológico e tratamento de água. Coordenou a implantação de todo tratamento de efluentes líquidos da Refinara Ipiranga, onde atua como chefe de projetos.



Endereço⁽¹⁾: Rua Heitor Amaro Barcellos, 551 - Rio Grande - RS - CEP: 96202-900 - Brasil - Tel: (53) 233-8131 - e-mail: esf@ipiranga.com.br

RESUMO

A demanda crescente dos usos das águas naturais tem gerado necessidades crescentes de processos efetivos no tratamentos de efluentes líquidos, e estratégias de gerenciamento dos recursos naturais. As tecnologias disponíveis para o controle do nitrogênio em efluentes industriais e domésticos têm se tornado uma poderosa ferramenta tanto para a correta disposição de efluentes, como para o gerenciamento das águas.

O controle do nitrogênio, em efluentes líquidos, através da aplicação de processos biológicos, começou nos Estados Unidos ao final da década de 60, tendo sido identificado como de grande importância, demonstrado pelos efeitos adversos que as formas de nitrogênio apresentam sobre os sistemas aquáticos.

Os processos biológicos de remoção de nitrogênio - nitrificação e denitrificação, apresentam-se com muita eficácia e simplicidade quando comparados a métodos físico-químicos como a cloração, troca iônica e deslocamento com ar (stripping), que embora possam e devam ser utilizados em certas situações, não são, algumas vezes, ambientalmente compatíveis como os processos biológicos. Por esta razão, os processos biológicos de remoção de nitrogênio além de estarem substituindo os processos físico-químicos, estão encontrando aplicações crescentes, mesmo nas condições mais adversas, com melhores custos operacionais.

A cinética da nitrificação e da denitrificação pode ser considerada como o estudo dos fatores que influenciam as taxas destas reações químicas, e como sendo a modelagem destas taxas. O crescimento das Nitrossomonas é limitado pela concentração de amônia, e o crescimento das Nitrobacter é limitado pela acumulação de nitrito. A taxa de oxidação da amônia é controlada pelo crescimento das Nitrossomonas, denominado coeficiente de produção das Nitrossomonas.

A cinética da denitrificação pode ser descrita através de equações, de maneira similar à outras reações químicas por via microbiana, como a própria nitrificação ou como a remoção de matéria orgânica. A taxa de remoção de nitrato pode ser correlacionada com a fração do substrato (expresso como DQO) e do nitrato que são usadas para síntese da biomassa e, como a fração do nitrato que é utilizada na respiração anóxica e na respiração endógena.

As taxas das reações de remoção do nitrogênio são fortemente afetadas pela cinética dos reatores biológicos. Reatores tipo Plug-Flow e reatores em série, produzirão maiores taxas de denitrificação quando a ordem da reação for maior que zero.

As taxas das reações de nitrificação são lineares com relação à concentração de nitrogênio amoniacal, o que é resultado da ordem zero destas reações.

Para a escolha e dimensionamento de reatores biológicos, são necessárias as considerações cinéticas, a fim de se chegar ao sistema de lodo ativado - sistema de crescimento em suspensão, ou a fim de se chegar ao sistema de filtro biológico - sistema de crescimento em leito fixo, tendo-se em conta a vazão de projeto, concentrações das formas de nitrogênio e matéria orgânica, seleção dos coeficientes cinéticos adequados aos respectivos efluentes - taxa de produção do lodo, taxas de crescimento das nitrificadoras, temperaturas dos reatores, idade do lodo ou tempo de retenção do lodo e coeficientes de respiração.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrificação, Denitrificação, Efluentes Líquidos, Reatores Biológicos, Cinética Química, Nitrogênio total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrito, Nitrato.



INTRODUÇÃO

Fazendo parte dos processos biológicos de tratamento de efluentes, as etapas de remoção das formas de nitrogênio estão encontrando aplicações crescentes à medida que as diversas atividades humanas se intensificam. Neste sentido os processos biológicos mostram-se de maneira simples, eficazes, fáceis de serem projetados e operados.

No presente trabalho serão estudados os conceitos básicos da nitrificação e denitrificação, a cinética química destas reações biológicas, compreendendo os diversos fatores que influenciam as taxas destas reações, a importância do tipo de tratamento biológico com relação à remoção de nitrogênio. Também serão demonstrados os principais tipos de reatores biológicos e sua cinética específica, com a finalidade de se estabelecer uma comparação entre os diversos tipos e entre as suas particularidades, inclusive para adaptação de sistema complementar de remoção de nitrogênio em tratamentos biológicos comuns.

A cinética dos diversos reatores biológicos pode ser abordada partindo-se de modelos consagrados, e desenvolvida conforme cada tipo de reator, dependendo das condições existentes tanto dos efluentes brutos como das metas estabelecidas para lançamento de efluentes líquidos.

A adaptação de tratamentos biológicos, com vistas à remoção das formas de nitrogênio - orgânica, amoniacal, nitritos e nitratos, é uma tarefa simples e viável, tendo-se como ponto de partida o desempenho atual do sistema - eficácia e dados de entrada e saída, podendo ser adicionadas etapas específicas dentro do sistema biológico existente ou após o mesmo para uma complementação específica da remoção de algumas das formas de nitrogênio presente.

A nitrificação e denitrificação biológicas, sendo respectivamente a oxidação do nitrogênio amoniacal e a redução dos nitratos e nitritos, é levada a cabo por bactérias - seres que apresentam metabolismo específico e próprio, o que deve ser levado em conta para se estabelecer os limites de trabalho de cada sistema de tratamento quanto a sua capacidade, suas tolerâncias de toxidez e carga, dentro de determinados parâmetros de dimensionamento e projeto, com a finalidade de se produzirem efluentes com boa qualidade ambiental e atendendo a legislação vigente. Desta forma será estabelecida uma compreensão a respeito dos processos e sistemas de remoção de nitrogênio, seus limites e limitações, seus benefícios, sua aplicabilidade e versatilidade diante das diversas possibilidades existentes no tratamento de efluentes líquidos de indústrias e de cidades.

CONCEITUAÇÃO E FUNDAMENTOS DA NITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

A nitrificação é um processo biológico, portanto presume a ação de seres vivos, levada a cabo por bactérias especiais, mas que ocorrem naturalmente em sistemas onde existam condições aeróbias e a presença de nitrogênio amoniacal.

Embora pareça bastante simples este processo precisa ocorrer sob condições controladas, caso contrário os próprios produtos do metabolismo destas bactérias causarão aumento de toxidez no meio o que é muito nocivo para as mesmas.

Para entendermos melhor o que ocorre vamos ver como se processam estas reações químicas de oxidação por via biológica:



Este processo biológico consiste na oxidação de amônia para nitratos, com formação intermediária de nitritos. Dois organismos autotróficos são responsáveis pela transformação do nitrogênio: as NITROSSOMONAS e as NITROBACTER.



As Nitrossomonas oxidam o nitrogênio amoniacal para N-NO₂ (nitrito), conforme equação 2.



As Nitrobacter oxidam o nitrito - NO₂ para nitrato - NO₃, conforme a equação 3.



A quantidade de oxigênio requerida é alta (4,6 mg O₂ / mg N amoniacal), maior que a quantidade necessária para oxidação da DBO. Normalmente é um processo favorecido por idade do lodo alta, como mostra a Figura 1. Requer 7,14 mg de Alcalinidade por mg de N-NH₄ oxidado, caso contrário o pH do meio pode descer a níveis tóxicos e inibir a nitrificação.

Nitrito (NO₂) é acumulado durante as reações de conversão do nitrogênio amoniacal quando a taxa de formação dos nitratos é superada pela taxa de geração dos nitritos. Essa condição ocorre quando as bactérias nitrificadoras estão em aclimação ou durante sua inoculação.

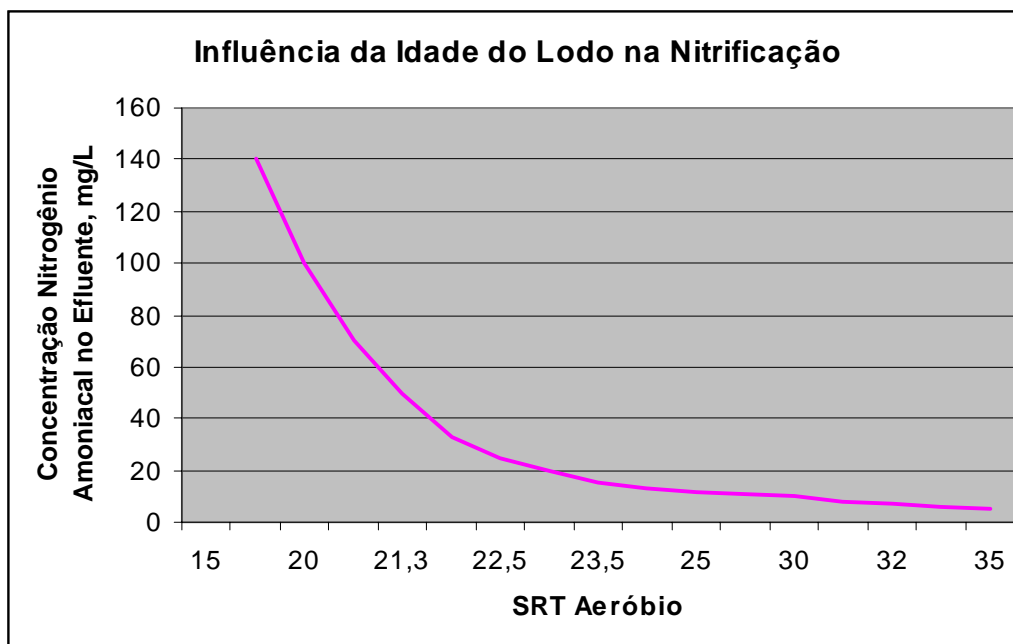


Figura 1: Relação entre taxa de Nitrificação e Idade do lodo (SRT)

A concentração de O.D. tem influência direta e portanto linear sobre a velocidade e a taxa de nitrificação. Taxas e velocidades ótimas podem ser obtidas com níveis de O.D. da ordem de 4,0 mg O₂/L, desde que exista uma população ótima de bactérias nitrificadoras.

A eficiência da nitrificação oscila entre 85 e 99% em condições normais, ocorrendo eficiências menores fora das faixas adequadas de pH, O.D. e idade do lodo, sendo o controle de pH um dos fatores mais decisivos na eficácia do processo devido à possíveis flutuações do teor de nitrogênio introduzidas pelos efluentes, gerando variações de pH a ponto de causarem inibição, enquanto que os demais fatores apresentam respostas mais lentas e mais controláveis. O ácido nitroso não dissociado ocorre em pH abaixo de 7,0, inibindo as Nitrobacter, enquanto que acima de 8,5 a amônia livre (acima de 10 mg/L) causará inibição das Nitrossomonas.

A nível bioquímico o processo de nitrificação envolve muito mais do que a oxidação seqüencial da amônia para nitrito, pelas Nitrossomonas, e nitrito para nitrato, pelas Nitrobacter. Varias reações intermediárias e enzimas estão envolvidas no processo. Além disso deve ser considerada a resposta dos organismos nitrificadores às condições do ambiente em que se encontram. Esta informação tem importância no projeto de processo dos sistemas de nitrificação que assegure que as nitrificadoras sejam capazes de ter atividades metabólicas eficientes.

A reação estequiométrica para oxidação de amônia a nitrito, pela Nitrossomonas é:



A liberação de energia livre desta reação, nas condições interiores da célula, tem sido estimadas estar entre 58 e 84 Kcal/mol de amônia. A reação de oxidação do nitrito a nitrato é:





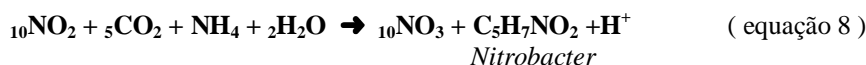
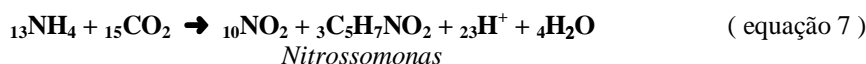
Esta reação libera, conforme estimativas de pesquisadores, de 15,4 a 20,9 Kcal/mol de nitrito, nas condições tipicamente encontradas no interior das células microbianas.

Assim as Nitrossomonas obtêm mais energia por mol de nitrogênio oxidado do que as Nitrobacter. Se assumirmos que a produção de novas células é proporcional à energia liberada, concluiremos que existirá uma quantidade maior de Nitrossomonas formadas do que de Nitrobacter, por mol de nitrogênio oxidado.

A reação global de oxidação da amônia, obtida pela soma das duas equações anteriores, é:



As equações que representam a síntese das Nitrossomonas e Nitrobacter, assumindo que sua fórmula empírica é $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, são as seguintes:



As células bacterianas crescem combinando as reações que produzem energia como aquelas que envolvem síntese celular. A eficiência dos microorganismos em converter a energia liberada em biomassa mostra como estas equações são combinadas. A eficiência pode ser medida em termos de produção celular (yield - Y), expressa como massa celular produzida por massa de substrato utilizada, ou seja massa de SSV produzida por massa de amônia ou nitrito oxidada.

Os valores de produção celular - Y calculados das relações teóricas de liberação de energia são 0,29 g SSV/g N-NH₄ e 0,084 g SSV/g NO₂. Os valores de produção celular em experimentos são menores: 0,04 a 0,13 g SSV/g N-NH₄ e 0,02 a 0,07 g SSV/g N-NO₂. Assim sendo, os valores práticos são mais baixos por que uma fração da energia livre liberada pela oxidação é desviada para a manutenção de funções microbianas. A produção total de nitrificadoras, quando se considerar nitrificação como processo de única etapa na oxidação de amônia para nitrato, é de 0,06 a 0,20 g SSV/g N-NH₄ oxidada.

Os valores práticos de produção celular variam conforme variarem as condições ambientais e com mudanças na taxa de crescimento das células microbianas, e são o crescimento líquido das células microbianas, levando em conta o processo de decaimento endógeno. O efeito do decaimento endógeno, no entanto, é considerado como não significante, gerando a incerteza na estimativas da produção efetiva de Nitrossomonas.

As equações para síntese das nitrificadoras, com produção de 0,08 g SSV/gN-NH₄ e 0,07 g SSV/g N-NO₂, são as seguintes, respectivamente:



A combinação destas equações dá a reação global que representa a nitrificação:



As conseqüências desta equação nos projetos de sistemas de nitrificação são importantes, por serem significativas. Os coeficientes estequiométricos implicam que a cada mol de amônia removida, o processo requer significativas quantidades de oxigênio, produz pouca quantidade de biomassa, e resulta numa substancial destruição da alcalinidade, através da produção de íons hidrogênio. Como exemplo, de acordo com a equação acima, a síntese e oxidação de 50 mg/L de N-NH₄ (equivalente a 64,25 mg/L NH₄) resulta em:

- Consumo de 216,0 mg/L de oxigênio
- Produção de 6,50 mg/L de organismos nitrificadores
- Destruição de 353,5 mg alcalinidade (como CaCO₃)



Os valores utilizados e geralmente aceitos na prática para projetos de sistemas de nitrificação são os seguintes, apresentados na tabela 1:

Tabela 1: Coeficientes e parâmetros de projeto.

Parâmetro	Equação	Coefficiente
Utilização de Oxigênio	$\text{g O}_2 \text{ requerido} / \text{g N-NH}_4$	4,6
Produção de Biomassa	$\text{g SSV nitrificadoras produzidas} / \text{g N-NH}_4$	0,1
Alcalinidade destruída	$\text{g alcalinidade (CaCO}_3) / \text{g N-NH}_4$	7,1

O coeficiente de utilização de oxigênio de 4,6 é bastante conservativo, uma vez que ele considera apenas a energia da reação, sem considerar a parcela de nitrogênio que é utilizada para síntese celular.

Ressaltamos a que, na maioria dos sistemas de nitrificação, em tratamento de efluentes, outros compostos biodegradáveis terão influência no coeficiente global de utilização do oxigênio, produção de biomassa e destruição da alcalinidade.

As reações de nitrificação tomam lugar em ambientes aquosos. Assim a produção de ácidos livres (H^+) e o consumo do dióxido de carbono (CO_2) deslocarão o equilíbrio do sistema do ácido carbônico aquoso, podendo afetar o pH do reator de nitrificação, que por sua vez, afeta a taxa de crescimento das nitrificadoras.

Cinética da Nitrificação

Nas reações de nitrificação, acima demonstradas, a cinética pode ser considerada como o estudo dos fatores que afetam as taxas destas reações, e suas justificativas. A remoção de amônia ocorre através de síntese microbiana e oxidação a nitrito e nitrato. As expressões cinéticas serão apresentadas para descrever melhor as taxas de crescimento das nitrificadoras e de oxidação da amônia, e o impacto que o número de fatores ambientais têm na performance destas taxas serão também considerados. Outros fatores podem ser citados, como a relação entre o carbono orgânico alimentado e o nitrogênio, limitações difusionais e a influência de zonas redutoras, sendo estas últimas relativas ao aporte de oxigênio.

O crescimento das Nitrossomonas é limitado pela concentração de amônia, enquanto que o crescimento das Nitrobacter é limitado pela concentração de nitrito. A equação cinética proposta por Monod é usada para descrever a cinética do crescimento biológico tanto de uma como de outra espécie:

$$\mu \equiv \mu' \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{equação 12})$$

onde:

μ = taxa de crescimento específica de microorganismos, d^{-1}

μ' = taxa máxima de crescimento específica de microorganismos, d^{-1}

K_s = coeficiente de meia-saturação ou meia-velocidade, mg/L

S = concentração de substrato limitante ao crescimento, mg/L

O coeficiente K_s é equivalente à concentração de substrato limitante do crescimento na metade da taxa máxima específica de crescimento microbiano. O nitrito, em sistemas operando em equilíbrio, não é acumulado devido a taxa máxima de crescimento das Nitrobacter ser consideravelmente maior do que a taxa máxima de crescimento das Nitrossomonas e pelos valores de K_s serem menores que 1 mg/L para ambos microorganismos, em temperaturas abaixo de 20°C .

A taxa de crescimento das nitrificadoras pode ser modelada utilizando-se a conversão de amônia a nitrito como etapa limitante:

$$\mu_N \equiv \mu' \frac{N}{K_N + N} \quad (\text{equação 13})$$



μ_N = taxa de crescimento específica de Nitrossomonas, d^{-1}
 μ'_N = taxa máxima de crescimento específica de Nitrossomonas, d^{-1}
 K_N = coeficiente de meia-saturação para Nitrossomonas, $mg/L N-NH_4^+$
 N = concentração de amônia, $mg/L N-NH_4^+$

Apesar da equação de Monod ser a mais largamente aceita como uma aproximação para descrever a cinética do crescimento microbiano e ser utilizada para projetos de nitrificação, ela apresenta certas deficiências teóricas. Estas existem quando a expressão é usada para descrever processos onde existam múltiplas condições limitantes de substrato, como crescimento microbiano limitado por amônia ou por oxigênio sob transiente comparado com estado de equilíbrio, e grupos múltiplos de microorganismos associados. A equação de Monod pode ser aplicada em cinética de nitrificação desde que as resistências difusional ou de transferência de massa, a competição entre heterotróficas e nitrificadoras e as condições transientes possam algumas vezes negar que a conversão de amônia para nitrito é a etapa limitante da taxa, no processo de nitrificação.

A taxa de oxidação da amônia é controlada pelo crescimento de Nitrossomonas e é expresso como este crescimento como *coeficiente de produção de Nitrossomonas* (Y_N).

A relação entre a taxa de oxidação e a taxa de crescimento das Nitrossomonas pode ser escrita da seguinte maneira:

$$q_N = \frac{\mu_N}{Y_N} = q'_N \frac{N}{K_N + N} \quad (\text{equação 14})$$

q_N = taxa de oxidação de amônia, $g N-NH_4^+$ oxidada / $g SSV - d^{-1}$
 q'_N = taxa máxima de oxidação de amônia, $g N-NH_4^+$ oxidada / $g SSV - d^{-1}$
 Y_N = coeficiente produção microorganismos, $g Nitrossomonas/g N-NH_4^+$ removida.

O crescimento dos microorganismos pode ser expresso em função do seu tempo de geração, que para as bactérias heterotróficas - responsáveis pela oxidação carbonácea, são de 10 a 20 vezes menor que o tempo de geração das bactérias nitrificadoras devido à taxa de crescimento lenta destas, o que exige um tempo de retenção de sólidos ou idade do lodo mais alto. Tempos de retenção abaixo do mínimo, provocam a desconcentração da população de nitrificadoras carregadas juntamente com o lodo biológico, através dos descartes de rotina.

A Idade do Lodo - θ é calculada pela relação entre a massa total de biosólidos do sistema e a massa total de biosólidos descartada:

$$\theta = M_{SSV} / D \quad (\text{equação 15})$$

M_{SSV} = Volume Biomassa em aeração * MLSSV
 D = Descartes = Volume desc. * Conc. MLSSV no descarte

No equilíbrio, os sólidos que deixam o sistema devem ser iguais aos sólidos produzidos. Entretanto, a taxa de crescimento e a idade do lodo dos microorganismos no sistema apresentam a seguinte relação:

$$1/\theta = \mu_N - b_N = \mu'_N \quad (\text{equação 16})$$

μ'_N = taxa líquida específica de crescimento das nitrificadoras, d^{-1}
 b_N = coeficiente de decaimento endógeno para as nitrificadoras, d^{-1}

Quando se trata de organismos nitrificadores, b_N é considerado desprezível, e neste caso, a taxa de crescimento específico é igual à taxa líquida de crescimento específico.

Valores para a taxa máxima de crescimento para as Nitrossomonas e os coeficientes de meia-saturação correspondentes, à temperatura constante de 20° C, são os apresentados na tabela 1:

**Tabela 2: Taxa máxima de crescimento das Nitrossomonas e coeficientes de meia saturação.**

μ'_N	K_N
1,32	3,6
0,84	1,0
1,62	0,6

Quando K_N é baixo em relação ao nível de amônia, a taxa de crescimento das nitrificadoras e a taxa de oxidação de amônia são independentes da concentração de amônia, o que significa que as Nitrossomonas vão crescer com taxa máxima, em sistemas de lodos ativados com reatores de mistura completa. Quando o nível de amônia é maior do que os valores de K_N , a cinética das reações fica próxima da primeira ordem, isto é, a taxa de crescimento é dependente da concentração de substrato. Mas a independência da taxa de crescimento com relação à concentração do substrato, tem sido relatada por pesquisadores como seguindo uma cinética de ordem zero.

O número de fatores ambientais influencia significativamente a taxa de crescimento das nitrificadoras, impactando a tempo de residência requerido para garantir suficiente desenvolvimento e retenção das nitrificadoras no sistema de tratamento biológico. Enquanto que fatores que afetam a cinética do processo podem não influenciar intrinsecamente a taxa de crescimento, eles afetarão a seleção de valores do projeto de processos.

As bactérias nitrificadoras - Nitrobacter e Nitrossomonas, muito sensíveis à toxidez do meio e, principalmente às variações desta toxidez introduzida pelos efluentes a serem tratados, podem se estabilizar e se estabelecer em um tratamento biológico, desde que sejam bem conhecidas a cinética do processo e os efeitos que os interferentes causam na conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito e a nitrato,

Efeito da Temperatura

O processo de nitrificação ocorre numa larga faixa de temperatura, de 4° a 45° C, sendo a temperatura ótima para Nitrossomonas igual a 35° C, e de 35° a 42° C como ótima para as Nitrobacter. Este processo é fortemente dependente da temperatura.

Estimativas conservativas para a taxa máxima de crescimento da Nitrossomonas, numa faixa de temperatura de 10° a 30° C, são apresentadas a seguir:

Tabela 3: Influência da temperatura sobre a taxa máxima de crescimento das Nitrossomonas.

Temperatura, °C	μ'_N, d^{-1}
10	0,3
20	0,65
30	1,2

Devemos destacar que estas taxas de crescimento são bastante difíceis de serem obtidos de forma concreta e conclusiva. Entre a tabela acima e a anterior encontramos diferenças razoáveis devido serem valores coletados de diferentes fontes de literaturas.

Os valores de μ'_N apresentados acima estão de acordo com a equação de van't Hoff - Arrhenius, a qual prediz que a taxa de crescimento dobra a cada 10°C de aumento de temperatura.

A taxa de nitrificação decresce acima de 30° - 35°C. Esta faixa de temperatura é limitada pelo resultado de dois processos interativos: o aumento antecipado da taxa de reação com a temperatura e a desnaturação de proteínas acima da temperatura crítica. Para propósitos de projeto, uma expressão tipo Arrhenius do efeito da temperatura na taxa máxima de crescimento das Nitrossomonas, numa faixa de temperatura de 5° a 30°C, é a seguinte, e seu respectivo gráfico:

$$\mu'_N = 0,47 e^{0,098(T - 15)}$$

(equação 17)

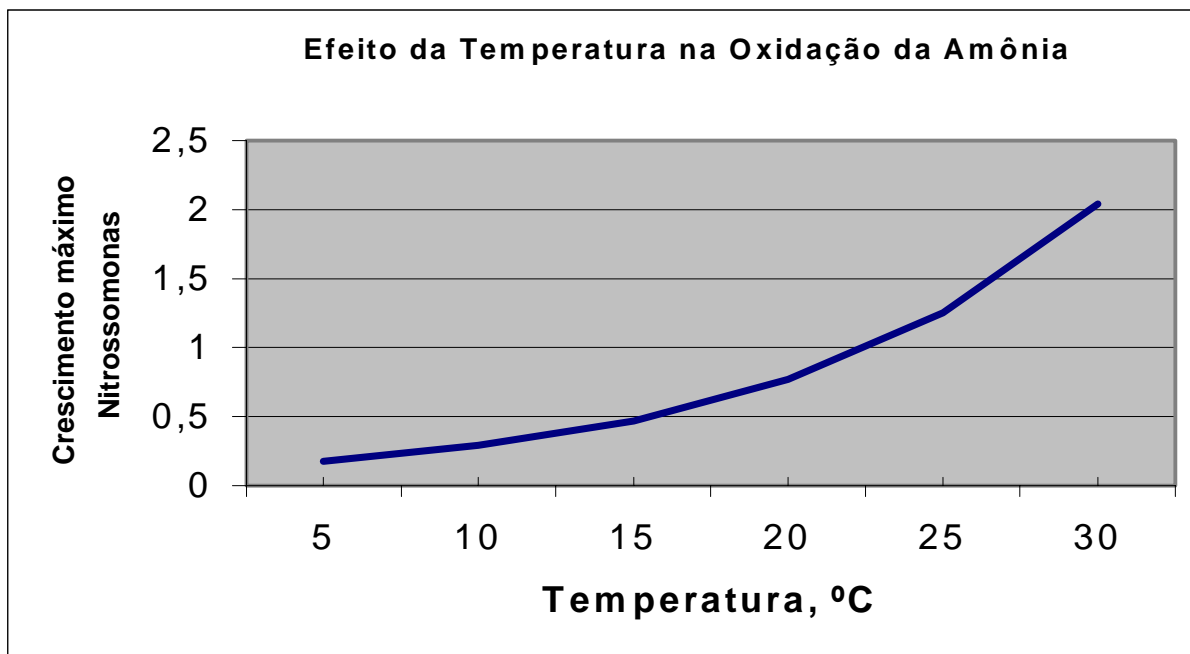


Figura 2: Relação entre taxa de Nitrificação e Temperatura.

Para KN tem sido relatado a variação de acordo com a expressão tipo Arrhenius, mas os valores baixos deste coeficiente e faixa reportada destes valores, mesmo em temperatura constante, levam a se escolher um valor constante de 1,0 mg/L N-NH₄⁺ assumido para projetos.

Efeito da Concentração de Oxigênio Dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido - OD tem efeito significativo nas taxas de crescimento das nitrificadoras, em tratamentos biológicos. A modelagem do crescimento das Nitrossomonas, através da equação de Monod, com OD sendo concentração limitadora do crescimento, os valores para os coeficientes de meia-saturação tem sido relatados estejam na faixa de 0,15 a 2,0 mg/L OD. Estes coeficientes crescem com o aumento de temperatura.

A relação entre o OD e a cinética da nitrificação apresenta as seguintes relações:

- ◆ O valor de OD para o qual a nitrificação é limitada pode ser de 0,5 a 2,5 mg/L, tanto em sistemas de crescimento suspenso como naqueles de crescimento agregado, em condições de equilíbrio, dependendo do grau do transporte de massa ou resistência difusional, e do tempo de retenção dos sólidos.
- ◆ Um alto tempo de retenção de sólidos pode ser necessário para garantir nitrificação completa em baixas concentrações de OD, e para condições onde a resistência difusional seja significativa.
- ◆ Sob condições transientes de carga orgânica de choque, as resistências difusionais e a competição das heterotróficas com as nitrificadoras podem aumentar o valor limitante do OD significativamente.
- ◆ Também sob condições transientes, a conversão do nitrito a nitrato pode tornar-se a etapa limitante da taxa no, no processo de nitrificação. Em tais condições a acumulação do nitrito não correlacionada com baixos valores de OD.

Podemos concluir que a taxa de crescimento das Nitrossomonas não está limitada em níveis de OD acima de 1,0 mg/L, mas na prática, é requerido um OD maior do que 2,0 mg/L. Quando em projetos de sistemas de aeração ou injeção de oxigênio em um sistema de crescimento suspenso (lodo ativado, orbital, etc.) é



recomendado que o nível mínimo de OD seja estipulado em 2,0 mg/L, em todo tempo e através do reator biológico para se prever picos de carga de amônia, no reator biológico.

Se o transporte de massa ou resistência difusional são características inerentes do reator de nitrificação, como no caso de reatores de crescimento agregado, o nível de DO alcançável no projeto de adição de oxigênio deve ser alto.

Efeito do pH e Alcalinidade

Quando a equação que descreve o processo completo de nitrificação é escrita no contexto do sistema ácido carbônico, uma substancial destruição de alcalinidade é obtida. Tem sido mostrado que, numa faixa de pH de 5 a 8, em um reator biológico aquoso, o pH de equilíbrio deste reator será governado pela quantidade de CO_2 e alcalinidade presentes no sistema. Níveis altos de pH devem ser mantidos com baixos níveis de alcalinidade em reatores biológicos onde ocorre liberação (stripping) de CO_2 . Em sistemas fechados, onde não ocorre a saída do CO_2 , a alcalinidade do efluente deve ser dez vezes maior do que a quantidade de amônia nitrificada, de modo a manter o pH acima de 6,0. Teoricamente a taxa de destruição da alcalinidade é de 7,1 mg CaCO_3 por mg de amônia oxidada. A destruição de alcalinidade observada é geralmente igual ou menor do que a teórica.

As condições de pH dos reatores biológicos tem um efeito significativo na taxa de nitrificação. O grau de aclimação a um pH correspondente é demonstrado na figura 3. Uma larga faixa de pH tem sido relatada como adequada. Quando o pH move-se para o lado ácido, declina a taxa de oxidação da amônia. Esta tendência tem se mostrado como verdadeira tanto em culturas aclimatadas como nas não aclimatadas. O efeito do pH mostra-se muito mais como inibitório do que como tóxico, em pH menor que 6, embora muitos pesquisadores afirmem que, nestas situações, o ácido nitroso é tóxico tanto às Nitrossomonas como as Nitrobacter, conforme mostra a tabela 4, onde os valores limites equivalentes foram calculados.

Para fins de projeto, é suficiente levar em consideração que a taxa de nitrificação pode cair significativamente se o pH é reduzido abaixo da zona neutra, e que para uma ótima performance o melhor é manter o pH na faixa de 6,5 a 8,0. A aclimação das nitrificadoras atenua os efeitos do pH, dentro da zona especificada.

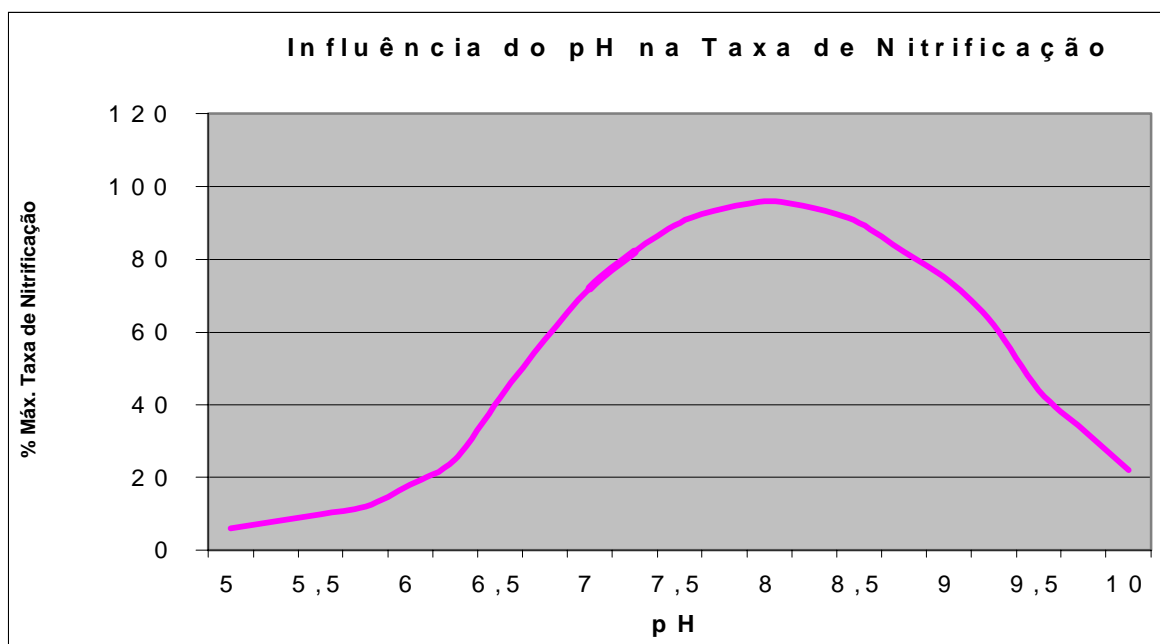


Figura 3: Influência do pH na Taxa de Nitrificação

Efeito dos Inibidores

Os organismos nitrificadores são suscetíveis a uma imensa série de inibidores orgânicos e inorgânicos. Como regra geral de aclimação, as nitrificadoras podem adaptar-se a muitos inibidores, desde que estes estejam constantemente presentes no reator biológico. A inibição da nitrificação pode ocorrer através da interferência



com o metabolismo celular ou com as reações oxidativas. Qualquer que seja o mecanismo da inibição, é fundamental quando isto ocorre que se estabeleça uma metodologia, para determinar as causas potenciais da inibição do sistema biológico.

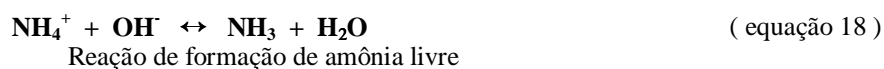
A tabela a seguir mostra uma lista de substâncias orgânicas que causam algum grau de inibição. Entretanto devemos tomar cuidado quando interpretarmos as concentrações de compostos inibitórios de literaturas, pois a aclimação pode ocorrer e remover efetivamente o efeito inibitório.

Tabela 4: Compostos inibidores da nitrificação.

Composto	Concentração que gera 50% inibição, mg/L
Acetona	2.000
Dissulfeto de Carbono	38
Clorofórmio	18
Etanol	2.400
Fenol	5,6
Etileno diamina	17
Hexametileno diamina	85
Anilina	< 1
Monoetanolamina	< 200

Determinadas substâncias inorgânicas, incluindo alguns metais, são inibitórios para as nitrificadoras. Os metais pesados, em concentrações da ordem de 10 a 20 mg/L pode ser bem tolerados pelas nitrificadoras devido a baixa concentração iônica destes metais nas faixas de pH de 7,5 - 8,0. Os compostos inorgânicos identificados como inibidores potenciais da nitrificação são os seguintes: Zinco, Cianetos, Percloratos, Cobre, Mercúrio, Cromo, Níquel, Prata, Cobalto, tiocianatos, azida de sódio, hidrazina, cromato de potássio, Cádmio, Arsênico trivalente, Fluoretos, Chumbo.

Os organismos nitrificadores são sensíveis a certas formas de nitrogênio, como amônia não-ionizada ou amônia livre e ácido nitroso livre, acima de determinados limites. A amônia livre começa a inibição das Nitrossomonas em concentrações de 10 - 150 mg/L e da Nitrobacter na faixa 0,1 - 1,0 mg/L. O ácido nitroso livre inicia a inibição das Nitrossomonas e Nitrobacter na faixa de concentração de 0,22 - 2,8 mg/L. As concentrações tanto do ácido nitroso livre como da amônia livre são diretamente dependentes do pH e da temperatura, e das concentrações respectivas, tanto da parcela livre como a ionizada, de amônia e nitrito, conforme os seguintes equilíbrios químicos:



Os níveis limite de amônia livre mais amônia ionizada e de nitrito mais ácido nitroso, nos quais pode começar a inibição, num pH de 7,0 e temperatura de 20° C, são os seguintes:

**Tabela 5: Compostos inibidores da nitrificação.**

Concentração Inibitória, mg/L	Amônia Equivalente livre mais ionizada, mg/L	Nitrito Equivalente livre mais ionizado, mg/L
AMÔNIA LIVRE		
10 (inibe Nitrossomonas)	1000	
0,1 (inibe Nitrobacter)	20	
ÁCIDO NITROSO LIVRE		
0,22 (inibe Nitrificação)		280

Os valores calculados e apresentados acima, para inibição da nitrificação em pH de 7,0 e temperatura de 20 °C, mostram que é improvável a inibição da nitrificação como resultado da presença de amônia e nitrito livres, quando o sistema biológico opera em equilíbrio. Entretanto descargas de correntes mais concentradas contendo estas formas de nitrogênio podem causar inibição.

Efeito da relação entre a Carga orgânica e Nitrogênio alimentados

O efeito da relação C:N, onde o carbono é a fração biodegradável da carga orgânica, é um dos fatores críticos que afetam o projeto de sistemas de nitrificação. Normalmente, nos sistemas biológicos com nitrificação, a quantidade de matéria orgânica alimentada serve para manter o crescimento das bactérias heterotróficas. A taxa de produção das heterotróficas é muito maior que a das nitrificadoras, e com isto as nitrificadoras podem ser carreadas para fora do sistema biológico devido à descargas para controle ou da idade do lodo ou do nível de sólidos suspensos totais. Assim para se conseguir uma população suficiente de nitrificadoras a Idade do Lodo (ou tempo de retenção dos sólidos) deve ser superior ao tempo de retenção de sólidos para nitrificação.

A taxa específica de crescimento das bactérias autotróficas pode ser expressa como:

$$\mu'_H = 1/\theta_C = Y_H \cdot q_H - b_H \quad (\text{equação 20})$$

μ'_H : taxa líquida específica de crescimento das heterotróficas, (dias)⁻¹

θ_C : tempo de retenção de sólidos, dias

Y_H : coeficiente de produção das heterotróficas, g SSV

q_H : taxa de remoção da carga orgânica, g DBO/g SSV - dia

b_H : coeficiente de decaimento, (dia)⁻¹

A taxa de remoção da carga orgânica é definida como:

$$q_H = S_0 - S_1/X_1 \cdot t \quad (\text{equação 21})$$

S_0 : alimentação de carga orgânica - DBO, mg/L

S_1 : DBO solúvel no efluente, mg/L

X_1 : sólidos suspensos voláteis no reator, mg/L

t : tempo de retenção hidráulica do reator, dias

As equações acima demonstram que uma vez selecionado θ_C , o qual é governado pela taxa de crescimento das nitrificadoras, o tempo hidráulico de retenção requerido e os sólidos suspensos voláteis dependerão da concentração de matéria orgânica biodegradável alimentada, desde que Y_H e b_H sejam assumidos como constantes e S_1 seja mínimo em todo reator onde a nitrificação está acontecendo.



Uma outra expressão determina a taxa de oxidação da amônia, considerando-se a nitrificação como cinética de ordem zero ($K_N \ll N$) com respeito à concentração de amônia:

$$q_N = \frac{\mu_N}{Y_N} = q'_N \frac{N}{K_N + N} = q'_N \quad (\text{equação 22})$$

$$q_N = \frac{N_0 - N_1}{X_N} \quad (\text{equação 23})$$

$N_0 - N_1$: amônia nitrificada, mg N-NH₄⁺/L

X_N : Nitrossomonas no reator, expresso como SSV, mg/L

A equação XX representa uma relação simplificada para projeto, desde que X_N seja determinado. Uma estimativa para X_N pode ser feita a partir da taxa de alimentação da matéria orgânica biodegradável, nitrogênio e total de sólidos voláteis (SSV):

$$X_N = \frac{Y'_N * (N_0 - N_1)}{Y'_N(N_0 - N_1) + Y_H(S_0 - S_1)} \quad (\text{equação 24})$$

Nesta expressão Y'_N é o coeficiente de produção de Nitrossomonas mais Nitrobacter, g SSV/g N-NH₄⁺ removida. Também na expressão, os coeficientes de decaimento para as nitrificadoras e heterotróficas foram considerados negligíveis.

A equação que combina o tempo mínimo de retenção de sólidos e a oxidação máxima da amônia é:

$$\theta_C = 1/Y'_N * q_N \quad (\text{equação 25})$$

Isto significa que o “approach” da taxa de nitrificação pode levar a erros no dimensionamento do reator, a menos que esteja bem compreendido a base dos sólidos voláteis ativos. Por esta razão, o “approach” do tempo de retenção dos sólidos tem sido mais favorável para estes cálculos.

Influência do Meio Oxidante ou Redutor

A combinação de processos para oxidação da matéria carbonácea, nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo em um ou mais reatores tem sido aplicados favoravelmente no controle de nutrientes em efluentes industriais e municipais. Nestes sistemas, as nitrificadoras estão expostas a condições aeróbias, anóxicas (oxidantes pela presença do nitrato e nitrito) e anaeróbias. As zonas anóxicas são incorporadas freqüentemente em sistemas de crescimento suspenso projetados para nitrificação, oxidação carbonácea e desnitrificação. Já as zonas anaeróbias são para remoção biológica de fósforo. O efeito do OD sobre as nitrificadoras, estudado anteriormente, mostra que deve se ter cuidado pois as nitrificadoras estarão alternadamente sujeitas a condições de baixo ou zero OD. Tem sido relatado que a atividade das nitrificadoras permanece inalterada quando ficarem expostas por um período de tempo de até cinco horas. Outros relatos indicam que condições anaeróbias até quatro horas não tem efeito danoso a taxa de nitrificação. A incorporação de zonas anóxicas ou anaeróbias - conhecidas como “selectors”, para controlar filamentosas em sistemas de lodos ativados ou de crescimento suspenso, não tem efeito relatados sobre as nitrificadoras, com tempos de detenção hidráulicos de cerca de 1,5 horas.

Cinética de Sistemas de Crescimento Agregado

A descrição cinética da performance dos sistemas de filme fixo envolve as mesmas considerações estudadas anteriormente. O desenvolvimento de um modelo cinético de um determinado reator de biofilme requer a aplicação dos princípios cinéticos da nitrificação relevantes com relação à biomassa nitrificadora ao modelo de reator que considere sua hidrodinâmica, características de transferência de massa e as características próprias do reator. Em contraste com sistemas de crescimento suspenso, como o lodo ativado, os processos de transporte são as etapas controladoras nos sistemas de biofilmes.



O transporte de massa ou a resistência difusional podem influenciar a nitrificação das seguintes maneiras:

- ◆ Eles pode negar que a conversão da amônia para nitrito seja assumida como a etapa limitante do processo de nitrificação.
- ◆ Eles aumentarão o tempo de retenção de sólidos.
- ◆ Eles influenciarão o valor do oxigênio dissolvido no líquido volumoso (bulk liquid) na qual a taxa de nitrificação é limitada.

Estas observações nos mostram que através das equações anteriormente desenvolvidas e das relações qualitativas descrevendo o efeito dos vários fatores ambientais na nitrificação, são aplicáveis em sistemas influenciados por transporte de massa ou resistências difusionais, resentedas na ivre ão

Entretanto as relações de projeto de reatores estão consistentes com os modelos de biofilmes desenvolvidos com base na estequiometria.

Tem sido encontrado que as condições nas proximidades de um microorganismo, em um biofilme, não são as mesmas do aquelas medidas no líquido dos espaços vazios. A concentração dos substratos dentro do biofilme varia com a profundidade, e são significativamente menores do que no líquidos dos vazios, desde que estes substratos consigam ser transportados até a superfície do biofilme e também através do mesmo. Sendo isto verdadeiro tanto para o OD como para o nitrogênio amoniacal, baixas concentrações dentro do biofilme podem resultar em baixas taxas de nitrificação do que poderia ser previsto com base nas concentrações de amônia no líquido e na quantidade de biomassa fixada.

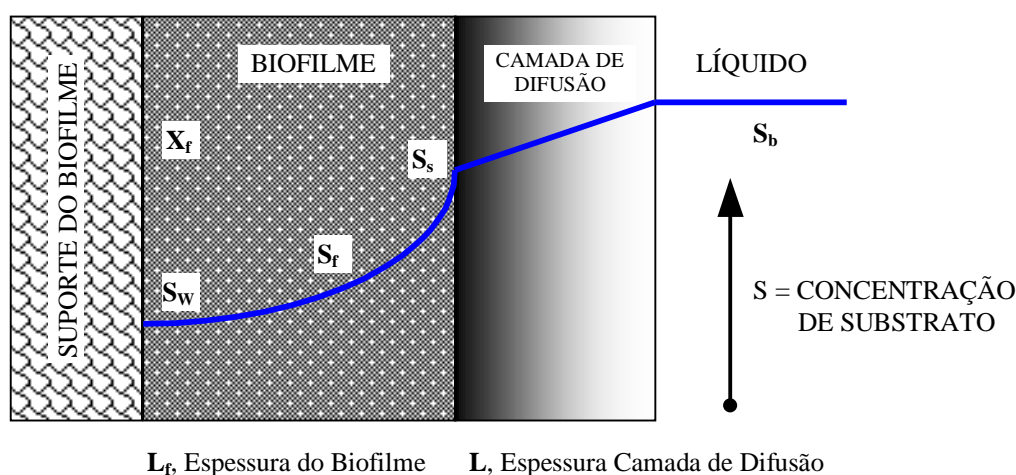


Figura 4: Relação entre taxa de Nitrificação e Temperatura.

A figura 4 é uma representação esquemática do modelo da teoria do filme normalmente usada para representar um biofilme. O modelo considera tanto as limitações de transporte interna como externa. A mistura incompleta do líquido nos vazios com a fase líquida adjacente à superfície do biofilme, indica que resistências externas à transferência de massa é uma importante consideração. Limitações externas de transporte ocorrem quando o substrato é obrigado a se difundir através de um filme líquido estagnante na superfície onde se fixa o crescimento do biofilme. Para ocorrer a difusão, tem que existir um gradiente de concentração. O fluxo de material através desta camada pode ser representado pelo seguinte modelo:

$$J = A \cdot D \cdot (\Delta S / \Delta L) \quad (\text{equação 26})$$

J = Fluxo mássico	[massa/volume]
A = Área superficial do biofilme	[área - comprimento ²]
D = Coeficiente de difusão do componente analisado	[comprimento ² / tempo]
ΔS = Diferença concentração de substrato entre o líquido e o filme de líquido na superfície do biofilme	[massa / comprimento ³]
ΔL = Espessura do biofilme	[comprimento]



Conforme indicado na equação 26, a concentração do substrato na superfície será menor do que a concentração no líquido vazio - líquido fora do biofilme. Após atingir a superfície do biofilme, o substrato pode se difundir através do biofilme para encontrar os microorganismos aderidos ao suporte fixo. Esta etapa reduzirá posteriormente a concentração de substrato dentro do biofilme, requerendo então um gradiente de concentração.

O modelo de biofilme mostra que a taxa de oxidação da amônia em sistemas de biofilme ou de crescimento agregado não são tão fortemente influenciadas por efeitos ambientais adversos como os sistemas de crescimento de sólidos em suspensão. O modelo do biofilme também mostra que a concentração de Oxigênio Dissolvido, no líquido, deve ser 2,7 vezes maior que a concentração de nitrogênio amoniacal para prevenir transferência de oxigênio em taxas de nitrificação limitantes em sistemas de crescimento agregado.

Considerações sobre os Processos de Nitrificação Biológica

Foi citado anteriormente a influência da relação C:N - carbono para nitrogênio na alimentação, como sendo um fator crítico para os sistemas biológicos com nitrificação, onde o carbono representa a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅). Assim estes processos biológicos podem ser classificados e considerados em função da relação C:N. Um sistema chamado como Nitrificação pode ser classificado como oxidação carbonácea-nitrificação, em uma única etapa de tratamento, desde que a relação C:N situe-se em torno de 4 a 5. Abaixo deste valor, deve ser considerado um sistema em separado ou um sistema de duas etapas.

Os reatores biológicos de nitrificação podem ser considerados de acordo com a natureza de seu crescimento da biomassa. Os sistemas de Lodos Ativados suspendem os sólidos biológicos dentro do reator através de um mecanismo de mistura, o qual pode ser designado como reator de crescimento biológico suspenso. Os reatores onde o crescimento biológico ocorre sobre um meio sólido, ou dentro dele, em poros ou canais, podem ser chamados reatores de crescimento agregado ou suportado, ou reatores biológicos de filme fixo. Alguns reatores contêm filmes microbianos em suspensão resultantes da adição de partículas finas - inertes ou ativas, com finalidade de se conseguir sítios de crescimento microbiano, com acontece com carvão ativado em pó quando adicionado a um tratamento de lodos ativados. Estes reatores são considerados como de crescimento suspenso e seguem este tipo de cinética. Em certos sistemas de nitrificação, o crescimento de biomassa tanto em meios suportados como suspensos é promovido no reator, como é o caso da suspensão de partículas de espuma plástica no reator: o crescimento agregado ocorre na superfície e no interior das partículas de plástico enquanto que o crescimento suspenso ocorre na parte líquida do reator

Existem muitas configurações diferentes de sistemas de crescimento suspenso e agregado e combinações destes dois tipos. Novas configurações estão sempre surgindo, sendo as principais as seguintes - utilizadas para se conseguir a nitrificação em tratamentos biológicos:

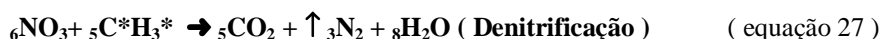
Lodos Ativados: Reatores "Plug Flow", aeração estendida, mistura completa, valos de oxidação, estabilização de contato, reatores de alimentação escalonada, oxigênio de alta concentração, reatores sequenciais em batelada, carvão ativado em pó.

Reatores de Filme Fixo: Contactores biológicos rotativos, filtro biológico, reatores de recheio, filtro biológico aerado, leito fluidizado.

Reatores de Crescimento Combinado: Lodo ativado mais contactor biológico rotativo, suporte de baixa densidade mais lodo ativado.

FUNDAMENTOS E CONCEITUAÇÃO DA DENITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

Processo que tem como reação a conversão das formas oxidadas de nitrogênio - nitrato - N-NO₃ e nitrito - N-NO₂, em nitrogênio gasoso através da oxidação da matéria orgânica (carbono) oriunda de fontes de carbono orgânico presente no próprio efluente sob a forma de DBO. Seu requisito é o baixo nível de O.D. disponível no meio, de tal forma que os microorganismos utilizam o oxigênio do N-NO₃ e do N-NO₂ para respiração, ao invés do oxigênio do ar. Acima de 1,0 mg/L de O.D. a denitrificação é inibida pela maior facilidade de utilização do O₂.





As formas de nitrogênio presentes no efluente bruto precisam ser convertidas de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, para que as nitrificadoras o convertam em nitritos e nitratos. Uma ampla faixa de bactérias facultativas heterotróficas utilizam o oxigênio quimicamente ligado ao $N-NO_2$ e $N-NO_3$ para oxidação de matéria carbonácea. Este processo é denominado denitrificação anóxica. Anóxico significa meio aeróbio com ausência de oxigênio livre. A figura 2 mostra a relação da denitrificação com a remoção de DBO.

A denitrificação biológica envolve a redução, por via biológica, do nitrato a nitrito e nitrito a nitrogênio gasoso. O nitrito e o nitrato fornecem oxigênio para respiração microbiana da própria reação de denitrificação. Assim sendo, a condição adequada para a denitrificação - oxigênio ausente mas nitrato presente, é comumente chamada de *anóxica*.

Muitos microorganismos presentes em sistemas de tratamento de efluentes por lodos ativados são denitrificadores, mesmo em sistemas não dimensionados para operar com denitrificação. A presença destes organismos, nestes sistemas, deve-se por seu caráter facultativo, isto é, eles podem utilizar oxigênio ou nitrato como aceptor de elétrons. As denitrificadoras podem proliferar em sistemas aeróbios graças à sua habilidade de utilizar o oxigênio para oxidar a matéria orgânica de forma eficiente.

Metabolismo

No processo de respiração, o nitrato e o nitrito agem como aceptores de elétrons na cadeia respiratória de transporte de elétrons, da mesma forma que o oxigênio. Esta cadeia de transporte é mecanismo básico de geração de energia pelas células. O processo consta da transferência de elétrons de um doador de elétrons (substrato orgânico) ao aceptor de elétrons (oxigênio, nitrato, nitrito, sulfato). O nitrito e o nitrato podem servir como substitutos do oxigênio nesta cadeia com algumas mudanças no processo metabólico, ou seja a produção enzimática das bactérias.

As populações microbianas se utilizam da forma mais eficiente de geração de energia. Isto mostra que, na presença de oxigênio, este será usado preferencialmente do que o nitrato e, na ausência de oxigênio, o nitrato será utilizado preferencialmente em relação ao sulfato. As bactérias redutoras de sulfato não compete efetivamente com as redutoras de nitrato. A redução do sulfato, e a conseqüente produção de odores (sulfeto de hidrogênio) não ocorre normalmente em sistemas de tratamento com condições anóxicas.

O mecanismo controlador nas denitrificadoras, que permite consumir oxigênio via O.D. ou via nitrato, é a síntese das enzimas requeridas para a denitrificação. Em culturas puras, onde o oxigênio livre inibe a formação destas enzimas, um tempo de duas a três horas é suficiente para estas enzimas serem sintetizadas, quando as células saem de um ambiente aeróbio para um ambiente anóxico. Outro mecanismo controlador da denitrificação é atividade enzimática. O oxigênio pode inibir a atividade das enzimas denitrificadoras, bastando uma concentração de 0,2 mg/L para inibir culturas puras. Em sistemas de lodos ativados é recomendado um nível máximo de oxigênio dissolvido de 1,0 mg/L. As pesquisas com lodos ativados tem mostrado que as enzimas denitrificadoras podem estar presentes mesmo em sistemas que não operem em condições anóxicas.

A denitrificação pode ocorrer, paralelamente à nitrificação e em sistemas aeróbios de lodos ativados. Isto pode ser devido à formação de zonas pobres em oxigênio, criando zonas anóxicas no interior dos flocos das colônias de lodo ativado, com o aporte de nitrato nestas zonas, favorece a ocorrência da denitrificação, que também pode ocorrer em clarificadores, onde a disponibilidade de oxigênio é escassa e a de nitrato é mais alta, oriunda das zonas de nitrificação aeradas.

A listagem de compostos orgânicos, que podem servir como substratos orgânicos ou doadores de elétrons, para denitrificação é bastante extensa. Qualquer composto oxidável pelo oxigênio pode servir como doador de elétrons ao nitrato, que funciona como aceptor de elétrons. Os compostos orgânicos podem ser os seguintes:

- ◆ Açúcar (sacarose)
- ◆ Álcoois, metanol e etanol
- ◆ Acido acético
- ◆ Substâncias, presentes como carga orgânica, em efluentes líquidos e esgotos domésticos
- ◆ Resíduos e despejos orgânicos, como o resíduo oleoso da Flotação a Ar Dissolvido



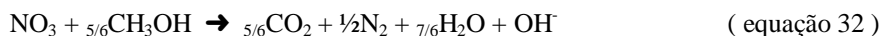
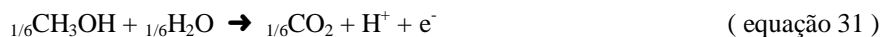
Estequiometria da Denitrificação

As equações estequiométricas da denitrificação pode ser usada para cálculo da massa do doador (substrato) e do acceptor (oxigênio, nitrato, nitrito) de elétrons e a massa de células produzidas dentro do processo biológico.



- ◆ Oito gramas de Oxigênio ($\frac{1}{4} \times 32 \text{ g O}_2/\text{mol}$) são equivalentes a 2,86 ($\frac{1}{5} \times 14 \text{ g N/mol}$) de Nitrogênio-Nitrato. A redução de 1 g N-NO₃ equivale a redução de 2,86 g O₂.

A redução dos aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato ou nitrito) requer uma doação de elétrons, que pode ser tanto a matéria orgânica presente nos efluentes como um substrato adicionado ao sistema. A fonte de carbono mais comumente usada é o metanol quando a denitrificação é realizada em um estágio separado. A meia-reação para o metanol como doador de elétrons é:



De acordo com a última reação **1,9 g metanol é requerida por grama de nitrogênio-nitrato** reduzida.

A seguinte equação calcula a quantidade necessária de metanol para reduzir nitrato, nitrito e algum oxigênio presente:

$$M = 2,47 \text{ N-NO}_3 + 1,53 \text{ N-NO}_2 + 0,87 \text{ O.D.} \quad (\text{equação 33})$$

M : Metanol, mg/L

N-NO₃: Nitrato removido, mg/L

N-NO₂: Nitrito removido, mg/L

O.D.: Oxigênio dissolvido removido, mg/L

A equação 33 mostra que o metanol será consumido também pelo oxigênio dissolvido, o que não é desejável, uma vez que todo metanol deve ser utilizado para consumir as formas de nitrogênio oxidadas.

Outras fontes de carbono podem ser utilizadas, quando disponíveis e se for o caso, para a redução via biológica dos nitratos e nitritos. A equação que define a relação requerida entre a DQO e o nitrogênio é:

$$\frac{DQO}{N} = \frac{2,86}{1 - 1,134 Y_{NET}} \quad (\text{equação 34})$$

Y_{NET}: Produção líquida de biomassa, com base na DQO, mg SSV / mg DQO removido.

Relações da Alcalinidade e do pH

Durante a denitrificação é produzida alcalinidade e as concentrações de ácido carbônico são diminuídas. A relação estequiométrica teórica é a produção de 3,57 mg CaCO₃ alcalinidade por mg nitrato reduzido a nitrogênio gasoso.

Partindo-se de que a alcalinidade é aumentada e a concentração de ácido carbônico é diminuída, a tendência da denitrificação é reverter parcialmente os efeitos da nitrificação e, portanto, elevar o pH do meio.

A denitrificação, além de ser uma etapa necessária à remoção de nitrogênio, pode ser interessante do ponto de vista da economia de energia e de produtos químicos de controle de alcalinidade.



Cinética da Denitrificação

A cinética da denitrificação pode ser estudada utilizando-se equações semelhantes às das reações microbianas, como a nitrificação e a oxidação carbonácea. As equações do tipo de Monod são desenvolvidas para mostrar os conceitos da cinética da denitrificação.

$$\mu_D \equiv \mu' \frac{D}{K_D + D} \quad (\text{equação 35})$$

μ_D : Taxa de crescimento específica das denitrificadoras, d^{-1}

μ' : Taxa máxima de crescimento das denitrificadoras, d^{-1}

D: Concentração de nitratos, em mg Nitrogênio/L

K_D : Coeficiente de meia-saturação

Se a reação seguir uma cinética de ordem zero - $\mu_D = \mu'$.

A taxa específica de crescimento de microorganismos (μ'), em um sistema biológico, é o inverso do Tempo de retenção de Sólidos - Idade do Lodo (θ):

$$\mu' = 1/\theta \quad (\text{equação 36})$$

A taxa de crescimento das denitrificadoras é muito similar à dos organismos heterotróficos aeróbios, e portanto muito maior que as nitrificadoras, o tempo mínimo de retenção de sólidos, necessário para prevenir a desconcentração por descarte das mesmas de um reator, será muito menor do que para as nitrificadoras.

As taxas de remoção de nitratos podem ser relacionadas com a taxa de crescimento dos organismos utilizando-se o coeficiente de produção de organismos como fator de conversão, conforme equação 37:

$$q_D = \frac{\mu_D}{Y_D} = q'_D \frac{D}{(K_D + D)} \quad (\text{equação 37})$$

q_D : Taxa de remoção de nitratos, g N-NO₃/g SSV - dia

μ_D : Taxa específica de crescimento das denitrificadoras, dia^{-1}

q'_D : Taxa máxima de remoção de nitratos, g N-NO₃/g SSV - dia

Y_D : Coeficiente de produção das denitrificadoras, g SSV/ g N-NO₃ removidos

A Idade do Lodo - θ_c , ou Tempo de Retenção dos Sólidos, pode ser comparada com as taxas de remoção de nitratos e expressada da seguinte maneira:

$$\frac{1}{\theta_c} = Y_D q_D - b_D \quad (\text{equação 37})$$

b_D : coeficiente de decaimento das denitrificadoras, dia^{-1}

Considerações sobre Processos de Lodos Ativados com Nitrificação e Denitrificação

Estes tratamentos estão disponíveis em uma grande variedade de projetos, configurações de reatores, arranjos de alimentação, tipos de mistura e agitação, necessidades de reciclo de lodo, dispositivos de reciclo interno, meios de aeração e exigências de performance.

Os sistemas de Lodos Ativados, com remoção de nitrogênio por nitrificação e denitrificação, oferecem uma gama de vantagens sobre os sistemas tradicionais de estágios separados ou Lodos Ativados Múltiplos^(XX). Sem clarificadores intermediários e sem unidades intermediárias de nitrificação e denitrificação, os processos de Lodos Ativados conjugados ocupam menos espaço do que os sistemas múltiplos, utilizam como fonte de carbono para denitrificação a própria carga orgânica do efluente bruto e consomem menos oxigênio e menos alcalinidade.



As poucas limitações ou desvantagens, quando comparados com os sistemas múltiplos, são sua sensibilidade com relação à toxidez ou com relação à inibição da nitrificação por não se ter uma etapa biológica de oxidação carbonácea, que apesar de sofrer choques de carga e toxidez, protege as etapas posteriores de nitrificação e denitrificação.

Os sistemas clássicos de remoção de nitrogênio contemplam várias etapas ou tratamentos biológicos - oxidação carbonácea, nitrificação e denitrificação, como sendo três tratamentos biológicos em série^(XX), cada um com seu clarificador. Na última etapa - a denitrificação, por não existir mais fonte de carbono ou matéria orgânica - DBO, é obrigatória a adição de um substrato como fonte de carbono. Pode-se utilizar metanol, etanol, açúcar (sacarose), esgotos brutos, lodos primários do tratamento de efluentes, etc..

A combinação dos três tratamentos em um único sistema, além de diminuir o custo de implantação, de manutenção e operação, possibilita um melhor controle do nitrogênio total através das maiores eficiências que podem ser obtidas nos processos conjugados.

A adaptação e melhoria de sistemas existentes de lodos ativados para um sistema único de remoção de nitrogênio - nitrificação e denitrificação, é mais simples e fácil, particularmente se existir alguma capacidade ociosa.

Para que a denitrificação ocorra, nos processos conjugados, os nitratos devem estar presentes juntamente com uma fonte de carbono e em condições anóxicas. Anóxica significa aeróbia mas com ausência de oxigênio. Em condições anóxicas a biomassa utiliza o oxigênio dos nitratos para respirar, o que não ocorre quando se tem presença de oxigênio dissolvido. Teoricamente recomenda-se um nível máximo de 0,2-0,3 mg O.D./L. Na prática é usual e aceitável se trabalhar com 0,5 mg O.D./L, com máximo de 1,0 mg/L, onde começa a inibição mais intensa da denitrificação.

A fonte de carbono ideal é a própria carga orgânica presente no efluente bruto. Isto pode exigir que os nitratos formados estejam presentes e juntos com a esta carga orgânica, a fim de se propiciar a respiração anóxica. Nitratos formados fora do reator biológico anóxico devem preferivelmente serem reciclados ou alimentados para o mesmo. Como alternativa pode ser utilizada a técnica de alternar as condições anóxicas e aeróbias ou ainda alimentar os reatores alternadamente, fazendo com que um reator aeróbio que está rico em nitratos torne anóxico - portanto propício à denitrificação, e o outro que está pobre em nitratos, torne-se aeróbio e inicie a oxidação do nitrogênio amoniacal.

O processo mais simples de tratamento conjugado é o Wuhrmann, pesquisador que investigou a nitrificação e a denitrificação em águas residuárias domésticas. A figura 5 mostra sua configuração, sendo sua principal característica uma etapa aeróbia seguida de outra anóxica.

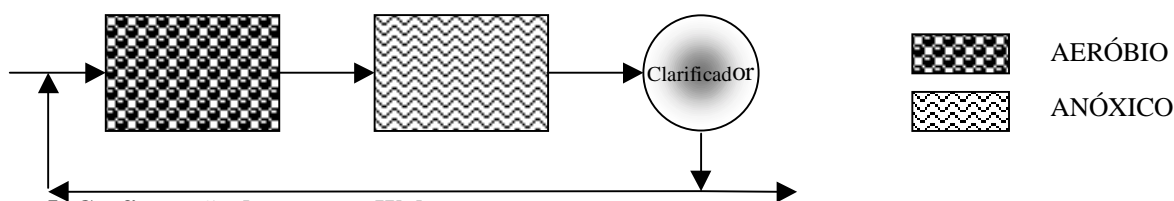


Figura 5: Configuração do processo Wuhrmann.

Uma análise do processo Wuhrmann mostra que a denitrificação, estando após a etapa de oxidação carbonácea e nitrificação, é mantida por decaimento endógeno, pois é a fonte de carbono para alimentação são os próprios microorganismos. Isto tem a desvantagem de causar longos tempos de retenção de lodo (alta idade do lodo), e a conseqüente possibilidade de ser ter amônia e turbidez, no efluente tratado, por decomposição celular da biomassa. Neste processo pode ser esperada uma redução teórica de 80 % do nitrogênio total.

O sistema desenvolvido por Ludzack e Ettinger, mostrado na figura 6, difere do processo Wuhrmann por ter uma etapa anóxica de denitrificação antes da aeróbia, utilizando uma fonte de carbono externa da DBO de alimentação. Este processo também é chamado de predenitrificação. A fonte de nitratos é conseguida através do reciclo de lodo para o reator anóxico. Isto torna-se a etapa limitante do processo que necessita, conforme a extensão da formação de nitratos no reator aeróbio, maiores taxas de reciclo de lodo, de no mínimo 60% da vazão de alimentação de efluentes, sendo ideal taxas da ordem de 100%.

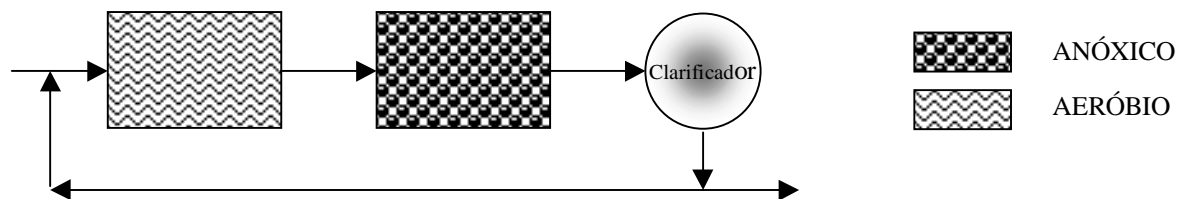


Figura 6: O processo Ludzack-Ettinger.

O processo Ludzack-Ettinger foi modificado, por Bamard, através da colocação de um reciclo interno do lodo desde o reator aeróbio até o reator anóxico. Isto causa um aporte de nitratos, formados no estágio aeróbio de nitrificação, para o estágio anóxico, onde existe uma população de bactérias heterófilas denitrificadoras, como apresentado na figura 7. Com as modificações pode esperar eficiências de remoção de 88%. Este processo, embora não tendo sido extensivamente testado e utilizado em grande escala, foi o precursor e iniciador de processo patenteados como o Bardenpho, A²O, UCT, Bionutre e outros.

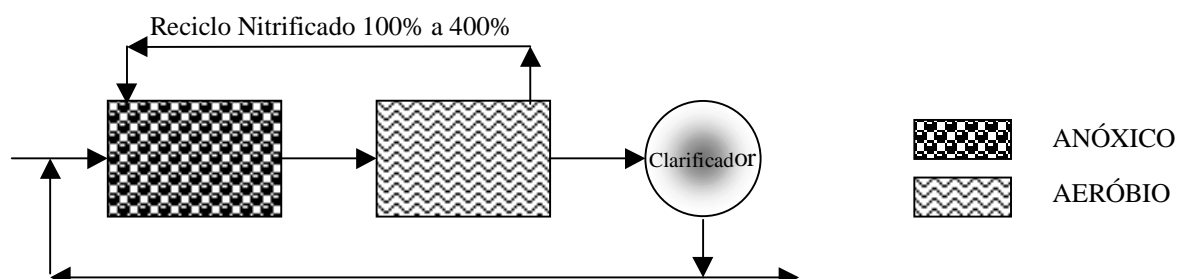


Figura 7: O processo Ludzack-Ettinger Modificado.

O processo A²O, desenvolvido e de propriedade da Air Products, consiste em uma etapa anaeróbia, uma anóxica e outra aeróbia. Foi originalmente aplicado para remoção de fósforo, a partir do processo A/O, com a inclusão das etapas biológicas de nitrificação e denitrificação, por adição de um reator anóxico entre os reatores anaeróbios e aeróbios. A etapa anaeróbia não é necessária para nitrificação e denitrificação, mas serve como um selector para as etapas seguintes de remoção de nitrogênio, quando não se necessita remoção de fósforo. O selector anaeróbio serve para manter e controlar as condições para supressão dos organismos filamentosos nos reatores de anóxicos e aeróbios. Um diagrama do processo A²O está apresentado na figura 8.

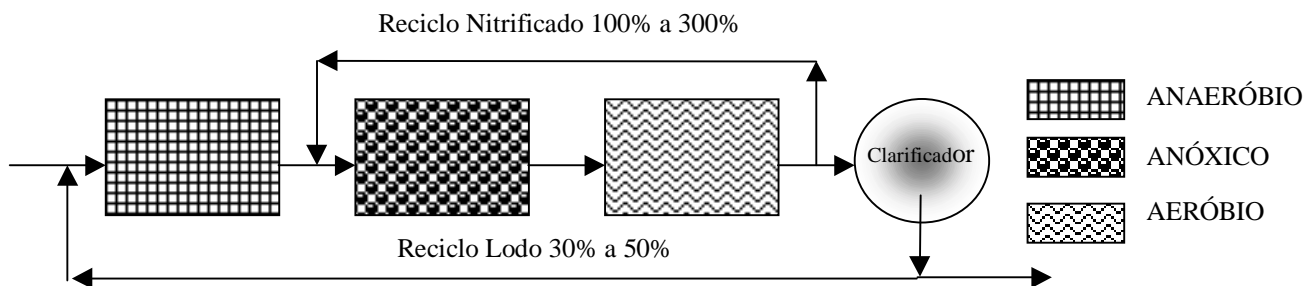


Figura 8: Diagrama do processo A²O, com as etapas de nitrificação e denitrificação.

O processo UCT, mostrado na figura 9, foi desenvolvido pela Universidade de Capetown na África do Sul, para superar as limitações dos processos Ludzack-Ettinger Modificado e A²O, que é a interferência dos nitratos na remoção biológica de fósforo. Caracteriza-se por retornar o lodo ativado da zona aeróbia para a zona anóxica e por ter um reciclo anóxico para a zona anaeróbia, com o propósito de denitrificar os nitratos como reciclo de lodo, antes dos mesmos serem reciclados para o reator anaeróbio, o qual é mantido pelo reciclo de lodo do reator anóxico.

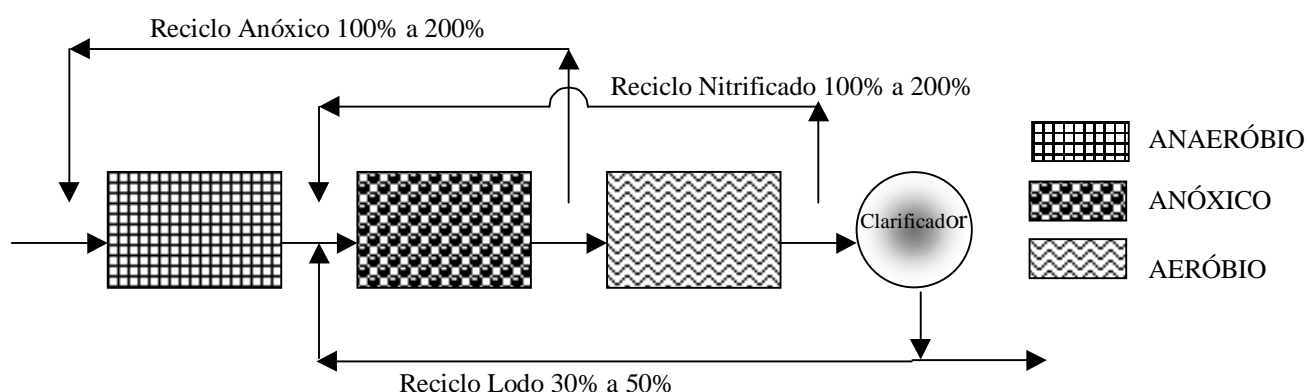


Figura 9: Configuração do processo UCT - University of Capetown, África do Sul.

O processo Bardenpho, cujo diagrama mostra-se na figura 10, é uma modificação do processo UCT, tem duas zonas anóxicas, mas na segunda zona anóxica não é um reator de denitrificação endógeno e sim utilizada para denitrificar os nitratos reciclados do reator aeróbio. O primeiro reator anóxico é utilizado apenas para denitrificar o reciclo de lodo ativado. Quando se tem a necessidade de remover fósforo um reator anaeróbio é adicionado como primeira etapa, onde os nitratos não interferirão com a remoção de fósforo.

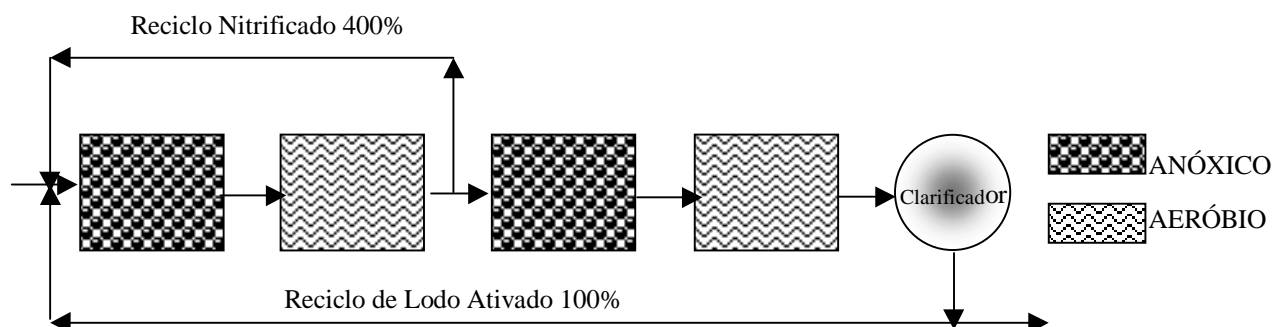


Figura 10: Configuração do processo Bardenpho com quatro estágios de remoção de nitrogênio.

Reatores Sequenciais em Batelada - RSB

O processos RSB caracterizam-se por etapas de enchimento e esvaziamento, sendo uma tecnologia de reatores biológicos de volume variável. Estes tipos de tratamentos, inicialmente aplicados em pequenas vazões, foram adaptados e desenvolvidos para se fazer frente às necessidades de se conseguir especificações de efluentes bastante restritivas.

O sistema RSB consiste de reatores que tem as finalidades de equalização de cargas, aeração, reação anóxica e decantação em uma única bacia de aeração. As etapas básicas do reatores RSB são as seguintes:

1. **CARGA:** Adição do efluente bruto no reator. O ciclo de enchimento pode ser controlado por ajuste (set) de nível ou de volume. A maneira de introduzir os efluentes, função de necessidades específicas, pode ser estática, em agitação e em reação. O enchimento estático é utilizado quando se deseja controlar nutrientes. Esta fase ocupa cerca de 20 a 30 % do tempo do ciclo total do sistema RSB.
2. **REAÇÃO:** A etapa da reação tem por objetivo completar as reações iniciadas na primeira fase - enchimento. Conforme necessidades de especificações do efluente tratado, podem ser requeridos diferentes graus de mistura e aeração. A duração desta fase de reação deve ser controlado por instrumentação específica - PLC's, malhas de controle, temporizadores, etc., assim como em todas as fases, ou especificamente, na fase de reação, por monitoramento do reator, para se conseguir um determinado grau de tratamento. Esta fase, tipicamente, ocupa cerca de 30 a 40 % do tempo do ciclo de operação dos reatores RSB.



3. **DECANTAÇÃO:** a separação sólido-líquido nesta fase é semelhante ao que acontece em clarificadores de tratamentos biológicos, sendo mais eficiente do que os decantadores contínuos. Esta fase consome 20 % do tempo do ciclo de operação dos reatores RSB.
4. **DRENAGEM** do efluente clarificado, através de aparelhos, como sucção flutuante ou vertedouro ajustável. A drenagem ocupa 20 % do tempo do ciclo de operação dos reatores RSB.

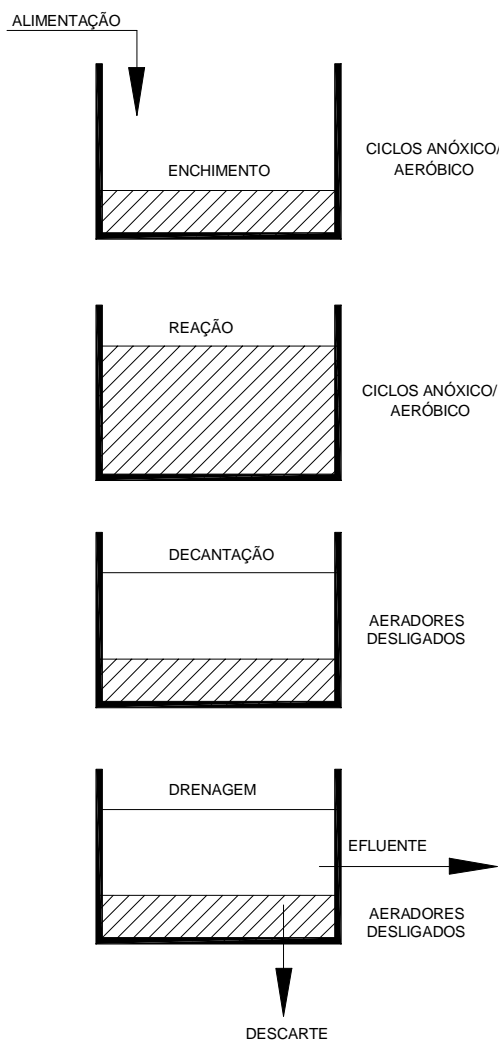


Figura 11: Configuração do processo RSB com quatro etapas sequenciais em batelada.

Performance dos Processos de Remoção de Nitrogênio

Os processos de etapa anóxica única podem alcançar, tipicamente, teores de nitrogênio total da ordem de 10 mg/L. Concentrações menores de nitrogênio total vão requerer a inclusão de mais uma etapa anóxica ou uma etapa separada de denitrificação. Para se conseguir baixos teores de nitratos, com os processos de uma etapa anóxica, é necessário se trabalhar com altos reciclos de lodo e de nitratos.

A eficiência teórica de um sistema de reator anóxico único pode ser obtida a partir da análise do balanço de massa dos nitratos.

O processo Bardenpho pode alcançar concentrações de nitrogênio total de 3,0 mg/L e uma eficiência de 90 % proporcionada pelo estágio de pós denitrificação. A eficiência deste processo é uma função da taxa de reciclo interno, que proporciona maior aporte de nitratos ao reator anóxico. Em condições normais, sem denitrificação endógena, o processo Bardenpho tem uma eficiência de 83 %, em denitrificação. Se 50 % dos nitratos forem removidos na segunda zona anóxica, através da respiração endógena dos nitratos, então uma eficiência de 90 % pode ser obtida.



Nos reatores sequenciais em batelada a remoção de nitrogênio pode ser maior do que em sistemas convencionais de lodos ativados. Eficiências da ordem de 94 % podem ser alcançadas.

Deve ser ressaltado e entendido que, para todo tipo de sistema biológico, inclusive os acima citados, as eficiências mostradas estão embasadas em operação de estações de tratamento de efluentes estabilizadas, sem considerar as variações causadas seja por toxidez elevada ou por choques de toxidez e carga.

Análise dos Processos de Lodos Ativados com Remoção de Nitrogênio

Estes processos não requerem dispositivos especiais para se criarem zonas anóxicas e podem ser adaptados facilmente em sistemas existentes. Os mecanismos de funcionamento, apesar de não serem bem esclarecidos, não chegam a interferir com a performance dos mesmos, apesar de em situações especiais, que devem ser evitadas, como variações na toxidez e na alimentação causarem muitos transtornos no desempenho, principalmente na etapa de nitrificação, que é a limitante do processo, devido à sensibilidade dos organismos nitrificadores.

Devido às vantagens potenciais destes sistemas, eles têm sido largamente implantados, mas deve ser realizada uma análise criteriosa do projeto do sistema de tratamento, com relação aos parâmetros de processo, projeto e operação, a fim de se eliminar possíveis “gargalos” ou limitações do próprio projeto. Porém de maior importância e imprescindível para a performance de remoção do nitrogênio, é a análise da alimentação do tratamento biológico - efluente bruto. A nitrificação, levada a cabo por bactérias nitrificadoras, muito sensíveis e expostas ao meio(⁵) pode ser interrompida com certa facilidade quando uma substância nova, com certo efeito tóxico, é introduzida juntamente com a alimentação, seja acidentalmente ou intencionalmente por necessidades operacionais. A análise histórica destes incidentes, complementada por uma avaliação precisa dos possíveis efeitos futuros sobre o sistema biológico de nitrificação, etapa principal e limitadora do processo de remoção de nitrogênio, proporcionará importantes premissas e considerações de projeto, que bem implementadas, impedirão ou atenuarão possíveis efeitos danosos causados por estes eventos.

Como foi mostrado nas tabelas 4 e 5, a influência do pH e substâncias químicas sobre a nitrificação, não foi ali contemplado um efeito que está sempre presente: a aclimação das bactérias aos meios e substâncias tóxicas.

Os sistemas biológicos de remoção de nitrogênio, principalmente os lodos ativados, podem resistir bem aos meios com altos níveis de toxidez. Para isto é necessário que este nível de toxidez seja mantido o mais constante possível. Assim é muito proveitoso se verificar criteriosamente, quando o tratamento não está com boa performance, a parte externa do tratamento, essencialmente a alimentação e se também ocorrem grandes variações de temperatura, descartes de lodo, aeração, uma vez que estes fatores influenciarão também a chamada parte interna do tratamento, como a formação dos flocos, o tipo de flora bacteriana, o desenvolvimento e produção das Nitrobacter e Nitrossomonas, o metabolismo, níveis de aeração, essenciais para se ter as zonas aeróbias e anóxicas, o tipo de reator e de alimentação, dentre outros fatores. Porém vamos separar melhor os fatores acima em dois grupos: 1º - Fatores incidentais, para os quais devem se caracterizar bem a forma, a natureza e as características da geração dos efluentes líquidos e 2º - Fatores de projeto, sendo fruto das tecnologias e conceitos podem ser adaptados e incrementados indefinidamente. Os fatores do segundo grupo dependem das definições dadas no projeto, enquanto que nos do primeiro é preciso se levar em conta que eles independem de definições ou decisões mas sim das características do processo produtivo e de sua geração das diversas correntes de efluentes e seus regimes de lançamento. Estes dois grupos bem entendidos em sua importância e bem definidos e caracterizados, levarão a ótimas performances do sistema de tratamento.

Nas zonas anóxicas, onde ocorre uma transferência limitada de oxigênio, as bactérias heterotróficas realizam a respiração dos nitratos. Nas zonas aeróbias, uma intensa transferência de oxigênio acontece para suprir as necessidades da nitrificação. Os fluxos dos efluentes alimentados e do lodo ativado, de forma peculiar de cada tratamento, vão de uma para outra zona conforme a caracterização dos dados de entrada, com teor de nitratos, de nitrogênio amoniacal, carga orgânica, salinidade, etc..

Considerações sobre os Processos Mistos de Remoção Biológica de Nitrogênio - Filme fixo mais Crescimento Suspenso ou Leito Móvel mais Crescimento Suspenso.

Estes processos são adotados para promover uma melhoria específica - no presente caso remoção do nitrogênio de efluentes líquidos, combinando a eficiência do tratamento com crescimento suspenso com a flexibilidade e o desempenho dos sistemas de filme fixo ou biolfilme.



Os parâmetros mais importantes para se avaliar a possibilidade de adaptação de uma estação de tratamento de efluentes são: O volume do tanque de aeração de Lodo Ativado, a capacidade do clarificador existente e a capacidade de aeração da planta. A capacidade de aeração não é, normalmente, a única limitação quando se adapta um tratamento para um sistema misto. É necessário considerar a melhoria para se chegar ao sistema misto. Muitas plantas, nos Estados Unidos, tem considerado a melhoria para um sistema misto, principalmente para remoção de nitrogênio, mas utilizam esta opção se outras não estão disponíveis ou não resultam numa capacidade de atender futuros requisitos de carga, ou ainda não existem áreas em quantidade suficiente para implantar processos suplementares. Os sistemas mistos podem também serem considerados quando uma planta necessita melhorar o tratamento de lodos ativados existente para atingir as etapas de nitrificação e denitrificação, em vez de construir e implantar novos reatores e clarificadores. Estes sistemas já são considerados como tecnologias para aumentar a capacidade de remoção de nutrientes, por um período intermediários, antes de se executar modificações ou construções, para aumento da capacidade e desempenho, através da implantação de um sistema novo de tratamento biológico.

Alguns projetos foram realizados adicionando-se um volume de um meio poroso igual a 10 a 30 % do volume sob aeração. Estudos recentes tem conseguido uma base cinética para cálculos de projeto. É necessário determinar a quantidade de suporte requerido para atingir as etapas de nitrificação e denitrificação, dentro do volume disponível do tanque de aeração. O primeiro passo é determinar quanta nitrificação pode ser conseguida através de melhorias no lodo ativado existente, sem a colocação do suporte, isto é, determinar o nível de performance que pode ser alcançado por melhorar o sistema de aeração, controle do IVL - Índice Volumétrico de Lodo, melhoria da sedimentação do clarificador, aumento da vazão de reciclo de lodo, etc. de modo a atingir uma melhor condição de nitrificação e denitrificação. Se esta melhoria implantada não alcançar a qualidade desejada no efluente tratado, com relação ao nitrogênio total ou amoniacal, o próximo passo é determinar a quantidade de biofilme necessário para aumentar a capacidade de nitrificação e denitrificação. É sempre fortemente recomendado que estes sistemas de biofilme sejam ensaiados em escala piloto, a fim de serem obtidos parâmetros e critérios específicos de projeto para o tratamento em questão.

A área superficial requerida de biofilme pode ser calculada a partir da Taxa de Nitrificação por superfície do meio [$\text{kg/m}^2/\text{d}$], da nitrificação adicional requerida e da área superficial do suporte.

O volume do tanque de aeração, requerido para conter o suporte do biofilme, depende da área superficial do biofilme por unidade de volume do tanque e pela percentagem de ocupação do suporte do biofilme.

A denitrificação, em sistemas mistos, obedece os mesmos requisitos da nitrificação. Em sistemas mistos que operam com mais de 1000 mg/L de biomassa não utilizam biofilme em zonas anóxicas para denitrificação. A denitrificação é atingida com os sólidos suspensos do lodo ativado em uma zona anóxica e o biofilme numa zona aeróbia. Isto se deve a dois fatores importantes: o lodo ativado tem ótima capacidade de denitrificar em zonas anóxicas - respiração ou oxidação carbonácea através do oxigênio quimicamente ligado ao nitrato e nitrito, e pela razão de os suportes de biofilme terem uma condição de, mesmo em zonas aeróbias, conseguir alguma denitrificação, podendo chegar, em alguns casos, a denitrificar 30% dos nitratos gerados na nitrificação. A fração dos nitratos denitrificados depende da concentração de DQO e oxigênio dissolvido no líquido que cerca o biofilme.

A faixa de operação típica de um reator misto situa-se em 1000 a 3000 mg/L. O limite inferior de operação para a quantidade de biomassa nos sólidos suspensos é o mesmo para os lodos ativados convencionais, sendo estipulado um valor de SSV suficiente para gerar um efluente clarificado. Em níveis de SSV abaixo de 1000 mg/L, pelo maior distanciamento ou dispersão das colônias no líquido, a floculação das mesmas é insatisfatória, requerendo a utilização de um coagulante. O limite superior, por outro lado, deve-se à dificuldade de se operar um sistemas de lodo ativado com suporte de biofilme com níveis de SSV acima de 3500 mg/L, principalmente se existir a tendência de acumular espuma na superfície do tanque de aeração. A espuma pode ficar presa na superfície do suporte do biofilme.

O tempo médio de retenção celular ou Idade do Lodo, determina a quantidade de nitrificação que pode ser atingida na biomassa suspensa em sistemas convencionais de lodos ativados. Quando a Idade do Lodo requerida para nitrificação é menor que a Idade do Lodo adotada na operação, significará que não existirá tempo suficiente para as bactérias nitrificadoras oxidarem todo nitrogênio amoniacal, resultando num teor mais alto de nitrogênio no efluente tratado.



O projeto dos sistemas de aeração deve ser realizado considerando-se, para um sistema misto, a aeração por ar difuso, podendo serem usados desde difusores de bolhas finas até os de bolhas grossas. Para meios de corda enrolada, difusores de bolhas finas e bolhas grossas tem sido utilizados.

Para sistemas de leito móvel com meios porosos podem ser utilizados tanto difusores de bolhas finas como grossas. Para sistemas de leito móvel com material plástico podem ser utilizados difusores de bolhas grossas.

Os sistemas mistos podem ser classificados conforme a utilização com meios porosos ou esponjosos soltos e flutuantes e sistemas com meio fixo (cordas, recheios, etc.). Cada tipo, conforme a aplicação, apresenta diversas vantagens e desvantagens.

Sistemas com meio fixo são mais simples de se aplicar porque eles requerem menos acessórios. Os meios flutuantes requerem grades ou telas para rete-los dentro do tanque de aeração. Isto pode causar problemas hidráulicos por obstrução do gradeamento.

Os sistemas de meio fixo tem que serem projetados de tal maneira que possam ser relocados dentro do tanque ou removidos para se acessar os difusores para manutenção. Os meios flutuantes podem ser bombeados para outro tanque, quando for necessário examinar os mesmos. Entretanto a redistribuição dos meios flutuantes, quando o reator voltar a operar, é uma tarefa um tanto difícil.

A preocupação, com sistemas de meio fixo, pode ser o odor quando o meio for desaguado. O biofilme pode gerar odores rapidamente quando for exposto à luz solar.

Ambos sistemas podem favorecer o aparecimento de populações de vermes, mas, geralmente, o sistema de meio fixo é mais vulnerável, embora este problema possa ser simples de controlar.

A colocação dos meios de suporte, fixos ou móveis, é importante devido ao efeito que a concentração do substrato vem sobre as Taxas de Remoção e a natureza da biomassa que se desenvolve sobre esses suportes. Com meios flutuantes em zonas de mistura completa está exposto a uma ampla faixa de concentração de substratos. Os meios fixos ficam expostos à apenas variações de fluxo e carga. A locação do meio, em uma certa extensão, para os meios fixos é mais crítico para se alcançar uma performance efetiva do que com sistemas de meios flutuantes.

Os sistemas de Reatores de Biofilme de Leito Móvel são mais diretos e simples do que aqueles mistos - lodo ativado mais leito fixo por duas razões: não existe sólidos suspensos no líquido e existem muitos mais dados disponíveis para os reatores móveis de biofilme.

O projeto e dimensionamento de Reatores de Biofilme de Leito Móvel depende das características do efluente bruto, temperatura, área disponível, custo de energia, especificações a serem atingidas de DBO e Nitrogênio total.

Reatores de biofilme tem que operar com altos níveis de oxigênio dissolvido, por dificuldades difusionais. Na remoção de DBO uma pequena fração da matéria orgânica facilmente biodegradável é rapidamente removida. Para remoção das demais frações orgânicas a hidrólise é, provavelmente, o fator limitante.

CONCLUSÃO

A cinética química da nitrificação e da desnitrificação é bastante simples, tendo sido criado, nos últimos anos, um grande número de modelagens - função também de uma grande número de processos diferenciados, para melhor explicar e compreender a função e tipo de atividade dos microorganismos que causam as reações biológicas de remoção das formas de nitrogênio amoniacal.

Foram mostradas, após as demonstrações da cinética química, os diversos tipos de Tratamentos Biológicos empregados para se conseguir altas eficiências de nitrificação e desnitrificação, suas vantagens e desvantagens. O conhecimento da cinética das reações de nitrificação e desnitrificação é muito útil e necessário para projetos de Estações de Tratamento de Efluentes Líquidos, assim como para escolher o tipo de processo e suas peculiaridades e características do tratamento, mas é preciso levar em conta que fatores externos ao tratamento, muito frequentemente, são os que devem ter maior atenção e consideração. Todo sistema biológico, principalmente quando se trata de nitrificação - processo conduzido por bactérias muito sensíveis à



variações de toxidez do meio, tem suas limitações quando opera com cargas variáveis e com choques de toxidez e até mesmo de salinidade. É fundamental que, quando se projetar um sistema de remoção de nitrogênio, independentemente do tipo de processo escolhido, se elabore um diagnóstico claro a respeito das fontes geradoras de efluentes líquidos, seus regimes de lançamento, suas características e variações, pois estas condições das fontes geradoras afetarão muito a performance de remoção de nitrogênio. Agindo desta forma serão evitados alguns problemas, embora problemas de desempenho surjam normalmente em função de situações inusitadas que sempre se apresentem.

No presente trabalho foram apresentados as diversas tecnologias, e suas peculiaridades, para se chegar a uma efetiva remoção de nitrogênio em efluentes líquidos. Dentre os processos apresentados é importante destacar os processos de Lodos Ativados, os Reatores de Filme Fixo e os Reatores de Crescimento Combinado. Estes últimos são muito utilizados para adaptar e aumentar a capacidade de Estações de Tratamento existentes, capacitando-as, se for o caso, para a remoção de nitrogênio.

É possível se estudar e avaliar tratamentos de efluentes líquidos com vistas a se introduzirem etapas específicas, tanto na fase de projeto, como no próprio tratamento, a fim de se atender a legislação vigente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.C. ANTHONISEN, R.C. LOEHR, T.B.S. PRAKASAM, E.G. SRINATH. Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. Journal WPCF, vol.48 - n° 5 - May 1976
2. C. W. RANDALL, DAVID BUTH. Nitrite Build-Up In Activated Sludge Resulting From Temperature Effects. Journal WPCF, vol.56 - n° 9 - September 1984.
3. DONALD J. THIEL. Envirex Bionutre Process.
4. FERREIRA, E. S. RIBEIRO, FLAVIO C., TAVARES, JOSÉ LUIZ - Solução de Problemas de Remoção de Nitrogênio em Tratamento Biológico dos Efluentes Líquidos da Refinaria Ipiranga - Seminário Ambiental ABES. Porto Alegre, Outubro, 1998.
5. GEORGE W. SMITH, DONALD J. THIEL. Total Nitrogen Removal at The Lake Geneva, Wisconsin, WWTP - Envirex - October 30, 1986.
6. G.T. DAIGGER, M.H. ROBBINS, JR., B.R. MARSHALL. The Design of a Selector to Control Low F/M Filamentous Bulking.
7. J. PATOCZKA, A.T. WATKIN, W. ECKENFELDER. Wastewater Treatment. Chemical Engineering - September 2, 1985.
8. METCALF & EDDY Wastewater Engineering - Treatment / Disposal / Reuse. - 3rd Edition - 1991.
9. M. BECCARI, R. PASSINO, R. RAMADORI, V. TANDOI. Kinetics of Dissimilatory Nitrate and Nitrite Reduction in Suspended Growth Culture - - Journal WPCF, vol.55 - n° 1 - January 1983.
10. R. B. GROSZ. Upgrading Biological Systems to Improve Performance and Really Meet Effluent Standards - Envirex.
11. R.D. NEUFELD, A.J. HILL, D.O. ADEKOYA. Phenol and Free Ammonia Inhibition to Nitrossomonas Activity. - University of Pittsburgh - 1979.
12. U.S. EPA, 1993 - Process Design Manual for Nitrogen Control. EPA/625/R-93/010. Washington, DC.
13. W. ECKENFELDER. Tratamento de Efluentes Químicos - Algumas Estratégias e Alternativas. - Revista Química Industrial n° 53.
14. W. ECKENFELDER - Principles of Biological Treatment. J. MUSTERMAN - Biological Nitrification and Denitrification. W. ECKENFELDER - Carbon Adsorption. SEMINÁRIO DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA - GERENCIAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS - Tópicos Avançados - São Paulo, 18 a 20 de Junho de 1996.