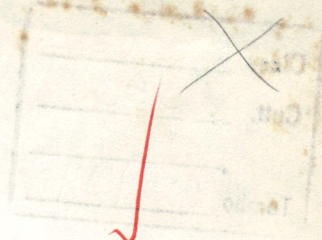


no 604- REPIDISCA



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

NITRIFICAÇÃO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO DE
MANTA DE LODO (UASB) EM FILTRO AERÓBIO



JENNY ALEXANDRA RODRÍGUEZ VICTORIA

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016722

Dissertação apresentada à
Escola de Engenharia de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do
título de Mestre em Hidráulica
e Saneamento

ORIENTADOR: PROF. DR. EUGÊNIO FORESTI

SÃO CARLOS
ESTADO DE SÃO PAULO
DEZEMBRO, 1993

Class. Yese - FESC

Cutt. 6230.

Tombo 032194

Eng. Sanitaria

31100016722

0739796



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eugênio Foresti, pela orientação e ensinamentos, minha gratidão e admiração.

Aos funcionários do laboratório de Saneamento da EESC, pelo auxílio durante a execução dos análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

A todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA UTILIZADA	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO	5
3.1.1. Composição	5
3.1.2. Concentração	7
3.2. REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)	13
3.3. NITRIFICAÇÃO	18
3.3.1. Formas e Transformações do Nitrogênio no Tratamento das Águas Residuárias	18
3.3.2. Nitrificação Biológica	26
3.3.3. Nitrificação em Sistemas de Crescimento Fixo	41
3.3.4. Filtros Aeróbios	45
3.3.4.1. Nitrificação em Filtros Aeróbios	49
4. METODOLOGIA	62
4.1. INSTALAÇÃO PILOTO	62
4.1.1. Descrição Geral	62
4.1.2. Reator Anaeróbio	63
4.1.3. Reator Aeróbio	65
4.2. SUBSTRATO UTILIZADO	66
4.3. FASES DE OPERAÇÃO	69
4.4. PROCEDIMENTO DE COLETA E DE ANÁLISE DE AMOSTRAS	72
4.4.1. Amostragem	72
4.4.2. Determinações Analíticas	72
5. RESULTADOS	75

6. DISCUSSÃO	96
6.1. DESEMPENHO DO REATOR ANAERÓBIO	
6.2. DESEMPENHO DO FILTRO AERÓBIO	96
7. CONCLUSÕES	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE	111
	118

NOMENCLATURA UTILIZADA

A	: Afluente
ABES	: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
AGV	: Ácidos Graxos Voláteis (mg A. Ac./l)
ASCE	: American Society of Civil Engineers
°C	: Graus Centígrados
COT	: Carbono Orgânico Total (mg/l)
DBO	: Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/l)
DQO	: Demanda Química de Oxigênio (mg/l)
DQOb	: DQO bruta (mg/l)
DQOc	: DQO centrifugada (mg/l)
E	: Efluente
EPA	: Environmental Protection Agency
h	: Hora
K_d	: Coeficiente de respiração endógena
K_i	: Constante do produto
K_I	: Coeficiente de inibição, mg/l
K_s	: Constante de velocidade média, ML ⁻³
NH₄⁺	: Íon amônia
NH₃	: Nitrogênio Amoniacal
N-orgânico	: Nitrogênio Orgânico
NTK	: Nitrogênio Total Kjeldahl
PVC	: Cloreto de Polivinila
S	: Concentração limitante de substrato, ML ⁻³
S₀	: Concentração no líquido
S_s	: Concentração na interface líquido-biofilme
S_f	: Concentração do reagente limitante
ST	: Sólidos Totais
SST	: Sólidos Suspensos Totais
SSV	: Sólidos Suspensos Voláteis
SDT	: Sólidos Dissolvidos Totais

T_{em}	: Temperatura
TDH	: Tempo de Detenção Hidráulico
TRC	: Tempo de Retenção Celular
$\hat{\mu}$: Taxa de crescimento máxima de microrganismos, T^{-1}
μ	: Taxa de crescimento específica líquida, T^{-1}
μ_{MAX}	: Taxa de crescimento máxima específica
UASB	: Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo
WEF	: Water Environment Federation
WPCF	: Water Pollution Control Federation
Y	: Coeficiente de produção celular

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição dos Esgotos Sanitários	7
Tabela 3.2	Concentrações de Substâncias Minerais nos Esgotos Sanitários	8
Tabela 3.3	Classificação do Esgoto Sanitário em Termos de DBO e DQO	9
Tabela 3.4	Classificação do Esgoto Sanitário em Termos de Diversos Parâmetros	10
Tabela 3.5	Análises de Esgotos Sanitários em Países Tropicais e Temperados	11
Tabela 3.6	Composição Típica dos Esgotos Sanitários em Algumas Cidades de América Latina	12
Tabela 3.7	Resumo de Resultados Obtidos em Reatores UASB no Tratamento de Esgoto Sanitário	17
Tabela 3.8	Nitrogênio no Esgoto Sanitário	24
Tabela 3.9	Remoção de Nitrogênio no Tratamento Convencional de Águas Residuárias Municipais	25
Tabela 3.10	Eficiências de Remoção de Nitrogênio Total	25
Tabela 3.11	Consumo de Alcalinidade e de Oxigênio no Processo de Nitrificação	29
Tabela 3.12	Rendimentos de Nitrificação por Bactérias Autótrofas (A) e Bactérias Heterótrofas (H)	30
Tabela 3.13	Valores Típicos de Coeficientes Cinéticos para Nitrificação	34
Tabela 3.14	Tipos de Filtros Aeróbios Segundo as Cargas Aplicadas Características de Alguns Meios Filtrantes	46 47
Tabela 3.15	Caracterização do Recheio do Filtro Aeróbio	65
Tabela 4.1	Composição do Esgoto Sanitário Sintético	67
Tabela 4.2	Composição das Soluções de Sais Minerais Usadas na	
Tabela 4.3	Preparação Esgoto Sanitário Sintético	68

LISTA DE TABELAS (continuação)

Tabela 4.4	Composição da Solução Traço de Metais Usada na Preparação do Esgoto Sanitário Sintético	69 70
Tabela 4.5	Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético	71
Tabela 4.6	Características Operacionais do Reator UASB	72
Tabela 4.7	Fases de Operação do Reator Aeróbio	72
Tabela 4.8	Características Operacionais do Filtro Aeróbio	
Tabela 4.9	Frequência e Método de Análise dos Parâmetros a Estudar	74
Tabela 5.1	Variação dos Parâmetros pH, Temperatura, Alcalinidade e Ácidos Voláteis do Afluente e Efluente do Filtro	81
Tabela 5.2	Variação dos Parâmetros NTK, Nitrogênio Amoniacal, Nitritos e Nitratos do Afluente e Efluente do Filtro	82
Tabela 5.3	Variação dos Parâmetros DQO _B , DQO _C e Sólidos Totais do Afluente e Efluente do Filtro	82
Tabela 5.4	Porcentagem de Mineralização do Nitrogênio Orgânico no Reator UASB e Filtro	83 83
Tabela 5.5	Composição do Biogás no Reator UASB	
Tabela 5.6	Eficiência de Remoção de DQO e Nitrogênio no Reator UASB e Filtro	84
Tabela 5.7	Efeitos das Relações DQO/NTK e DQO/NH ₃ na Eficiência de Remoção de N-NH ₃	85
Tabela 5.8	Consumo de HCO ₃ ⁻ por Cada mg de N-NH ₄ ⁺ Oxidado	94
Tabela 6.1	Composição de Biogás Produzido em Reatores UASB	99

LISTA DE FIGURAS (continuação)

Figura 5.6	Variação da Concentração de Sólidos Totais Afluente e Efluente do Reator UASB	78
Figura 5.7	Variação da Concentração de Nitrogênio Amoniacal Afluente e Efluente do Reator UASB	79
Figura 5.8	Variação da Concentração de NTK Afluente e Efluente do Reator UASB	79
Figura 5.9	Variação da Concentração de Nitrogênio Orgânico Afluente e Efluente do Reator UASB	80
Figura 5.10	Variação da Temperatura Afluente e do Ar e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro	86
Figura 5.11	Variação do pH Afluente e Efluente e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro	86
Figura 5.12	Variação da DQO Total Afluente e Efluente e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro	87
Figura 5.13	Variação da Concentração de N-NH₃ Afluente e Efluente no Filtro	87
Figura 5.14	Variação da Concentração de NTK Afluente e Efluente no Filtro	88
Figura 5.15	Variação da Concentração de Nitrogênio Orgânico Afluente e Efluente no Filtro	88
Figura 5.16	Variação da Concentração de Sólidos Totais Afluente e Efluente no Filtro	89
Figura 5.17	Variação das Relações DQO/NTK e DQO/NH₃ e da Eficiência de Nitrificação no Filtro	89
Figura 5.18	Efeito da Relação DQO/NTK Sobre a Eficiência de Remoção de DQO Total no Reator UASB	90
Figura 5.19	Efeito da Carga Aplicada de NH₃ Sobre a Eficiência de Remoção de N-NH₃	90
Figura 5.20	Efeito da Concentração de N-NH₃ Afluente Sobre a Eficiência de Remoção de N-NH₃	91

LISTA DE FIGURAS (continuação)

Figura 5.21	Correlação Entre a Carga Aplicada de N-NH ₃ e a Concentração de Nitrato Efluente	91
Figura 5.22	Correlação Entre a Carga Aplicada de N-NH ₃ e a Concentração de Nitrito Efluente	92
Figura 5.23	Correlação Entre a Concentração de N-NH ₃ Efluente e a Concentração de Nitrato Efluente	92
Figura 5.24	Correlação Entre a Concentração de N-NH ₃ Efluente e a Concentração de Nitrito Efluente	93
Figura 5.25	Variação do Consumo de Alcalinidade com a Eficiência de Remoção de N-NH ₃	95
Figura 5.26	Comparação Entre os Consumos de Alcalinidade Medidos e Calculados	95

RESUMO

O estudo de nitrificação do efluente de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), foi levado a efeito utilizando-se filtro aeróbio de baixa taxa, construído em PVC e com anéis de PVC como material de recheio.


O reator anaeróbio foi alimentado com substrato sintético preparado a partir de constituintes orgânicos e inorgânicos comumente presentes em esgotos sanitários, e foi operado com parâmetros determinados como ótimos em trabalho anterior (Tempo de detenção hidráulico=9h). 24h

Apresentam-se, neste trabalho, os principais resultados obtidos na operação contínua dos reatores, durante 114 dias consecutivos, divididos em duas fases, de acordo com os valores de temperatura do esgoto (Fase 1: 20 a 21°C; Fase 2: 17 a 25°C).

A concentração de nitrogênio amoniacal efluente do filtro aeróbio, foi significativamente afetada pela carga aplicada e pela concentração afluenta de nitrogênio amoniacal. As concentrações de nitrito e nitrato obtidas, foram relacionadas à carga aplicada de nitrogênio amoniacal e à concentração efluente de nitrogênio amoniacal.

Os valores de conversão de nitrogênio amoniacal variaram de 22 a 83%, sendo a Fase 1, a que apresentou as maiores eficiências de nitrificação.

A taxa de nitrificação foi afetada com o aumento das relações DQO/NTK e DQO/NH₃.



Constatou-se que, a nitrificação é afetada significativamente pela combinação dos parâmetros pH, temperatura do esgoto, concentração de nitrogênio amoniacal e de matéria carbonácea (DQO) afluyente, não tendo sido possível avaliar a influência individual de cada um desses parâmetros no processo.

ABSTRACT

The study on the nitrification process of the effluent from an Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor was carried-out using a low loaded trickling filter, constructed of plastic containing random plastic nodules media.

The UASB reactor was fed with synthetic substrate prepared using organic and inorganic compounds commonly found in domestic sewage and operated under optimal parameters determined in a previous work (Hydraulic retention time=9 h).

Presented and discussed herein are the main results of continuous operation of the system during 114 days, divided in two phases according to the values of the wastewater temperature.

The ammonium concentration in the trickling filter effluent was significantly affected by the ammonium loading and influent ammonium concentration. Effluent nitrite and nitrate concentrations were also related to the influent ammonium loading and the effluent ammonium concentration.

The ammonium converting values ranged from 22 at 83%, Phase 1, showing greater nitrogen converting value. Nitrification was affected by the increase of the ratios DQO/TKN and DQO/NH₃.

1. INTRODUÇÃO

↙ O crescimento populacional, aliado ao fenômeno da urbanização, tem ocasionado efeitos negativos sobre o ambiente, tais como a poluição e a degradação dos recursos naturais. A necessidade de reverter a tendência à degradação requer medidas de controle da poluição, a fim de assegurar a não ocorrência de prejuízos irreparáveis, sob o ponto de vista do meio ambiente, mesmo nas áreas menos desenvolvidas. Diante da necessidade de controle, torna-se lógico que se deve considerar a melhor tecnologia disponível quando ela oferecer vantagens significativas em comparação com outras técnicas (Braile, 1979).

↘ A aplicação de sistemas de tratamento deve ser conseguida com o desenvolvimento de sistemas confiáveis, simples, econômicos e de fácil operação e manutenção.

⊗ O tratamento anaeróbio é uma tecnologia que oferece efetiva proteção do meio ambiente, a baixo custo; produz energia e, sendo comparado com a unidade de tratamento aeróbio requer, em geral, menor espaço. O tratamento anaeróbio necessita integração em um programa de tratamento global, porque para se obter uma completa remoção e recuperação ou reutilização de poluentes, também outros sistemas de tratamento são requeridos (Lettinga et al, 1989).

Através de pesquisas iniciadas em 1974, foi desenvolvido o reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB), para tratamento de substratos solúveis ou contendo sólidos em suspensão. Experiências realizadas na Holanda desde

1976, demonstraram a aplicabilidade do reator UASB para o tratamento de esgotos sanitários.

A disponibilidade de dados sobre a aplicação dos processos anaeróbios a número crescente e diversificado de águas residuárias, especialmente na aplicação dos sistemas UASB ao tratamento de esgotos sanitários, faz com que outros aspectos devam continuar sendo estudados, com o objetivo de otimizar o tratamento de tais despejos que serão descarregados nos corpos receptores, pois cada dia é maior a quantidade de água retirada dos rios e maior e mais diversa a poluição neles descarregada.

Com o aumento da reutilização da água, surgem problemas que podem torná-la imprópria para os usuários de jusante, a menos que sejam adotados métodos avançados de tratamento de despejos e de água de abastecimento.

Assim, nota-se uma crescente preocupação em relação aos compostos de nitrogênio presentes nos efluentes de estações de tratamento de águas residuárias, tendo em vista os efeitos secundários que provocam no meio aquático e na saúde do Homem. Nos corpos receptores de água, a presença de compostos de nitrogênio provenientes das águas residuárias, podem estimular o crescimento de organismos aquáticos, causando a eutrofização, e a depleção do teor de oxigênio. A amônia, pode ser tóxica para peixes, pode afetar a eficiência na desinfecção com cloretos, apresenta perigo à saúde pública e afeta a reutilização das águas residuárias na indústria.

Essa conscientização relativamente recente, redundou na maior atenção a pesquisas e a aplicações concernentes com concepções mais avançadas para os processos de nitrificação e desnitrificação. Nessa área, além de aprimorarem-se configurações de sistemas convencionais, também tem-se procurado evoluir no conhecimento da potencialidade do emprego de reatores de filme fixo, para esse fim (Campos, 1989).

Os filtros aeróbios de baixa taxa fornecem, em geral, efluentes com elevado grau de nitrificação (75 - 90%) e são consideradas unidades simples do ponto de vista operacional. Por esse motivo, podem se constituir em alternativa para nitrificação de efluentes de processos anaeróbios.

No sistema estudado, se utilizaram um processo anaeróbio para remoção de matéria carbonácea e um processo aeróbio para remoção de

nitrogênio na forma amoniacal. O sistema foi constituído por dois reatores, sendo o primeiro, um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), e o segundo, um filtro aeróbio de baixa taxa.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é a verificação da capacidade do filtro aeróbio de baixa taxa de promover a nitrificação dos efluentes de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pretende-se abordar na presente revisão a composição dos esgotos, principalmente sanitários, com o objetivo de identificar os componentes orgânicos e inorgânicos do esgoto sintético a ser utilizado no laboratório para o desenvolvimento desta pesquisa.

A presente revisão pretende, também, abordar outros aspectos já conhecidos dos processos anaeróbios, sob o ponto de vista do desempenho do reator UASB no tratamento de esgotos sanitários. Igualmente será analisado o funcionamento dos filtros aeróbios como uma possibilidade de pós-tratamento do efluente do UASB, no que se refere a nitrificação, apresentando os principais aspectos da bioquímica e microbiologia, assim como dos estudos feitos acerca deste processo.

3.1. COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO

3.1.1. Composição

O esgoto sanitário é composto de constituintes físicos, químicos e biológicos. É uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, em suspensão ou dissolvidas na água.

Segundo Uehara (1989), o líquido em si nada mais é que o meio de transporte das inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas e de

microrganismos eliminados pelo Homem diariamente.

Apesar de haver um número muito grande de constituintes que compõem a matéria orgânica dos esgotos, existe um grupo de compostos básicos que se encontram presentes, sendo eles: proteínas, carboidratos e lipídios, juntamente com os produtos resultantes de sua decomposição.

A matéria inorgânica contida nos esgotos é devida principalmente à presença de areia e de substâncias minerais dissolvidas. A concentração desses constituintes pode ser aumentada através da evaporação natural que ocorre nos sistemas de esgotos (Metcalf e Eddy, 1979).

A Figura 3.1 mostra a composição simplificada dos esgotos sanitários.

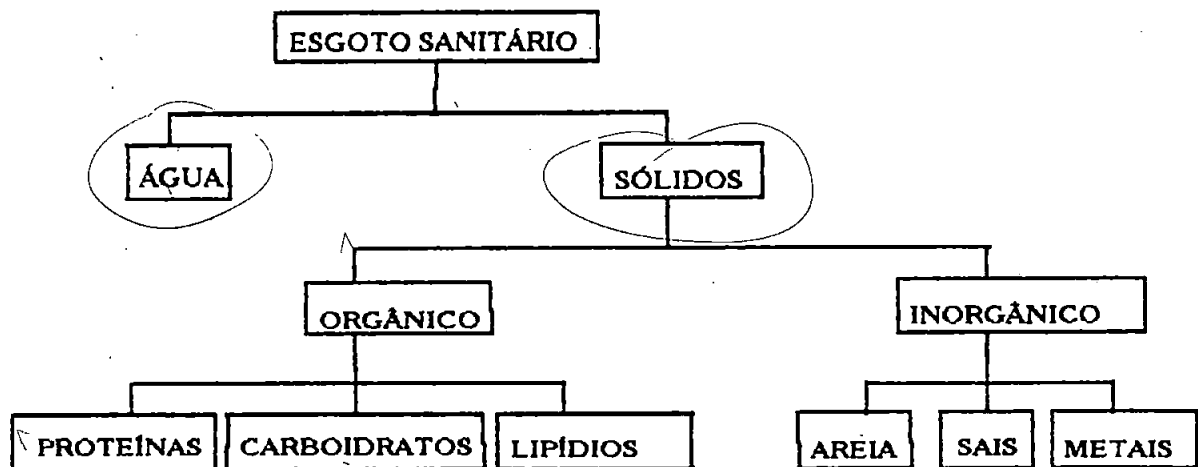


Figura 3.1 Composição do Esgoto Sanitário

Fonte: Tebutt (1977)

Na Tabela 3.1, apresenta-se a composição dos esgotos sanitários segundo vários autores.

Na Tabela 3.2 apresentam-se dados típicos de concentração de substâncias minerais presentes nos esgotos sanitários.

Tabela 3.1 Composição dos Esgotos Sanitários

REFERÊNCIA	ÁGUA	SÓLIDOS		
		INORGÂNICOS		ORGÂNICOS
HUNTER et al (1965)	-	20%	80%	19% Aminoácidos 24% Carboidrato 17% Lipídios
SCOTTI (1968)	80%	20%		40% Proteína 50% Carboidrato 10% Lipídios
JORDÃO E PESSOA (1975)	99,92%	0,08% sendo:		40-60% Proteína
		30%	70%	25-50% Carboidrato 10% Lipídios
TEBUTT (1977)	99,9%	0,1% sendo:		65% Proteína
		30%	70%	25% Carboidrato 10% Lipídios
NUCCI et al (1978)	99%	40% sendo:		
		40%	60%	40% Em suspensão 60% Dissolvidos
METCALF e EDDY (1979)	-	50%	50%	40-60% Proteína 25-50% Carboidrato 10% Lipídios

3.1.2. Concentração

Segundo Mara (1979), quanto maior for a quantidade de matéria orgânica existente no esgoto, maior será a sua concentração, a qual é normalmente avaliada pelos parâmetros DBO e DQO.

Segundo Imhoff (1986), a concentração das substâncias existentes nos esgotos sanitários, depende da quantidade de água consumida por habitante por dia, bem como dos hábitos alimentares, da existência ou não de águas pluviais misturadas e de outros fatores.

Tabela 3.2 Concentrações de Substâncias Minerais nos Esgotos Sanitários

Constituinte	Concentração mg/l
Anions:	
Bicarbonato (HCO_3)	5 a 100
Carbonato (CO_3)	0 a 10
Cloreto (Cl)	20 a 50
Nitrato (NO_3)	20 a 40
Fosfato (PO_4)	20 a 40
Sulfeto (SO_4)	15 a 30
Cations:	
Cálcio (Ca)	15 a 40
Magnésio (Mg)	15 a 40
Potássio (K)	7 a 15
Sódio (Na)	40 a 70
Outros:	
Alumínio (Al)	0,1 a 0,2
Boro (B)	0,1 a 0,4
Flúor (F)	0,1 a 0,4
Ferro (Fe)	0,2 a 0,4
Manganês (Mn)	0,2 a 0,4
Sílica (SiO_2)	2 a 10
Alcalinidade Total	100 a 150 a
Sólidos Dissolvidos Totais	150 a 400

a expresso como CaCO_3

Fonte: Metcalf e Eddy (1979)

A matéria orgânica expressa em termos de DBO produzida por pessoa, por dia, varia de país para país e as diferenças são devidas, principalmente, às variações em quantidade e qualidade dos despejos provenientes das atividades domésticas do que dos resíduos humanos propriamente ditos, embora as variações nas dietas alimentares sejam importantes (Mara, 1979).

Em termos de DBO e DQO, o esgoto sanitário pode ser classificado como fraco, médio, forte e muito forte. Os valores correspondentes a cada caso são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Classificação dos Esgotos Sanitários em Termos de DBO e DQO

Esgoto	DBO₅, 20°C mg/l	DQO mg/l
Fraco	< 200	< 400
Médio	350	700
Forte	500	1000
Muito Forte	> 750	> 1500

Fonte: Mara (1979)

Os esgotos sanitários também podem ser classificados como fraco, médio e forte em termos de outros parâmetros. Na Tabela 3.4 é apresentada esta classificação.

Resultados de análises típicos de esgotos sanitários em países tropicais e temperados são apresentados na Tabela 3.5.

Apresenta-se na Tabela 3.6, a composição típica dos esgotos sanitários de algumas cidades do Brasil, Colômbia e Bolívia.

Tabela 3.4 Classificação dos Esgotos Sanitários em Termos de Diversos Parâmetros

Constituinte	Concentração (mg/l)		
	Forte	Médio	Fraco
Sólidos Totais	1200	720	350
Sólidos Dissolvidos Totais	850	500	250
Sólidos Dissolvidos Fixos	525	300	145
Sólidos Dissolvidos Voláteis	325	200	105
Sólidos em Suspensão	350	220	100
Sólidos em Suspensão Fixos	75	55	20
Sólidos em Suspensão Voláteis	275	165	80
Sólidos Sedimentáveis (ml/l)	20	10	5
DBO ₅ , 20°C	400	220	110
COT	290	160	80
DQO	1000	500	250
Nitrogênio Total	85	40	20
Nitrogênio Orgânico	35	15	8
Nitrogênio Inorgânico	50	25	12
Nitritos	0	0	0
Nitratos	0	0	0
Fósforo Total	15	8	4
Fósforo Orgânico	5	3	1
Fósforo Inorgânico	10	5	3
Cloretos *	100	50	30
Alcalinidade (CaCO ₃)	200	100	50
Graxas	150	100	50

* dependendo do sistema de abastecimento de água

Fonte: Metcalf e Eddy (1979)

Tabela 3.5 Análises de Esgotos em Países Tropicais e Temperados

Lugar	DBO ₅ mg/l	SST mg/l	SDT mg/l	Clorctos mg/l	N-NH ₃ mg/l
Nairobi (Quênia)	448	550	503	50	67
Kodun l. (India)	282	402	1060	205	30
Lima (Peru)	175	196	1187	-	-
Herz l. (Israel)	285	427	1094	163	76
Allen t. (EUA)	213	186	502	96	12
Yeovil (Inglã.)	324	321	-	315	29
C.grande (Brasil)	288	313	1195	368	43

Fonte: Mara (1979)

Tabela 3.6 Composição Típica dos Esgotos Sanitários em Algumas Cidades de América Latina

Constituinte (mg/l)	Concentração (mg/l)					
	Brasil		Colômbia		Bolívia	
	São Paulo *	Florianópolis**	Call ***	Medellin ***	El kenko ****	Sta. Cruz ****
DBO ₅	128-151	357	130-190	202	120-315	210
DQO	265-316	627	285-405	397	351-693	475
SST	123-170	376	169-190	215	352-571	108
SDT	-	-	-	249	-	450
SSV	2	297	60-75	150	-	-
ST	600	872	-	464	-	558
NTK	25	54	14-15	21	-	-
N-Orgânico	-	-	5-7	-	-	-
N-NH ₃	15	30	8-9	-	-	42,3
Fósforo Total	3,4	9,9	3	8	-	6,9
Alcalinidade ^a	-	198	120	-	-	306
pH ^b	-	6,2-7,6	7-7,2	-	-	7,5
AGV	-	39	-	-	-	-

^a expresso como CaCO₃

^b expresso em unidades

Fonte: * Vieira (1988)

** Barbosa (1989)

*** Torres (1992)

**** Revista de Ingeniería Sanitaria - Bolivia (1987)

3.2 REATOR ANAERÓBIO DE MANTA DE LODO (UASB)

O interesse crescente em ampliar as possibilidades de utilização do processo anaeróbio para tratamento de resíduos industriais e sanitários tem estimulado a realização de pesquisas neste campo.

Através da melhor compreensão dos processos metanogênicos, teve origem o desenvolvimento cada vez mais acelerado de novos tipos de reatores anaeróbios, os chamados reatores não convencionais, cujo princípio básico é a retenção no sistema da maior parte da massa bacteriana formada, impedindo sua eliminação com o efluente.

O desenvolvimento desses reatores permitiu desvincular o tempo de retenção celular (TRC) do tempo de detenção hidráulico (TDH). Dessa forma, esses novos reatores são capazes de operar com tempos de detenção hidráulicos reduzidos e, conseqüentemente, com volumes reduzidos, tornando-se mais atrativos e mais viáveis economicamente, em relação aos sistemas convencionais (Souza, 1982).

Segundo Speece (1983), os reatores não convencionais, são os seguintes: o filtro anaeróbio, o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) e os reatores de leito fluidificado e leito expandido.

AO reator anaeróbio de manta de lodo tem demonstrado ser um dos tipos de reatores mais adequados ao tratamento anaeróbio de efluentes líquidos, devido à simplicidade de operação, à assimilação de altas cargas orgânicas, à manutenção de altos tempos de retenção celulares e ao reduzido tempo de detenção hidráulico utilizados para processamento do efluente. Uma das desvantagens críticas em relação a este reator é a partida do processo, que ocorre muito lentamente.

Levando-se em conta que o processo anaeróbio tem sido pesquisado de forma bastante intensa e continua no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-USP, e que já existem diversos trabalhos atuais de alto nível sobre o assunto, a descrição do processo anaeróbio não será especificamente abordada na presente revisão. Procurou-se direcionar a presente revisão para os trabalhos feitos sobre o tratamento de esgotos sanitários.

As primeiras experiências com reator UASB para o tratamento de esgoto sanitário sob condições de clima tropical, foram realizadas na

Holanda por Lettinga e colaboradores (1981), citado por Barbosa (1989), em reator de 6 m³ inoculado com lodo digerido, à temperatura controlada de 20°C e TDH de 8 a 18 h. Obteve-se eficiência de remoção de DQO (solúvel) de 75%, com TDH de 8 h.

Em estudos posteriores na mesma planta piloto, foi utilizado TDH de 8 h, e a temperatura variou entre 9,5 e 19°C e o reator operou sob a carga orgânica máxima de 2 kgDQO/m³.d. Obteve-se eficiência de remoção de DQO (solúvel) entre 55 e 80%. Os resultados demonstraram que as eficiências de remoção de DQO e produção de gás foram maiores na faixa de 15 a 19°C. Com temperaturas abaixo de 12°C, a eficiência de remoção foi significativamente reduzida (Grin et al, 1983, citado por Lettinga, 1984).

Para testar a possibilidade de auto-inoculação do reator UASB, Grin et al (1983), citado por Barbosa (1989), observaram o funcionamento de um reator de 118 l, submetido à faixa de temperatura entre 19 e 23°C e TDH entre 40 e 24 h. A remoção de DQO (solúvel) obtida depois de 6 meses de operação foi de 70%. Os resultados demonstraram a possibilidade de dar partida no reator UASB, para tratar esgotos sanitários, sem inoculação, sob condições de temperaturas maiores ou iguais a 20°C.

Em 1983, Lettinga et al operaram um reator UASB de 120 l, inoculado com lodo granular ativo (cultivado com água residuária de produção de açúcar de beterraba), para tratar esgoto sanitário sob condições de clima temperado. O TDH foi de 12 h, a carga hidráulica de 2 m³/d.m³ e a temperatura variou de 8 a 20°C. Obteve-se uma remoção de DQO (solúvel) entre 65 e 90%. Em época de chuvas, a remoção de DQO (solúvel) esteve entre 50 e 60%.

Schellinkhout et al (1985), reportaram sobre os resultados da operação de um reator UASB de 64 m³, para o tratamento de esgotos sanitários em Cali, Colombia. Foram utilizados TDH entre 3 e 8 h, e a temperatura variou entre 24 e 26°C. Obtiveram-se eficiências de remoção de DQO (solúvel) entre 80 e 83%, com TDH na faixa de 4 a 8 h e para a faixa de 3 a 3,5 h, foi obtida uma remoção de DQO (solúvel) entre 75 e 82%. Essas eficiências foram mantidas quando o processo foi submetido a variações no TDH de 2,2 h durante 12 h do dia e durante 6 h à noite. A partida do reator foi possível sem lodo de inóculo. Os resultados

demonstraram que o sistema UASB foi apropriado para o tratamento de esgotos sanitários sob condições de clima tropical. Os pesquisadores indicaram a necessidade de pós-tratamento para remoção de sólidos suspensos, nitrogênio amoniacal, fosfatos e patogênicos.

Schellinkhout et al (1988), citados por Barbosa (1989), reportaram os resultados da operação de um reator UASB de 35 m³, para o tratamento de esgotos sanitários em Bucaramanga, Colombia. A temperatura variou de 23 a 24°C a TDH de 5,2 h. Obteve-se uma remoção de DQO (total) de 66%.

Vieira (1992) e Vieira et al (1986), reportaram vários resultados de ensaios com reatores UASB aplicados ao tratamento de esgotos sanitários. Na operação de um reator de 106 l inoculado com lodo anaeróbio granular, a temperaturas médias de 20°C durante o inverno e de 23°C durante o verão, com TDH de 4 h, foram obtidas remoções de DBO (total) de 69% e de DQO (solúvel) entre 82 e 83% durante o inverno e o verão, respectivamente.

Na operação de um reator UASB de 120 m³ tratando esgoto sanitário, inoculado com lodo digerido, na faixa de temperatura de 21 a 25°C e TDH de 4,7 h, os mesmos autores encontraram eficiências de remoção de DBO (total) da ordem de 61% e de DQO (total) de 50%. Os resultados obtidos confirmaram os obtidos em laboratório. Ficou evidente a aplicabilidade do processo para o tratamento de esgotos a nível secundário, à temperatura ambiente e com tempo de detenção hidráulico reduzido (4 a 6 h). O reator forneceu efluente de qualidade estável, mas necessitou de um sistema posterior para sua desinfecção. O reator apresentou um aumento no teor de nitrogênio amoniacal da ordem de 25% e de NTK de 4%.

Man et al (1986), estudaram o funcionamento de três reatores UASB de diferentes volumes (0,12; 6 e 20 m³), temperaturas (7 a 18°C) e tempos de detenção hidráulico (7 a 14 h). Os resultados mostraram que o tratamento anaeróbio é muito eficiente a temperaturas tão baixas como 7 - 8°C, mas o TDH deve ser maior que 9 h.

Nobre et al (1987), reportaram sobre a remoção de DBO (total) de 78% e de DQO (solúvel) de 73%, em reator UASB de 3,7 m³, inoculado com lodo digerido e operado com TDH entre 10 e 18 h na faixa de temperatura entre 24 e 26°C.

Monroy et al (1988), citado por Barbosa (1989), reportaram sobre os resultados da operação de um reator UASB de 110 l para o tratamento de esgoto sanitário. O reator foi inoculado com lodo ativado adaptado anaerobiamente em regime de batelada. A temperatura variou entre 12 e 18°C e o TDH foi de 18 h. Obteve-se uma eficiência de remoção de DQO (total) de 65%.

Barbosa e Sant'anna (1989), operaram um reator UASB de 120 l para o tratamento de esgoto sanitário, na faixa de temperatura entre 19 e 28°C e TDH de 4 h. A partida do reator foi dada sem inóculo. Obteve-se uma remoção de DQO (solúvel) de 89%. Foi observado uma marcante granulação no lodo do reator. Os resultados obtidos indicam que é possível obter um lodo de alta sedimentabilidade, que pode permitir a redução do tempo de detenção hidráulico. A partida do reator sem inóculo, facilita sua operação assim como diminui seus custos.

Torres (1992), apresentou resultados obtidos durante a operação de um reator UASB de 10,5 l para o tratamento de esgoto sanitário sintético. Dois tipos de inóculo foram utilizados: lodo em digestão de uma estação de tratamento de esgotos sanitários e lodo granulado de uma estação de tratamento de esgotos de uma indústria produtora de suco de laranja. Foram utilizados TDH de 24, 18, 12, 9 e 6 h. Obteve-se uma eficiência média de remoção de DQO (total) de 73% para o TDH de 9 h, no experimento com lodo granular. No experimento com lodo em digestão, a eficiência de remoção de DQO (total) foi de 62% para TDH de 12 h. Os resultados indicaram que o desempenho do reator foi significativamente afetado por quedas de temperatura e variações da DQO afluente. Recomendou-se a continuação de estudo de sistemas de pós-tratamento para aumentar a eficiência de remoção de DQO e estudar a remoção de outros componentes comumente não removidos em reatores anaeróbios, como o nitrogênio amoniacal.

Na tabela seguinte, apresenta-se um resumo das principais pesquisas desenvolvidas no tratamento de esgotos sanitários em reatores de manta de lodo e, alguns de seus resultados.

Tabela 3.7 Resumo de Resultados Obtidos em Reatores UASB no Tratamento de Esgotos Sanitários

Referência	Temp (°C)	TDE (h)	SST (mg/l)	DQO _A (mg/l)	% Remoção		Gás
					DQO	SST	Hl/kg DQO adic.
Lettinga et al (1981)	20	18	-	550	55-75 b	-	200
	20	24	-	550	70 c	-	160
	20	8	-	500	75 c	-	115
Grin et al (1983)	15-19	8	-	500	65-80 c	-	130
	11-12	8	-	400	55-70 c	-	90
	9,5-10	8	-	500	55 c	-	50
Grin et al (1983)	19-23	24	-	460	70 c	-	115
Lettinga et al (1983)	8-20	12	-	500	65-90 c	-	200
	8-20	12	-	300	50-60 c	-	-
Vieira (1984)	35	4	88	341	83 c	61	118
Schellinkhout et al (1985)	24-26	4-8	215	267	80-83 c	70	-
	24-26	3-3,5	215	267	75-82 c	60	-
Vieira et al (1986)	20	4	188	424	82 c	69	100
	23	4	191	406	83 c	69	119
Man et al (1986)	12-18	7-12	-	600a	40-60 b	-	-
	7-8	9-1	-	600a	45-65 b	-	-
Nobre et al (1987)	24-26	10-18	-	660	85-91 c	-	140
Vieira (1988)	21-25	4,7	123	265	50 b	73	121
Schellinkhout et al (1988)	23-24	5,2	250	475 a	66 b	69	-
Monroy et al (1988)	12-18	18	154	465	65 b	73	-
Barbosa et al (1989)	19-28	4	376	627	89 c	72	80
Torres (1992)	21 a	9	195 a	536 a	75 c	-	-
	21 a	12	195 a	536 a	65 c	-	-

a: valor médio

b: % remoção DQO total

c: % remoção DQO solúvel

Fonte: adaptado de Barbosa (1989)

3.3. NITRIFICAÇÃO

A maior parte das estações de tratamento de águas residuárias, é projetada para diminuir o teor dos sólidos suspensos e de DBO. É claro que em muitos casos este grau de tratamento é insuficiente.

—> Nos corpos receptores de água, a presença de compostos de nitrogênio provenientes das águas residuárias, podem estimular o crescimento de organismos aquáticos, causando a eutrofização, e a depleção do teor de oxigênio. A amônia, pode ser tóxica para peixes, pode afetar a eficiência na desinfecção com cloretos, apresenta perigo à saúde pública e afeta a reutilização das águas residuárias na indústria.

Entre os compostos de nitrogênio, a amônia e o nitrito, são os mais tóxicos para os animais aquáticos (Yantarasi, 1992).

Um dos processos mais comuns e mais econômicos de remoção da amônia e do nitrito das águas residuárias é o processo biológico de nitrificação.

A presente revisão, compõe-se principalmente de estudos de nitrificação teóricos e experimentais a pequena escala, restringindo-se a sistemas de filme fixo (filtros biológicos, biodiscos, reatores de leito fluidificado), especificamente filtros aeróbios de baixa taxa, por ser o tema a ser desenvolvido nesta pesquisa. Outros processos, tais como lodos ativados (sistema de crescimento em suspensão), lagoas de oxidação, disposição no solo e processos físico-químicos, que são utilizados no controle do nitrogênio, não serão discutidos nesta revisão.

3.3.1. Formas e Transformações do Nitrogênio no Tratamento das Águas Residuárias

No ambiente, devido à atividade de microrganismos, o nitrogênio pode nos compostos nitrogenados, ter seu número de oxidação variando de -3 até +5: $\text{NH}_3^{(-3)}$, $\text{N}_2^{(0)}$, $\text{N}_2\text{O}^{(+1)}$, $\text{NO}^{(+2)}$, $\text{N}_2\text{O}_3^{(+3)}$, $\text{NO}_2^{(+4)}$, e $\text{N}_2\text{O}_5^{(+5)}$. As formas que mais possuem significado nos processos biológicos são: NH_3 (nitrogênio amoniacal); nitrogênio orgânico; N_2 (gás nitrogênio); N_2O_3 (sais nítricos) e N_2O_5 (sais nitrosos) (Sawyer e McCarty, 1967).

As transformações que ocorrem com o nitrogênio de um estado de oxidação a outro são realizadas por organismos vivos. Todas as formas de nitrogênio participam de ciclos na natureza, conforme apresentado esquematicamente na Figura 3.2.

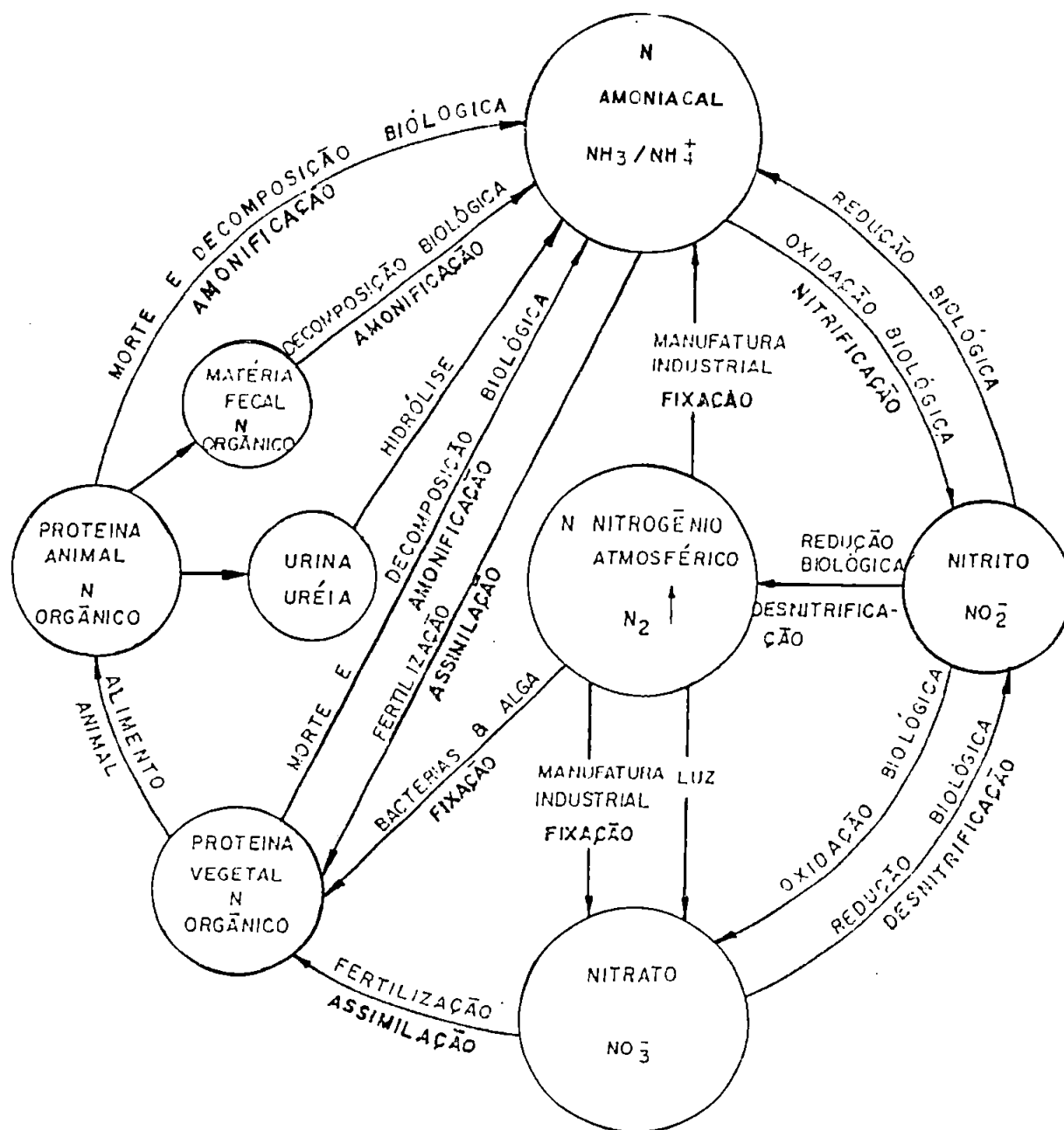


Figura 3.2 Ciclo do Nitrogênio

Fonte: Sawyer e McCarty (1967) apud Campos (1989)

O nitrogênio penetra no meio aquático procedente de fontes naturais e artificiais. As fontes naturais incluem a precipitação, o pó, o escoamento superficial e a fixação biológica. A atuação do homem na indústria, agricultura e urbanização, tem aumentado as quantidades de nitrogênio contida nessas fontes naturais. Em relação às atividades humanas que dão origem a compostos de nitrogênio, tem-se: o escoamento superficial das zonas urbanas, as águas residuárias municipais, os resíduos industriais e as infiltrações das fossas sépticas (Metcalf e Eddy, 1979).

Observando-se a Figura 3.2, nota-se que as principais transformações que ocorrem com os compostos de nitrogênio são: fixação, amonificação, assimilação, nitrificação e desnitrificação. Cada uma envolve um grupo particular de microrganismos e resulta em ganhos ou perdas de energia, que são úteis para determinar o tipo de reação que ocorre (EPA, 1975).

Em trabalhos mais específicos, se encontram as transformações denominadas nitritação (oxidação de NH_3 a NO_2^-), nitratação (oxidação de NO_2^- a NO_3^-), desnitratação (redução de NO_3^- a NH_3) e desnitratação (redução de NO_3^- a NO_2^-) (Campos, 1989).

Existem muitas reservas de nitrogênio: no solo, no lodo e nos sedimentos de rios, mares e lagoas. Esta reserva é do tipo inorgânico, insolúvel e não degradável. Outra fonte de nitrogênio encontra-se na atmosfera ($\text{N}_{2(g)}$), de onde é fixado a nitrogênio orgânico pelas descargas elétricas e pelos organismos fixadores de nitrogênio (este fenômeno é conhecido como fixação, no ciclo do nitrogênio).

O Homem pode também, de forma artificial, fixar o nitrogênio principalmente na indústria química. No meio aquático também ocorre a fixação do nitrogênio por microrganismos bentônicos e por algas cianofíceas, entre outras (Barnes e Bliss, 1983).

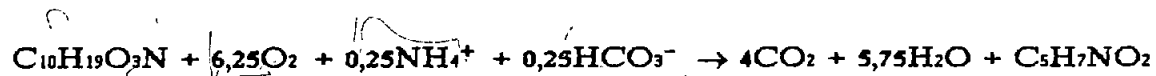
A transformação do nitrogênio ligado à matéria orgânica em amônia ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), é chamada amonificação:



A assimilação pode ser entendida como sendo a utilização do nitrogênio amoniacal e do nitrato por algas, bactérias, etc.,

para compor sua estrutura fisiológica.

Segundo citação feita por Campos (1989), admitindo-se que a composição das bactérias possa ser representada pela fórmula $C_5H_7N_2O$ e o conteúdo de matéria orgânica em esgotos sanitários por $C_{10}H_{19}O_3N$, a síntese bacteriana (assimilação) em meio aeróbio comumente é expressa da maneira seguinte:



De acordo com a equação anterior, a assimilação pode representar um papel importante na remoção de nitrogênio, porém essa eliminação é limitada em função da produção de lodo biológico. Parte do nitrogênio assimilado pode retornar ao meio líquido pelo processo de dissimilação ou por outros mecanismos.

A nitrificação e a desnitrificação são processos que envolvem, respectivamente, a transformação de nitrogênio amoniacal em nitritos e nitratos e destes a N_2 ou N_2O .

Nas águas residuárias, o nitrogênio pode existir em quatro formas: nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitritos e nitratos.

O nitrogênio na forma amoniacal, por sua vez, é composto por fração de íon amônia: NH_4^+ e por fração de gás amoníaco: NH_3 .

$$[N\text{-amoniacal}] = [N-NH_4^+] + [N-NH_3]$$

A distribuição do nitrogênio amoniacal total na forma de NH_4^+ e de NH_3 é determinada pelo pH e pela temperatura da água, de acordo com a seguinte equação:



Nas águas residuárias a valores de pH próximos do neutro encontra-se o nitrogênio amoniacal principalmente na forma de NH_4^+ . A distribuição do NH_4^+ e NH_3 em função do pH é a apresentada na Figura 3.3.

Nos esgotos sanitários, normalmente são encontrados os

seguintes compostos nitrogenados: compostos de amônia, aproximadamente 60% (carbonato de amônia e hidróxido de amônia), nitrogênio orgânico, aproximadamente 40% e, pequenas quantidades de nitritos e nitratos, menos do 1% (Barnes e Bliss, 1983; EPA, 1975; Manual WPCF, 1983).

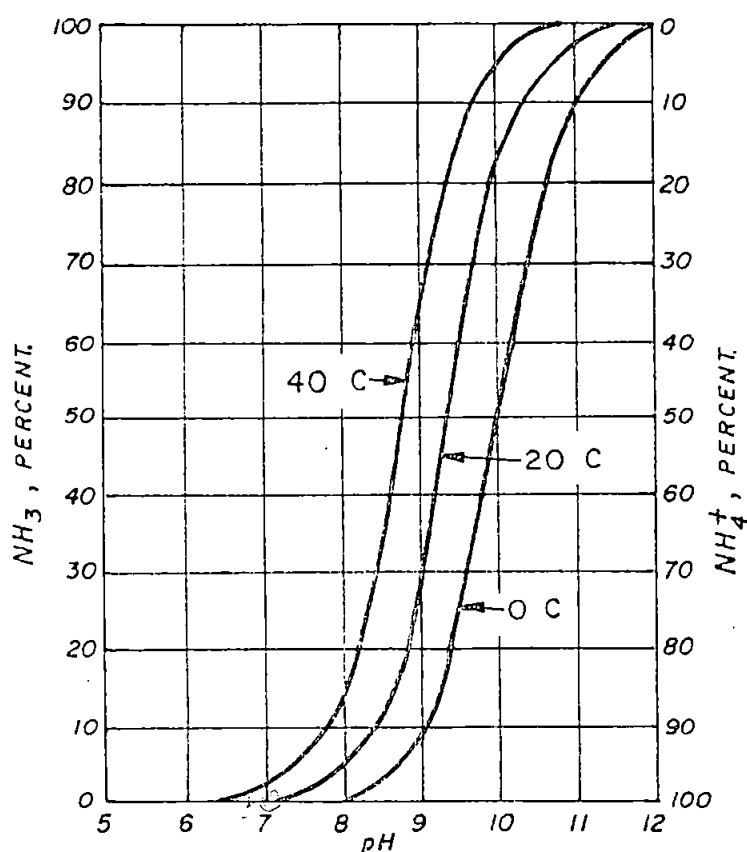


Figura 3.3 Efeitos do pH e a Temperatura na Distribuição do NH_3 e NH_4^+ na Água

Fonte: EPA (1975)

O nitrogênio amoniacal resulta da oxidação biológica da matéria nitrogenada, principalmente na forma de uréia presente nas fezes e material protéico, que por sua vez, se hidrolisa formando hidróxido de amônia (NH_4OH) (Braile, 1979).

O nitrogênio amoniacal também tem sua origem em atividades industriais e em efluentes de estações de tratamento de águas residuárias.

O nitrogênio orgânico, pode ter origens diversas, tais como: atividade de degradação de tensoativos, vitaminas, algas, bactérias, águas residuárias contendo proteínas, ácidos aminados, etc.; atividades agrícolas (herbicidas, pesticidas), e outras mais (Hovel et al, 1982).

Nas águas residuárias, o nitrogênio orgânico é encontrado nas moléculas de proteínas ou dos aminoácidos que ainda não foram assimilados. Os microrganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica utilizam, principalmente, os hidróxidos de amônia e sais amoniacais disponíveis, como fonte direta do nitrogênio para formação de material celular em se tratando de esgotos sanitários brutos. O nitrogênio orgânico só é utilizável após sua transformação em nitrogênio amoniacal (Braile, 1979).

O nitrogênio total oxidado é a soma dos nitritos e dos nitratos.

Os nitritos oxidam-se facilmente à forma de nitrato. O nitrito é um indicador de contaminação passada no processo de estabilização e poucas vezes excede de 1 mg/l na água residuária, e de 0,1 mg/l nas águas subterrâneas ou superficiais (Metcalf e Eddy, 1979).

Os nitratos têm suas origens principalmente nas atividades agrícolas e industriais, e também podem ser lançados em corpos receptores por estações de tratamento de águas residuárias que efetuam nitrificação (Hovel et al, 1982).

Os nitratos são encontrados em esgotos sanitários somente em pequenas quantidades, mas em efluentes de estações de tratamento com nitrificação, pode ser encontrado em concentrações acima de 30 mg/l (Manual WPCF, 1983).

Os nitratos são a forma mais oxidada do nitrogênio encontrado nas águas residuárias. Os nitratos podem variar em sua concentração de 0 a 20 mg/l em efluentes de águas residuárias, com uma faixa típica de 15 a 20 mg/l como nitrogênio (Metcalf e Eddy, 1979).

Concentrações típicas de nitrogênio no esgoto sanitário são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Nitrogênio no Esgoto Sanitário

Nitrogênio	Concentração mg/l	Geração kg/pessoa.ano
Total	20 a 85	3,4 a 5,0
Orgânico	8 a 35	0,7 a 1,0
NH ₃ /NH ₄ ⁺	12 a 50	2,7 a 4,0

Fonte: Manual da WPCF (1983)

A maioria dos efeitos do tratamento convencional das águas residuárias sobre o nitrogênio é o resultado das transformações biológicas que ocorrem no tratamento secundário. A fixação do nitrogênio não tem importância significativa, enquanto que as outras transformações: assimilação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, podem ocorrer sob condições adequadas. Essas condições podem ser manipuladas para reduzir a concentração de nitrogênio e controlar a forma na qual sairá no efluente tratado (Barnes e Bliss, 1983).

Na Tabela 3.9, apresentam-se alguns dados sobre o efeito do tratamento primário e secundário, na transformação e remoção do nitrogênio. A sedimentação primária remove só a parcela de nitrogênio orgânico que está associada com os sólidos sedimentáveis; o nitrogênio orgânico dos sólidos dissolvidos e coloidais e as formas inorgânicas não são afetadas por ela.

Porcentagens de remoção de nitrogênio total em estações de tratamento de águas residuárias sem tratamento avançado, são apresentados na Tabela 3.10.

Durante o tratamento biológico, em filtros aeróbios e sistemas de lodos ativados convencionais (sem nitrificação), por exemplo, uma parcela do nitrogênio inorgânico é usado no crescimento de nova biomassa (assimilação), sendo responsável por cerca de 30% da remoção de NTK, enquanto que a amônia é produzida a partir do nitrogênio orgânico (amonificação), como resultado da degradação por microrganismos em seu processo de respiração (Barnes e Bliss, 1983). A hidrólise da uréia apresenta-se completa no efluente secundário.

Tabela 3.9 Remoção do Nitrogênio no Tratamento Convencional de Águas Residuárias Municipais

Forma de Nitrogênio	Água Residuária Bruta (mg/l)	Efluente Primário		Efluente Secundário	
		mg/l	% Remoção	mg/l	% Remoção
Orgânico	10 a 25	7 a 20	10 a 40	3 a 6	50 a 80
Dissolvido	4 a 15	4 a 15	0,0	1 a 3	50 a 80
Em suspensão	4 a 15	2 a 9	40 a 70	1 a 5	50 a 80
Amoniacal	10 a 30	10 a 30	0,0	10 a 30	0,0
Nítrito	0 a 0,1	0 a 0,1	0,0	0 a 0,1	0,0
Nitrato	0 a 0,5	0 a 0,5	0,0	0 a 0,5	0,0

Fonte: Barnes e Bliss (1983)

Tabela 3.10 Eficiências de Remoção de Nitrogênio Total

Nível de Tratamento	% de Remoção
Primário	5 a 10
Secundário	10 a 20
Secundário com Nitrificação	20 a 30

Fonte: Manual WPCF (1983)

A maior parte do nitrogênio orgânico que sai do reator biológico está incorporado na biomassa, o qual é removido no tanque de sedimentação final, enquanto que o efluente líquido contém principalmente, nitrogênio inorgânico. O nitrogênio inorgânico que sai no efluente apresenta-se principalmente como amônia ou como nitrato, dependendo das condições do sistema de tratamento (Barnes e Bliss, 1983).

As formas de nitrogênio presentes no efluente tratado, dependem tanto do tipo como do grau de tratamento (EPA, 1975).

3.3.2. Nitrificação Biológica

Devido ao impacto negativo produzido pela amônia sobre os corpos de água, é preciso promover à sua remoção. A alternativa de remoção da amônia mais comumente usada é a nitrificação.

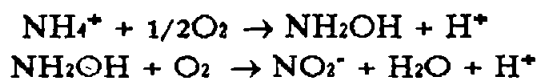
A nitrificação pode ser obtida em processo biológico aeróbio, com baixa carga orgânica, em condições ambientais apropriadas para este fim.

No processo de nitrificação, o íon amônia é transformado em nitratos, através de reações enzimáticas.

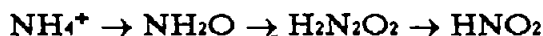
A completa oxidação da amônia a nitrato é um processo de dois estágios. Durante o primeiro estágio, a amônia é oxidada a nitrito e no segundo, o nitrito é oxidado a nitrato. Este processo tem sido considerado como uma reação de oxidação de um só estágio, admitindo-se de que o primeiro estágio é o passo limitante do processo. Contudo a acumulação de nitrito foi observada em alguns processos, indicando a necessidade de estudar o processo como uma reação de dois estágios (Prakasam e Loehr, 1972).

A nitrificação pode ser definida em termos gerais como, a transformação biológica de compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos, desde um estado reduzido a um estado mais oxidado (Wetzel, 1975).

Das reações de oxidação e redução, apresentadas na Figura 3.4, o começo da nitrificação por bactérias, fungos e microrganismos autótrofos envolve (Wetzel, 1975):



que é o resultado de uma série de reações de oxidação:



Estes produtos intermédios são rapidamente oxidados e

são encontrados com menor frequência em quantidades significativas, que outros compostos nitrogenados.

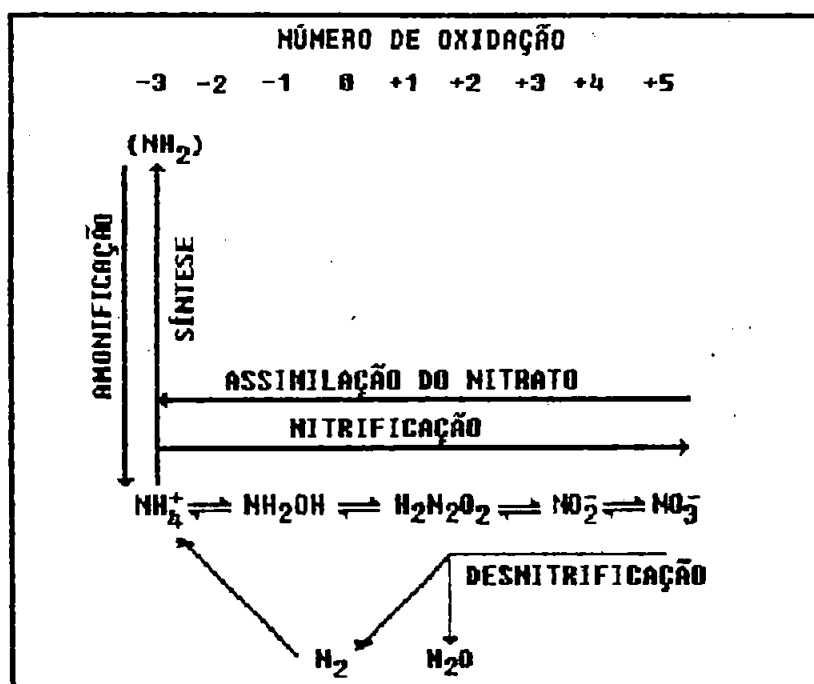


Figura 3.4 Reações Bioquímicas que Influem na Distribuição dos Compostos Nitrogenados na Água
Fonte: Wetzel (1975)

A oxidação da amônia a nitrito é feita pelas bactérias Nitrosomonas, embora sejam conhecidos outros gêneros capazes de efetuar este processo (Alexandre, 1965, citado por Wetzel, 1975). Essas bactérias são mesofílicas, com uma grande faixa de tolerância à temperatura (1 a 37°C), e um pH ótimo para seu crescimento próximo ao neutro.

A reação da oxidação do nitrito a nitrato é:

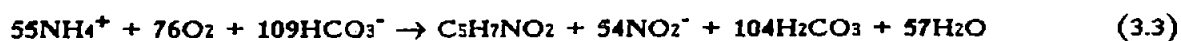


As Nitrobacter são as bactérias responsáveis por esta oxidação. Elas são menos tolerantes a baixas temperaturas e altos pH, o que pode induzir a um leve acúmulo de nitrito em condições de pH e

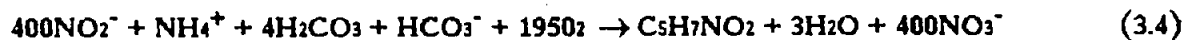
temperatura não ideais (Wetzel, 1975).

As equações 3.1 e 3.2, são conhecidas com os nomes de nitrificação e nitratação, respectivamente (Prakasam e Loehr, 1972, citados por Barnes e Bliss, 1983).

As equações para síntese e oxidação, usando medida representativa de produção e consumo de oxigênio para as Nitrosomonas e Nitrobacter são as seguintes (Barnes e Bliss, 1983; EPA, 1975):

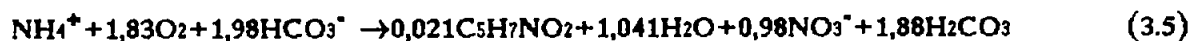


Nitrosomonas



Nitrobacter

usando as equações 3.3 e 3.4, toda a reação de síntese e oxidação será:



A equação 3.5, indica que existem três parâmetros estequiométricos associados com o processo de nitrificação: remoção de alcalinidade, requerimentos de oxigênio e produção de material celular nitrificante.

O oxigênio é essencial para o crescimento dos organismos nitrificantes. O consumo de alcalinidade é importante, porque os organismos nitrificantes são mais eficientes numa faixa determinada de pH (Manual da WPCF, 1983).

A produção de material celular, ajuda no entendimento da dinâmica populacional dos microrganismos. A baixa produção celular frequentemente causa a remoção de organismos nitrificantes em sistemas de oxidação de carbono e nitrogênio, em sistemas que operam a baixos tempos de residência celular. Comparada com a oxidação heterótrofa de material carbonáceo, a nitrificação gera relativamente pouca biomassa (Manual da WPCF, 1983).

Segundo o reportado por diversos pesquisadores sobre o consumo de alcalinidade e de oxigênio, no processo de nitrificação, tem-se a tabela seguinte:

Tabela 3.11 Consumo de Alcalinidade e de Oxigênio no Processo de Nitrificação

Referência	Consumo de Oxigênio mg O ₂ /mg NH ₄ ⁺ oxidado	Consumo de Alcalinidade mg CaCO ₃ /mg NH ₄ ⁺ oxidado
EPA (1976)	4,6	7,14
GRADY e LIM (1981)	4,33	-
MANUAL WPCF (1983)	4,2	7,4
BARNES e BLISS (1983)	4,3	7,0
HOVEL (1984)	4,25 a 4,5	-
ARGAMAN (1986)	-	7,14
JUDKINS (1992)	4,6	-

No estudo feito por Argaman (1986), sugere-se um possível uso dos valores da alcalinidade para controlar o processo onde ocorre uma combinação da oxidação do carbono, nitrificação e desnitrificação.

Segundo citação feita por Grady e Lim (1981), afirma-se que o consumo de bicarbonato por cada mg de NH₄⁺ oxidado é de 8,64 mg, e aproximadamente 3,22 mg O₂ serão requeridos por cada mg de NH₄⁺ oxidado a NO₂⁻ e, 1,11 mg O₂ serão necessários por cada mg de NO₂⁻ oxidado a NO₃⁻, para um total de 4,33 mg O₂ por cada mg de NH₄⁺ oxidado até NO₃⁻.

Os principais microrganismos envolvidos no processo são bactérias estritamente aeróbias, quimiotróficas obrigatórias, que não precisam da presença de substrato para seu crescimento. Todo o carbono requerido é sintetizado a partir do CO₂. A energia dessa síntese é derivada da oxidação da amônia pelas bactérias Nitrosomonas ou da oxidação do nitrito pelas bactérias Nitrobacter (Yantarasi, 1992).

Segundo Painter, 1977 (citado por Barnes e Bliss, 1983), e Focht, 1977 (citados por Rittmann, 1985), a oxidação do nitrogênio amoniacal é feita principalmente por microrganismos do gênero: Nitrosomonas (N.europaeu e N.monocella), que são as mais comumente encontradas no tratamento de águas residuárias (especialmente

N.europaeu).

A oxidação de nitritos a nitratos é feita principalmente por bactérias do gênero Nitrobacter (N.agillis e N.Winogradskyi), sendo as mais frequentemente encontradas no tratamento de águas residuárias.

Além deste dois gêneros de bactérias autótrofas, existem outras bactérias que desempenham essa atividade.

Na oxidação do nitrogênio amoniacal, tem-se: Nitrosococcus, Nitrospira briensis e Nitrosolobus multiformes.

Para a oxidação do nitrito, tem-se: Nitrospira gracilis, Nitrocystis e Nitrosococcus mobilis.

Tanto as bactérias heterótrofas como os fungos, limitam a oxidação do nitrogênio amoniacal até nitrato, devido a que este tipo de oxidação heterótrofa não ter os mesmos rendimentos da oxidação autótrofa, segundo é apresentado na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 Rendimentos de Nitrificação por Bactérias Autótrofas (A) e Bactérias Heterótrofas (H)

Organismo	Substrato	Produto	Ácumulação Máxima do Produto mgN/ml
<u>Arthrobacter</u> (H)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁺	0,2 a 1,0
<u>Aspergillus</u> (H)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁺	2,0 a 4,5
<u>Aspergillus</u> (H)	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁺	75
<u>Nitrosomonas</u> (A)	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁺	2000 a 4000
<u>Nitrobacter</u> (A)	NO ₂ ⁺	NO ₃ ⁺	2000 a 4000

Fonte: Relatórios da Universidad del Valle

Além das nitrificantes autótrofas, muitos microrganismos heterótrofos, são capazes de oxidar amônia. Ao contrário do que sucede com as autótrofas, que levam a oxidação em proporção a seu crescimento celular, a nitrificação heterótrofa tem demonstrado ser independente da

produção celular. A maioria dos produtos da nitrificação heterótrofa começa em ser formados durante a fase de crescimento estacionário. A nitrificação heterótrofa tem sido observada em solos, no tratamento de resíduos, nos rios e lagoas, porém a nitrificação autótrofa é considerada mais significativa em sistemas naturais (Focht, 1974, citado por Barnes e Bliss, 1983).

Além disso, quando são adicionados ao solo e sistemas de lodos ativados, substâncias consideradas inibitorias para a nitrificação autótrofa, o processo de nitrificação é inibido, indicando que a nitrificação autótrofa é a predominante em tais sistemas (Painter, 1977, citado por Barnes e Bliss, 1983).

Como pode ser observado, poucos são os microrganismos envolvidos no processo de nitrificação e portanto, ele é muito vulnerável e pode ser afetado por qualquer força estranha.

Os microrganismos nitrificantes estão presentes em quase todos os processos de tratamento biológico aeróbio, porém, sua quantidade é limitada. Nestes processos aeróbios, pode ocorrer competição entre microrganismos que degradam a matéria carbonácea e os microrganismos nitrificantes.

Os requerimentos para a nitrificação são a presença de amônia, oxigênio, nutrientes e, um baixo nível de carbono orgânico no reator biológico. O carbono orgânico é importante porque este controla a dinâmica populacional das bactérias heterótrofas. Um incremento na fonte de carbono orgânico, favorece o crescimento das heterótrofas, privilegiando-as na competição com as nitrificantes (Stenquist, 1974).

Essa competição está dada em termos da relação $DBO_{5,20^{\circ}C}/NTK$. Segundo dados apresentados por Metcalf e Eddy (1979), a fração de bactérias nitrificantes pode variar de 0,35 a 0,029, conforme é variada a relação $DBO_{5,20^{\circ}C}/NTK$ de 0,5 a 9,0.

Esses dados comprovam que a velocidade de nitrificação vai depender diretamente das concentrações de nitrogênio amoniacal e da DBO_5 , existentes no afluente de um sistema de tratamento (Metcalf e Eddy, 1979).

A diminuição da parcela de microrganismos nitrificantes no reator, resultará na diminuição da eficiência do processo.

A Figura 3.5, apresenta a relação $DBO_{5,20^{\circ}C}/NTK$,

conforme pesquisa desenvolvida por Huang (1971), e citada pela EPA (1975).

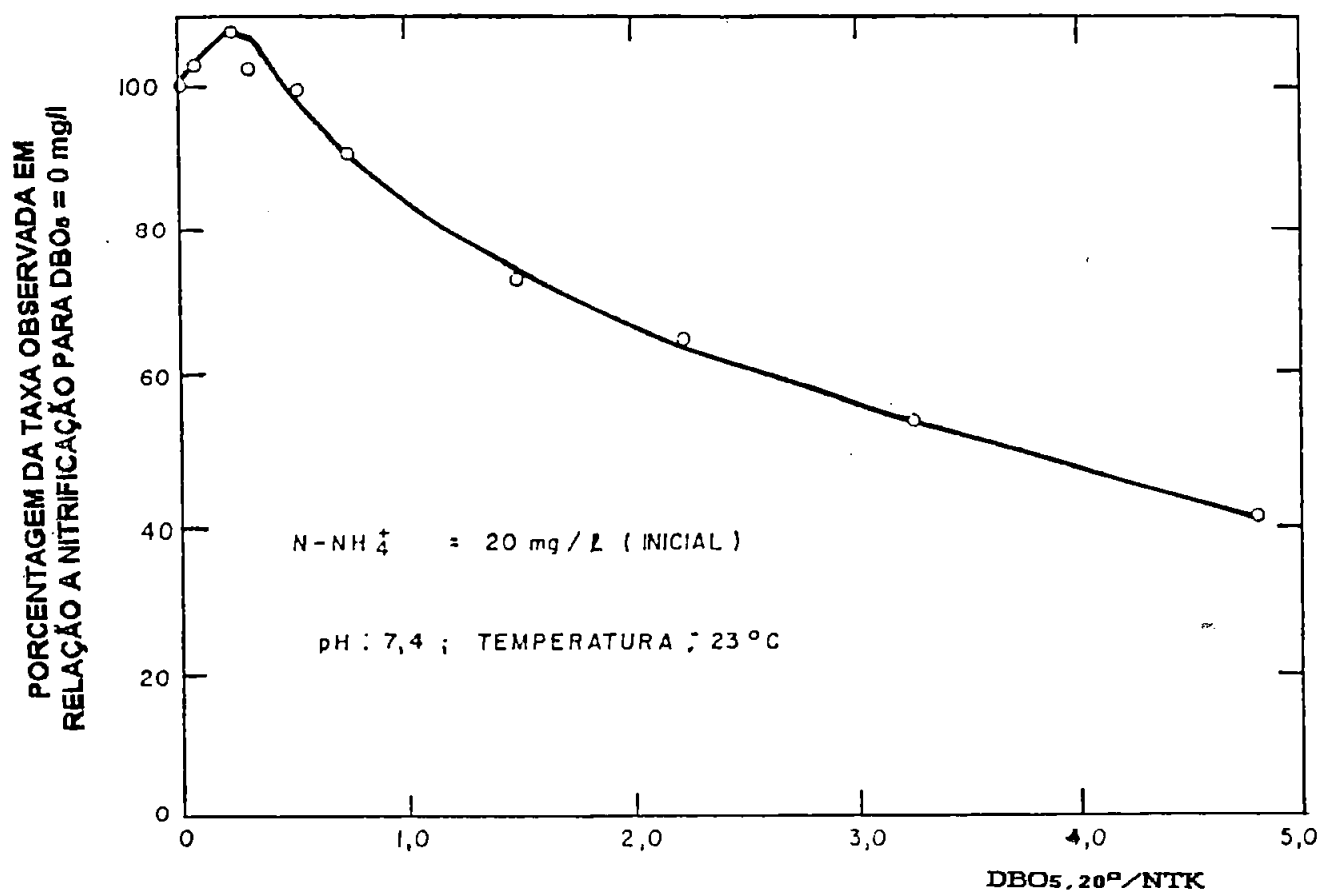


Figura 3.5 Influência da Relação $DBO_{5,20^\circ C} / NTK$ na Eficiência de Nitrificação em Reator de Filme Fixo
 Fonte: Huang (1971) apud Campos (1989)

As relações entre os parâmetros cinéticos, descrevem essencialmente a taxa na qual ocorre a reação. A taxa de oxidação da amônia é diretamente proporcional às taxas de crescimento das nitrificantes (Manual WPCF, 1983).

Vários são os modelos cinéticos, propostos para descrever o crescimento dos organismos nitrificantes. Geralmente, esses modelos descrevem a nitrificação como uma função da concentração do

substrato. Esses modelos são todos similares e seguem a cinética microbiana (Monod), ou a cinética de reações enzimáticas (Michaelis-Menten) (Yantarasri, 1992).

Cabe também considerar, de acordo com vários autores, a nitrificação como um processo com inibição.

Segundo Yantarasri et al (1992), as bactérias exibem inibição na presença de amônia, a níveis maiores de $1,8 \text{ mgN/l}$, para as Nitrosomonas, e níveis maiores de $0,5 \text{ mgN/l}$, para as Nitrobacter.

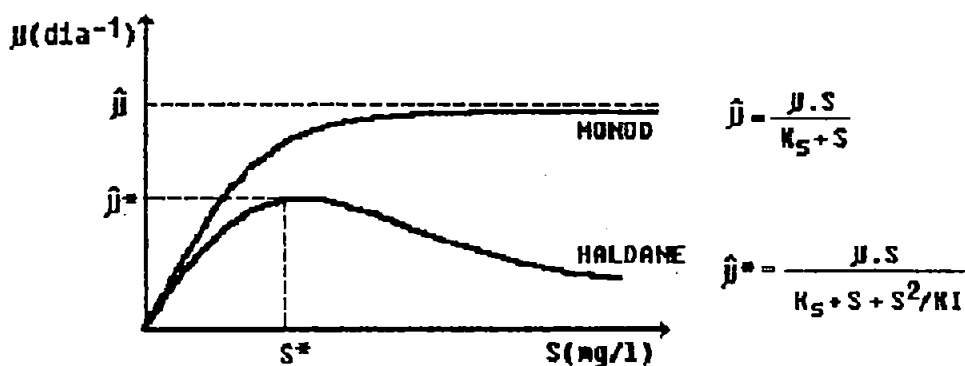
Levando-se em consideração que o íon amônio em excesso, pode levar à inibição do processo de nitrificação, diminuindo a taxa de utilização do substrato pelos microrganismos, Rozich (1986), citado por Campos (1989), usou a expressão de Haldane como modelo de remoção da amônia, demonstrando num trabalho posterior, que a cinética de crescimento das bactérias nitrificantes esta melhor representada por uma função do tipo da equação de Haldane, do que pela equação de Monod. Segundo Campos (1989), essas conclusões são muito importantes, pois tanto o projeto como a operação de sistemas em que ocorre inibição, devem respeitar alguns critérios particulares, não observados em sistemas em que não se verifica esse tipo de restrição.

Na Figura 3.6, apresenta-se uma representação gráfica das equações de Monod e Haldane.

Gee et al (1990), estudaram a nitrificação sob condições de altas concentrações de substrato (amônia), para poder explicar a função do substrato e/ou a inibição dos produtos intermédios, e assim revelar as interações existentes entre os dois grupos de bactérias nitrificantes no processo de nitrificação. Encontraram que a oxidação da amônia a nitrito foi bem representada pelo modelo de inibição de Haldane, mas que este modelo não descreve satisfatoriamente a oxidação de nitrito a nitrato. Também foi observado, que a presença simultânea de amônia e nitrito levam à inibição da oxidação do nitrito.

Segundo Yantarasri et al (1992), encontrou-se que as taxas de oxidação das Nitrosomonas e Nitrobacter estão linearmente correlacionadas com as mudanças da energia livre (ΔG), com coeficientes de resolução de 0,841 e 0,934. Isto mostra que o modelo de Monod com inibição de produto final, pode ser mais simples e exatamente modelado

pelo modelo termodinâmico proposto. À mesma relação de amônia/nitrito e nitrito/nitrato, na faixa de 0,001-0,1, a taxa de oxidação da amônia é quase o dobro da taxa de oxidação do nitrito.



K_S : constante de velocidade média, ML^{-3}

$\hat{\mu}$: taxa de crescimento máxima de microrganismos, T^{-1}

K_I : coeficiente de inibição, mg/l

μ : taxa de crescimento específica líquida, T^{-1}

S : Concentração limitante de substrato, ML^{-3}

Figura 3.6 Comparação Esquemática entre Curvas Baseadas em Monod (sem inibição) e Haldane (com inibição)

Fonte: Rozich (1986) apud Campos (1989)

Como a energia líquida produzida na oxidação do nitrito é menor que a produzida na oxidação da amônia, a produção celular das Nitrobacter é menor que a das Nitrosomonas. Por esta razão, é esperado que em ambientes nitrificantes, as Nitrosomonas estejam presentes em maior quantidade que as Nitrobacter (Barnes e Bliss, 1983).

Num estudo apresentado por Gee et al (1990), usando quimiostatos, funcionando com três diferentes substratos nitrogenados (amônia, nitrato e diversas misturas de amônia e nitrito), para estudar a interrelação entre os dois grupos de bactérias nitrificantes, encontrou-se que a atividade das Nitrobacter depende fortemente das Nitrosomonas, sem acontecer o contrário. A oxidação completa de nitrito na ausência de

amônia, resultou num sistema muito instável e precisou de tempos de retenção hidráulica de 10 dias ou mais, enquanto que a completa oxidação da amônia a nitrato precisou de um tempo de detenção hidráulica de 2,7 dias, temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e pH de $8 \pm 0,2$. Foram encontrados também, coeficientes de produção celular, Y (0,36 mgSSV/mgN), e o coeficiente de respiração endógena, Kd ($0,111\text{d}^{-1}$), para as populações misturadas.

Na tabela 3.13, apresentam-se alguns dos valores mais comuns, segundo vários autores, de coeficientes cinéticos para nitrificação.

Tabela 3.13. Valores Típicos de Coeficientes Cinéticos para Nitrificação

Bactéria	μ_{MAX} d^{-1}	K_s mgN/l	K_i mgN/l
<u>Nitrosomonas</u> (Yantarasri, 1989)	0,5055	0,16015	103,669
<u>Nitrobacter</u> (Yantarasri, 1989)	0,2046	0,02757	29,919
<u>Nitrosomonas</u> (Barnes & Bliss, 1983)	0,46 a 2,2	0,06 a 5,6	-
<u>Nitrobacter</u> (Barnes & Bliss, 1983)	0,28 a 1,44	0,06 a 8,4	-
<u>Nitrosomonas</u> (Drapcho & Brune, 1984)	0,525	0,5	-

K_s: constante de velocidade média

K_i: constante do produto

μ_{MAX} : taxa de crescimento máxima específica

Fonte: Yantarasri (1992)

Excluindo o oxigênio e os micronutrientes, o substrato limitante do crescimento das Nitrosomonas é o NH_4^+ , para as Nitrobacter é o NO_2^- .

Segundo o Manual da WPCF (1983), e a EPA (1975), como a taxa de crescimento das Nitrobacter é muito maior que a taxa de crescimento das Nitrosomonas, para uma grande variedade de condições, a transformação do ion amônio a nitrito é considerada como passo limitante do processo. Então a cinética do processo pode ser descrita efetivamente pela cinética do crescimento das Nitrosomonas, contradizendo as teorias expostas por outros autores.

Para o melhor entendimento do processo de nitrificação é

necessário analisar o tempo de retenção celular (θ_c), a temperatura, pH, oxigênio dissolvido e substâncias inibitórias, dada a importância destes fatores no processo.

Em alguns sistemas de tratamento biológico, a biomassa nitrificante compreende uma pequena fração de ampla biomassa heterótrofa. A fração de biomassa nitrificante é constante na biomassa total do sistema e na biomassa removida, o θ_c dos organismos nitrificantes é igual ao θ_c da biomassa total (nitrificante + heterótrofa) (Manual WPCF, 1983).

Os organismos nitrificantes são de crescimento extremamente lento, com tempos de geração relativamente grandes, que pode atingir entre 20 e 40 horas (Williams et al, 1986).

Segundo Rittmann (1985), devido às taxas de crescimento das nitrificantes serem baixas, a idade do lodo mínima (θ_c^{MIN}) deve ser alta. De acordo com Rittmann e Snoeyink (1984), citados por Rittmann (1985), a faixa de θ_c^{MIN} está entre 1,1 dias a 25°C até 3,6 dias a 5°C.

Na Figura 3.7, apresenta-se curva de variação de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, em função do tempo de retenção de sólidos, a uma temperatura de 15°C, oxigênio dissolvido de 2 mg/l e pH variando entre 7,2 e 8, indicando que para tempos de retenção menores de 4 dias, praticamente não houve remoção (EPA, 1975).

Segundo Barnes e Bliss (1983), o oxigênio dissolvido é um requerimento absoluto para o crescimento das Nitrosomonas e Nitrobacter. A baixas concentrações, o efeito do oxigênio dissolvido sobre a taxa de crescimento específico das nitrificantes, pode ser descrito em termos da equação de Monod. Existem evidências de que em culturas puras de Nitrosomonas e Nitrobacter, assim como em sistemas de lodos ativados, a concentrações de oxigênio dissolvido menores de 0,2 mg/l a nitrificação não ocorre. Ao contrário do que ocorre com altas concentrações de oxigênio dissolvido, onde as nitrificantes não sofrem inibição.

Judkins et al (1992) apresentam que é normalmente necessário uma concentração mínima de oxigênio dissolvido entre 1,0 e 2,0 mg/l.

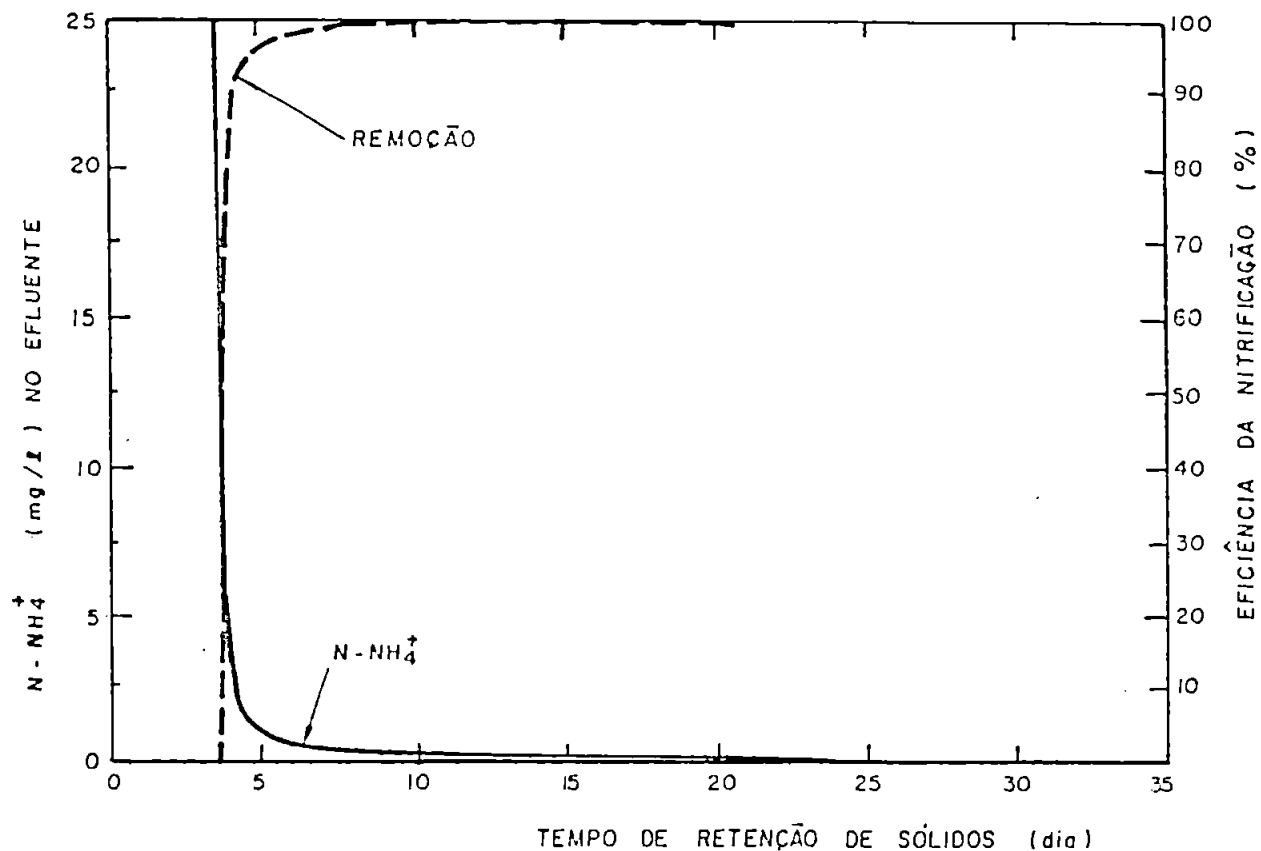


Figura 3.7 Influência do Tempo de Retenção de Sólidos na Eficiência de Nitrificação
 Fonte: EPA (1975)

Para a EPA (1975), não existe uma faixa ótima de concentração de oxigênio dissolvido, pois ao lado de bons resultados obtidos com concentrações da ordem de 0,5 mg/l, existem outros que demonstraram a necessidade de valores mais elevados.

Na Figura 3.8 é apresentada uma curva publicada pela EPA (1975), obedecendo a expressão do tipo Monod, para variação da taxa de nitrificação com a concentração de oxigênio dissolvido, a uma temperatura acima de 20°C.

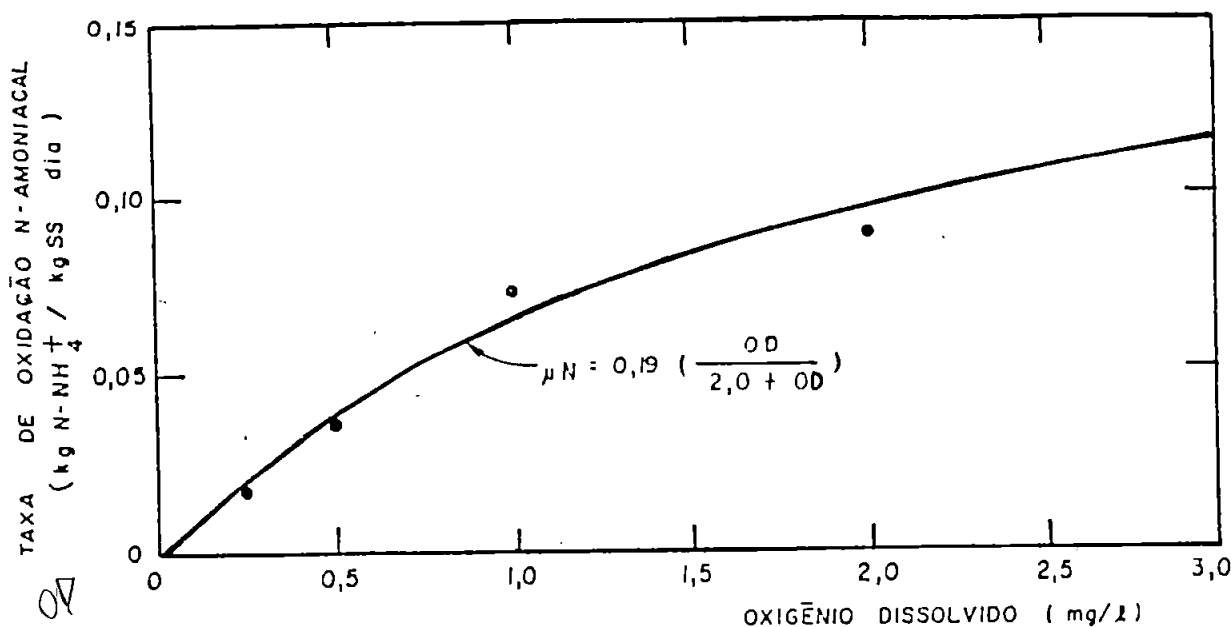


Figura 3.8 Efeito do Oxigênio Dissolvido na Taxa de Nitrificação
Fonte: EPA (1975)

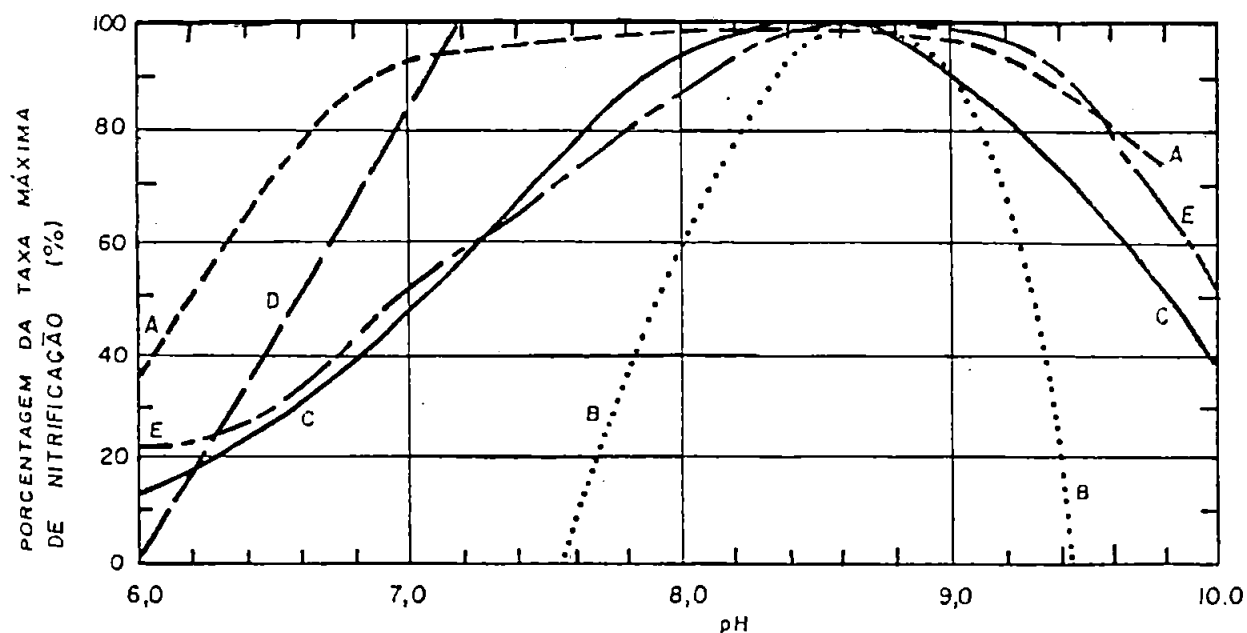
Muitos estudos tem reportado a importância do pH na nitrificação, apresentando uma faixa estreita de pH ótimo para o crescimento das nitrificantes. Segundo a EPA (1975), o pH ótimo varia entre 8 e 9. Para outros autores, a faixa ótima está entre pH 7,5 e 8,6 (Manual WPCF, 1983 e Barnes e Bliss, 1983).

Segundo Meyerhof, citado por Campos (1989), a faixa de pH ótimo para as *Nitrosomonas* está entre 8,5 e 8,8 e para as *Nitrobacter*, entre 8,3 e 9,3.

Segundo Judkins et al (1992), o pH ótimo para a nitrificação é 8,4 e a taxa de nitrificação decresce marcadamente a valores de pH menores de 5,5. Embora os organismos nitrificantes possam adaptar-se a condições ácidas e a nitrificação possa ocorrer a valores de pH tão baixos como 4,5. A reação da nitrificação consome alcalinidade. Se o sistema não dispõe de alcalinidade suficiente para tamponar o meio, o pH diminuirá e ocorrerá inibição. Deve ser mantido um residual de alcalinidade

na água residuária de aproximadamente 30 a 50 mg/l, para assegurar um pH estável.

Na Figura 3.9, apresenta-se a influência do pH na velocidade de nitrificação, conforme resultados de diversas pesquisas condensados pela EPA (1975).



A: Nitrosomonas, cultura pura; B: Nitrobacter, cultura pura; C e D: Lodos ativados;
E: reator de filme fixo

Figura 3.9 Efeito do pH na Velocidade de Nitrificação

Fonte: EPA (1975)

25°C
A nitrificação é profundamente influenciada pela temperatura, sendo afetadas as taxas de crescimento e as constantes de saturação. A temperatura ótima para a nitrificação está na faixa de 30 a 36°C, com uma faixa global de aproximadamente 4 a 50°C (Barnes e Bliss, 1983).

Segundo Randall (1984), embora a formação de nitritos e nitratos seja fortemente inibida em temperatura de 10°C ou menor, o efeito da queda de temperatura é mais evidente para as Nitrobacter do que para as Nitrosomonas. Esse fato é constatado pelo aumento da concentração de

nitratos em reatores operados entre 12 e 14°C.

Segundo Judkins et al (1992), a temperatura ótima para a nitrificação é 25°C, embora possa ocorrer na faixa de 5°C a 45°C. A taxa da reação decresce com a diminuição da temperatura.

Na Figura 3.10, é apresentado o efeito da temperatura na nitrificação, segundo vários autores citados pela EPA (1975).

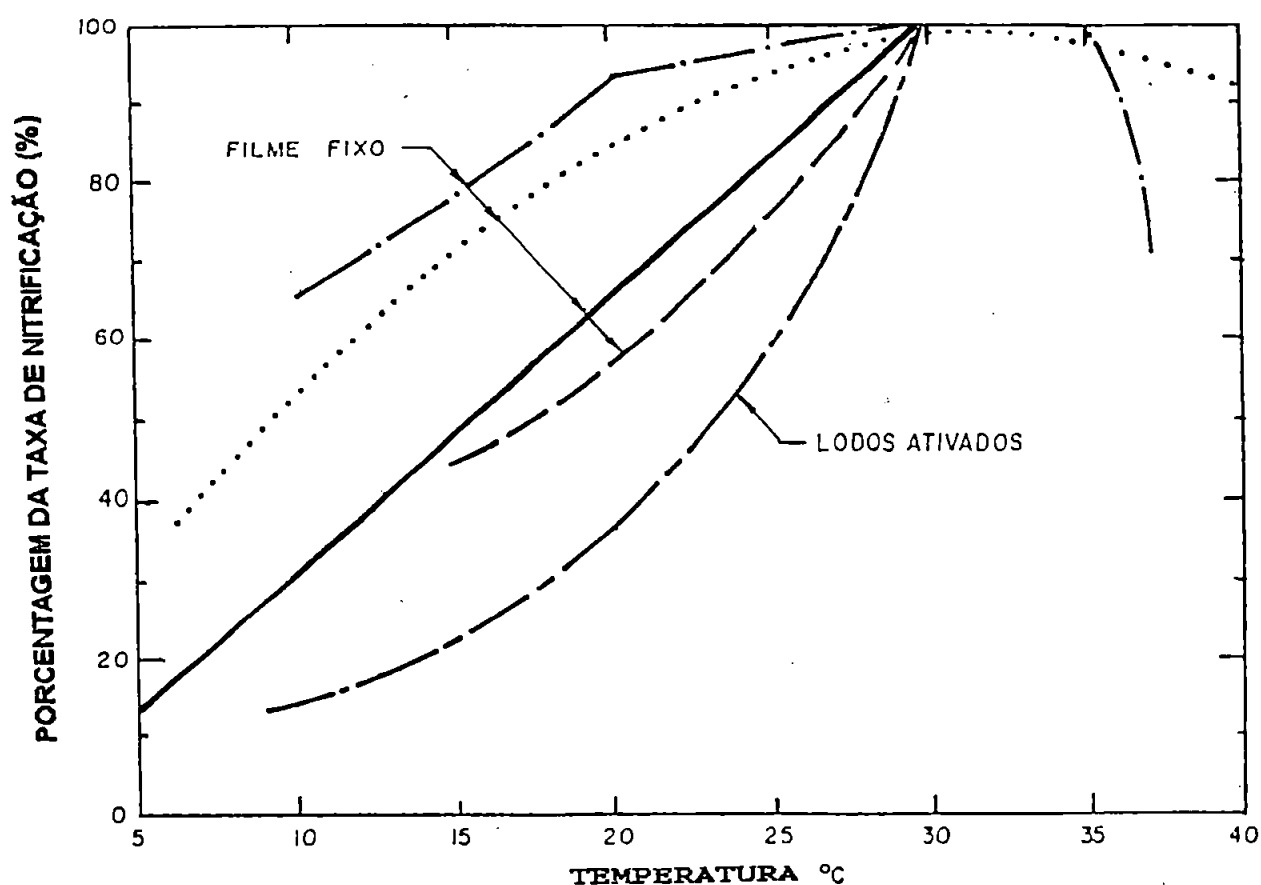


Figura 3.10 Efeito da Temperatura na Nitrificação

Fonte: EPA (1975)

As bactérias nitrificantes são muito sensíveis e vulneráveis a um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. A amônia e o nitrito presentes em altas concentrações podem inibir a nitrificação.

As Nitrosomonas e as Nitrobacter são sensíveis a concentrações elevadas de seu próprio substrato e, mais ainda, ao substrato

da outra. Numa revisão bibliográfica, feita por Barnes e Bliss (1983), encontrou-se que as Nitrosomonas não sofrem inibição com concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 100 mg/l, outros indicam que concentrações maiores de 1000 mg/l não são inibitorias.

Segundo Randall (1984), pode ocorrer inibição da nitrificação quando há produção excessiva de nitritos ou de nitrogênio amoniacal. O efeito inibidor está diretamente relacionado com as concentrações das formas não ionizadas, que por sua vez, dependem do pH do meio.

Resultados de pesquisas apresentadas por Campos (1989), mostram que concentrações de ácido nítrico da ordem de 0,22 a 2,8 mg/l inibem a nitrificação. Concentrações de gás amoníaco entre 0,1 e 1,0 mg/l é insuficiente para inibir as Nitrobacter, e somente concentrações acima de 10,0 mg/l são tóxicas às Nitrosomonas.

Segundo a EPA (1975), as bactérias nitrificantes não chegam a sofrer as ações da toxicidade de metais pesados em concentrações inferiores a 10 ou 20 mg/l.

Collins et al (1988), citado por Campos (1989), em estudo sobre inibidores da nitrificação, cita que os metais pesados e fluoretos, provocam inibição de 10% e 75%, para concentrações de 140 mg/l e 3740 mg/l, respectivamente.

Entre os compostos que inibem a nitrificação, há diversos que contêm nitrogênio e enxofre, tais como cianetos, tiouréias, fenol, anilinas e estriquina.

3.3.3. Nitrificação em Sistemas de Crescimento Fixo

A nitrificação pode ser também realizada junto com a desnitrificação, em um único sistema, e mesmo em um único reator. Além do mais, a nitrificação pode ser efetuada paralelamente à remoção de matéria carbonácea, sob certas condições.

No processo de nitrificação-oxidação carbonácea, geralmente participam poucos organismos nitrificantes, devido à alta relação DBO₅/NTK no afluente. Os requerimentos de oxigênio para este

processo provêm da oxidação de material orgânico. Para obter a nitrificação, é preciso um pretratamento para abaixar a carga orgânica ou a relação DBO₅/NTK no afluente (EPA, 1975).

Na nitrificação, como um processo separado, exige uma baixa taxa de carregamento de DBO₅ em relação à carga de amônia do afluente, obtendo-se, como resultado, alta proporção de nitrificantes, e assim, altas taxas de nitrificação. Os requerimentos de oxigênio são derivados da oxidação de amônia.

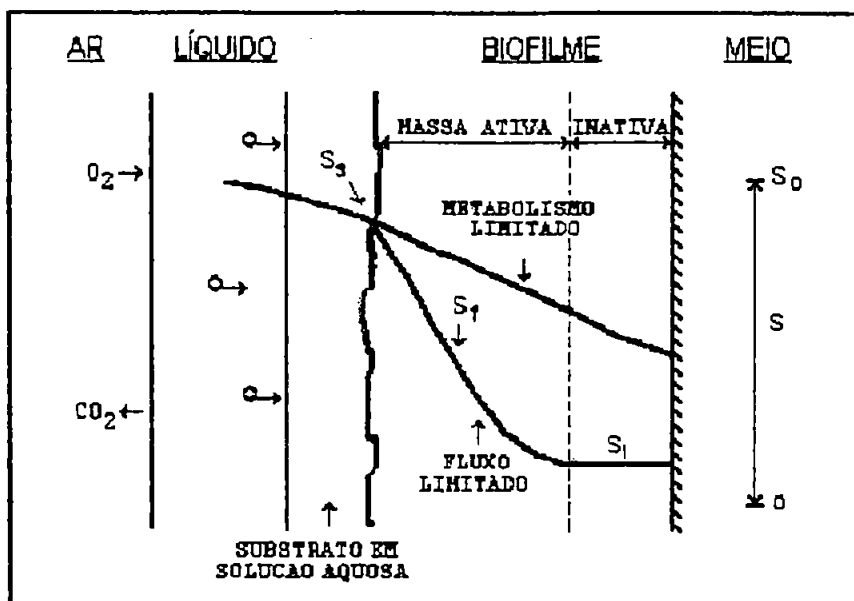
A nitrificação (separada ou combinada), pode ser realizada por meio de sistemas de crescimento em suspensão e sistemas de crescimento fixo. O sistema de crescimento em suspensão, é aquele onde as nitrificantes estão em suspensão no meio líquido, por meio de alguns mecanismos de mistura, enquanto que, o sistema de crescimento fixo, mantêm a maior parte das nitrificantes aderidas ao meio de suporte.

Os sistemas de crescimento fixo tendem a ser mais resistentes a cargas choques e, quando fechados, sua temperatura interior varia muito pouco, evitando assim ser afectada sua eficiência. Porém o curto tempo de detenção de alguns reatores de filme fixo, pode resultar num arraste de nitrogênio amoniacal no efluente, quando ocorre um pico na carga orgânica do afluente (Manual WPCF, 1983).

A figura 3.11, mostra que o substrato, tipicamente penetra só uma porção do biofilme. Portanto, só uma porção de biomassa é envolvida ativamente na metabolização do substrato e, a relação de massa ativa com a inativa depende da espessura do biofilme.

A limitação do metabolismo ocorre, somente quando existe um excesso de descarga de biomassa ou cisalhamento do biofilme do filtro. A taxa de utilização de substrato é limitada mais frequentemente pelo fluxo que pelo metabolismo. A remoção do substrato (NH₃ no caso da nitrificação), pode ser limitada pelo fluxo do substrato ou pelo fluxo do oxigênio ou simultâneamente pelos dois (Gullicks e Cleasby, 1986).

Os sistemas de crescimento fixo não fazem uso da recirculação de lodo para manter a biomassa necessária para promover o tratamento, pois a biomassa está fixa no meio de suporte. A eficiência do processo não depende da sedimentabilidade da biomassa, como é o caso dos outros sistemas (Manual WPCF, 1983).



S : concentração do substrato;
 S_0 : concentração no líquido;
 S_3 : concentração na interface líquido-biofilme;
 S_1 : concentração do reagente limitante

Figura 3.11 Metabolismo do Substrato em Filmes Fixos

Fonte: Manual WPCF (1983); Guillicks e Cleasby (1986)

Os sistemas de crescimento fixo têm um meio de suporte sólido, sobre o qual a biomassa se desenvolve. O tratamento é realizado por esta biomassa, que mais tarde é separada do meio de suporte e recolhida como lodo. A camada externa da biomassa está intimamente em contacto com a água residuária que passa através do meio. Esa camada externa é capaz de captar oxigênio da atmosfera, permitindo a realização de processos aeróbios. A biomassa deve ser capaz de aderir-se ao suporte sólido para que esses processos sejam viáveis. A camada da biomassa próxima ao meio sólido tem menor contacto com o material carbonáceo e nitrogenado da água residuária, mas recebe algo dos produtos oxidados na camada externa. A concentração de oxigênio na superfície do suporte sólido é baixa, devido à dificuldade de transporte do oxigênio desde a atmosfera até o líquido e a biomassa. Como a espessura do biofilme aumenta com o tempo, é muito provável que as camadas internas próximas ao meio de suporte sejam anaeróbias. A figura 3.12, apresenta este fenômeno.

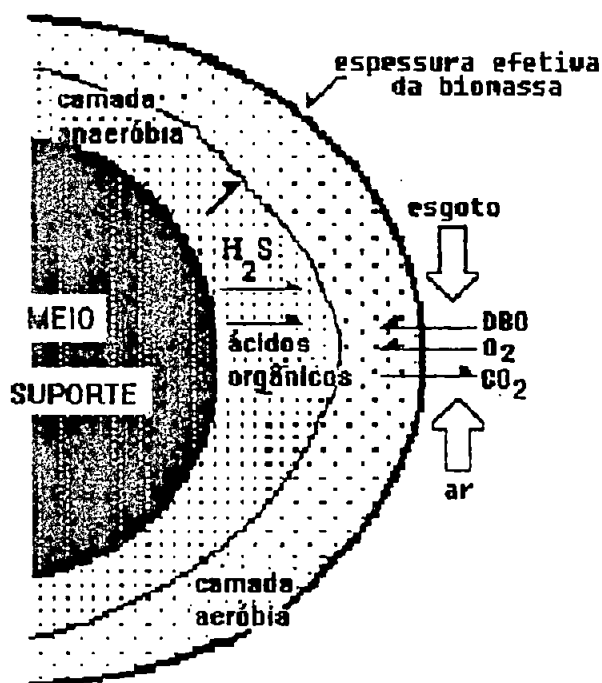


Figura 3.12 Interações na Superfície de um Reator de Filme Fixo
 Fonte: Pessoa e Villela (1992)

Existem diversos tipos de sistemas de crescimento fixo. Quando o meio de suporte não se movimenta, o sistema é denominado de leito fixo, e quando esse meio é constituído por material granular e o fluxo é ascendente, conhece-se como sistemas de leito expandido ou fluidificado. Além dos citados, existe um tipo particular de sistema mecanizado que possui discos rotativos, sobre os quais os microrganismos se fixam. Os reatores mais utilizados para estes tipos de sistemas são: Filtro Aeróbio; reator de Leito Expandido; reator de Leito Fluidificado e "Biodiscos".

Dada a amplitude do assunto, neste trabalho, procurar-se-á apresentar alguma informação sobre filtro aeróbio, por ser o tipo de reator utilizado na presente pesquisa.

3.3.4. Filtros Aeróbios

Basicamente o processo consiste de distribuidor rotativo ou sistema de bocais, que permitem a aplicação uniforme do esgoto afluyente, quase sempre previamente decantado, sobre as camadas biológicas que se formam agregadas ao material inerte, como pedra, madeira ou plástico, que compõem o meio filtrante.

A matéria orgânica presente nos despejos, suspensa ou dissolvida, é adsorvida e degradada pelas populações de microrganismos, formando uma camada viscosa e gelatinosa de biofilme, que é aderida ao meio filtrante e está em contato alternado com os despejos e com o ar.

Na parte mais externa do biofilme, a matéria orgânica sofre oxidação e degradação por microrganismos aeróbios e facultativos, enquanto nutrientes e oxigênio são transferidos aparecendo CO_2 e outros subprodutos. A medida que estes microrganismos crescem, a espessura do biofilme aumenta, e o oxigênio que entra na camada biológica por difusão molecular é consumido antes de atingir as faces interiores, que se comportam anaeróbiamente. Assim, forma-se um ambiente aeróbio próximo à superfície do meio. No transporte por difusão molecular, tanto o substrato quanto o oxigênio, podem ser espécies limitantes, dependendo do que for utilizado primeiro na profundidade do biofilme.

Ainda que classificado como tratamento aeróbio, o sistema do filtro aeróbio pode ser considerado como facultativo, porquanto a maioria de seus microrganismos é de bactérias facultativas.

A água residuária percolando entre o meio filtrante, lava a camada de limo que recobre e arrasta consigo os excessos de sólidos e limo, de modo a haver sempre substituição de novas camadas biológicas. A maior ou menor retirada de sólidos e formação de novos organismos são funções da carga hidráulica e orgânica que se aplica.

As cargas hidráulicas e orgânicas aplicadas, classificam os filtros segundo a Tabela 3.14.

Em meios de suporte de tipo grosseiro, tais como pedra e com recheio de plástico solto, a dispersão no meio é boa e ocorre a pequenas profundidades; portanto baixas cargas hidráulicas podem ser aplicadas. O tempo de contato num filtro com estes tipos de meio é grande

(de 5 a 20 minutos), porque a dispersão provoca umedecimento completo de superfície disponível e a configuração do meio tende a retardar a passagem através do filtro. Em meios modulares, devido à configuração, a dispersão é fraca e o fluxo através do meio é rápido. Devido a má dispersão, meios modulares requerem uma carga hidráulica maior e maiores profundidades, de modo a permitir umedecimento uniforme da superfície (Oleszkewicz, 1980; citado por de Vasconcelos, 1992).

Tabela 3.14 Tipos de Filtros Aeróbios Segundo as Cargas Aplicadas

Carga Aplicada	Tipo de Filtro	
	Baixa Capacidade	Alta Capacidade
Hidráulica ($m^3/m^2.d$)	0,8 até 2,2	8,5 até 28
Orgânica ($kgDBO/m^3.d$)	0,2 até 0,4	0,5 até 1,8

Fonte: Pessoa e Villela (1992)

O plástico tem sido utilizado como meio filtrante, com bons resultados. A grande vantagem do meio plástico é possuir coeficiente de vazios e, portanto, superfície específica maior que a das pedras. Existem três tipos de meio plástico, tipo anéis, de distribuição aleatória, fluxo vertical e fluxo cruzado. Embora o meio plástico de fluxo cruzado seja aparentemente, o mais eficiente na remoção de DBO e no processo combinado de oxidação de carbono-nitrificação, a aplicação desse meio para filtros aeróbios nitrificantes não está completamente entendido (Parker e Richards, 1986).

A Tabela 3.15, compara as características de alguns tipos de plásticos.

A ventilação é importante para manter as condições aeróbias necessárias ao processo e eliminar gases dos despejos. Garantidos os espaços adequados de passagem de ar, as diferenças entre as temperaturas do esgoto e do ar são suficientes para fornecer a aeração necessária. Normalmente a ventilação se dá por convecção, causado pela

diferença de temperatura entre duas colunas de ar. Quando a temperatura do despejo é maior que a temperatura do ar, o fluxo é ascendente. Esta situação é a menos desejável, porque a região superior do recheio é a que apresenta maior demanda de oxigênio e, é onde ocorre maior transferência de massa. A tendência natural é o ar ser resfriado pela evaporação no filtro e pode haver influência do vento. É desejável boa ventilação no fundo (Schroeder, 1977).

Tabela 3.15 Características de Alguns Meios Filtrantes

Material	Vazios %	Superfície Específica m²/m³	Peso Específico kg/m³	Coefficiente Hidráulico n
Pedra	35	50	1350	0,7 a 0,76
Anéis PVC	90	104	-	0,6 a 0,65
PVC Fluxo Vertical	95	101	70	0,5 a 0,56
PVC Fluxo Cruzado 45°	95	98	35	0,5 a 0,56
PVC Fluxo Cruzado 60°	95	98 - 223	30 - 60	0,5 a 0,56

Fonte: Pessôa e Villela (1992)

Os organismos predominantes no processo são bactérias aeróbias e anaeróbias; fungos; algas; protozoários; larvas e insetos. De todos, as bactérias são as principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica.

Os fungos são protistas heterótrofos multicelulares, não fotossintéticos que podem dominar a comunidade. Têm requisitos metabólicos diferentes das bactérias, podendo-se reproduzir em maiores relações carbono/nitrogênio e tolerar condições mais ácidas. São encontrados principalmente nas camadas superiores uma vez que têm maior sucesso que as bactérias na utilização de compostos orgânicos complexos. Tendem a provocar a formação de poços com risco de colmatação, quando se desenvolvem muito.

Os protozoários são superados numericamente apenas

pelas bactérias. Sua população específica varia bastante, aparentemente sem qualquer efeito sobre a qualidade do efluente. Têm menor taxa metabólica que as bactérias.

As algas não contribuem diretamente para a depuração, mas sim para a formação de oxigênio durante o dia; só existem nas camadas exteriores do meio filtrante, o que lhe dá a cor esverdeada e o limo característicos. As algas podem em casos de desenvolvimento ou na ausência de escoamento contínuo, trazer transtornos pela colmatação dos vazios.

Os nematoides são comuns nas camadas inferiores dos filtros, contribuindo significativamente para a estabilização de matéria orgânica dissolvida.

O valor elevado de superfície específica e a presença de cavidades tende a favorecer o desenvolvimento da camada de lodo. Os vermes e as larvas de moscas, fazem parte dos organismos que naturalmente se alimentam da matéria orgânica de limo, são responsáveis pelo controle do crescimento da camada de lodo sobre o meio filtrante (James, 1973; citado por de Vasconcelos, 1992).

A psychoda é o inseto característico dos filtros, extremamente perturbador para o operador e algumas vezes até para a vizinhança; em excesso, é indício de desbalanceamento da carga orgânica aplicada, mas em quantidades normais é um indicador de bom funcionamento do filtro (Pessôa e Villela, 1992).

A população e composição do biofilme são dependentes do meio ambiente e tendem a se acomodar às suas mudanças. O equilíbrio dinâmico entre as principais populações é limitada pelo fornecimento de alimento e pela predação. Qualquer troca na concentração inicial de alimento ou nas condições hidráulicas do filtro, altera a população de bactérias. Os filtros aeróbios são habitados também por aracnídeos e, as vezes caramujos. Estas formas superiores de vida alimentam-se de zoogleia e, indiretamente, dos nutrientes do esgoto, uma vez os microrganismos os usam para metabolizar material celular. Assim, a fauna predadora mantém o crescimento sob controle e um balanço satisfatório. Além disto, seus excretas são às vezes prontamente oxidadas pelos organismos inferiores, de tal modo que formam um elo adicional no processo de purificação (White,

1978; citado por de Vasconcelos, 1992).

A população da macrofauna do filtro depende da natureza do despejo, sendo menos variada quando o esgoto é concentrado. A taxa, a frequência e o método de aplicação à superfície também influenciam a população. Ocorrendo deficiência de nutrientes e traços de elementos que os esgotos sanitários normalmente contêm em quantidade suficiente, o crescimento de organismos que estabilizam a matéria orgânica pode ser reduzido, permitindo o desenvolvimento de formas filamentosas, que pode causar a colmatação do meio filtrante (de Vasconcelos, 1992).

A aplicação dos filtros aeróbios para melhorar as estações existentes, parece estar igualmente dividida entre o uso como um pré-tratamento antes do processo de lodos ativados e, como um processo terciário de nitrificação após processo biológico e clarificação. Em igual número de projetos, usa-se de filtros aeróbios em paralelo ou em série, para obter a remoção de nitrogênio amoniacal simultaneamente com a oxidação de matéria carbonácea. Entre as principais vantagens dos filtros aeróbios, estão os baixos requerimentos de energia, de espaço e a facilidade na operação (Manual da WPCF, 1983).

3.3.4.1. Nitrificação em Filtros Aeróbios

Segundo Parker e Richards (1986), provavelmente a primeira investigação da nitrificação em filtros aeróbios com meio filtrante de pedra, foi o estudo executado pela National Research Council (NRC), numa estação de tratamento de despejos militares, durante a segunda guerra mundial. Os dados obtidos em vários filtros aeróbios, indicaram que a carga orgânica não deve exceder de $0,19 \text{ kgDBO}_5/\text{m}^3.\text{d}$. O manual de projeto para o controle do nitrogênio da EPA (1975), apresenta um resumo da informação coletada, depois do relatório da NRC. A publicação informa que, para filtros com meio filtrante de pedra, a carga orgânica deve ser limitada a $0,16 \text{ kgDBO}_5/\text{m}^3.\text{d}$, para alcançar uma remoção de 75% de amônia. A nitrificação diminuiu com altas cargas orgânicas. Por exemplo, pouca nitrificação ocorreu com uma carga de $0,6\frac{5}{4} \text{ kgDBO}_5/\text{m}^3.\text{d}$. Esta redução da nitrificação foi atribuída ao predomínio das bactérias

heterótrofas no biofilme. Também foi observado, que existem poucos dados para temperaturas menores de 20°C.

Segundo Parker et al (1989), os estudos prévios de filtros aeróbios nitrificantes, podem ser divididos em duas categorias. Os trabalhos mais antigos se limitam à análise dos níveis de amônia no afluente e efluente, dando pouca atenção às taxas de reação internas. Como resultado, os critérios de dimensionamento do processo foram desenvolvidos empiricamente. As taxas de reação, assim calculadas, foram baseadas somente em dados do afluente e do efluente. Este tipo de análise, pode produzir só taxas de reação "aparentes", porque as taxas são compostas de todas as taxas que ocorrem na torre.

Em trabalhos mais recentes, examinaram-se as condições internas da torre do filtro. Por este meio, determinaram-se as taxas de reação dentro da torre.

As primeiras investigações de nitrificação terciária em filtros aeróbios com recheio plástico, foram conduzidas em Midland, Mich. (Duddles et al, 1973). Essas investigações mostraram a factibilidade do uso de filtros aeróbios nitrificantes. O filtro usado nas investigações, tinha 6,6 m de altura e meio filtrante de plástico de fluxo vertical, com área específica de 89 m²/m³. Os investigadores, apresentaram relações de projeto empíricas, que comparavam a porcentagem de remoção de amônia com a taxa hidráulica aplicada e a temperatura. Encontrou-se que a remoção da amônia foi fortemente dependente da temperatura.

Os resultados deste estudo indicaram que o filtro aeróbio, com meio filtrante de plástico, é uma unidade estável, capaz de produzir um efluente de alta qualidade, ainda que sob condições adversas. Demonstrou-se sua simplicidade de operação e seu baixo custo.

Uma unidade piloto, idêntica à usada em Midland, foi implantada em Lima, Ohio, para nitrificar o efluente do processo de lodos ativados (Sampayo, 1973, citado por Parker et al, 1989). Para propósitos de projeto, o nível de amônia foi correlacionado com a carga NTK aplicada por unidade de área superficial do meio filtrante.

Investigadores em Sunnyvale, Calif. (Stone et al, 1975, citado por Parker et al, 1989), testaram se o filtro aeróbio nitrificante trabalharia com água de lagoa de oxidação com alta concentração de algas,

antes da separação das algas por flotação com ar dissolvido. A unidade piloto foi recheada com meio de fluxo cruzado, tendo uma área superficial específica de $138 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e uma altura média de 4,5 m. Os sólidos efluentes estiveram na faixa de 67 a 144 mg/l.

Em Sunnyvale, os requerimentos do meio filtrante, onde o nitrogênio amoniacal do efluente excedeu de 3 mg/l, foram 35% maiores do que o previamente reportado em Midland. O incremento na área superficial para a nitrificação, foi atribuído à capacidade bacteriológica das algas agregadas e à alta proporção de bactérias heterótrofas no biofilme.

As relações de projeto determinadas para Midland, Lima e Sunnyvale, foram desenvolvidas pela EPA (1975) e incorporadas no Manual de Controle de Nitrogênio, baseada na representação gráfica dos requerimentos de área superficial para oxidar uma unidade de amônia por unidade de tempo, em função do teor de nitrogênio amoniacal no efluente. As relações empíricas desenvolvidas constituíram a base de projeto por vários anos, depois de que o manual foi introduzido em 1975.

Estudos de filtros aeróbios nitrificantes, foram conduzidos em Bloom Township; Illi. (Boxter e Woodman, 1973, citados por Parker et al, 1989), usando uma unidade piloto similar à empregada em Midland e Lima. O efluente de uma estação de lodos ativados, foi utilizado como afluente. As relações empíricas, foram desenvolvidas entre a taxa de remoção de amônia e a carga de amônia (ambas expressa por unidade de área superficial), e a temperatura. O trabalho demonstrou uma significativa dependência da nitrificação com a temperatura.

Embora as relações de projeto obtidas tenham sido empíricas, elas foram consistentes com trabalhos de modelação de biofilmes feitos por Williamson e McCarty, 1976 (citado por Parker et al, 1989). As taxas de oxidação de amônia, quando expressas sobre a base da área superficial, apresentaram-se como de ordem zero, onde a transferência de oxigênio tornou-se limitante (níveis de amônia acima de $\pm 30 \text{ mg/l}$). Com valores menores de 3 mg/l no efluente, a área superficial requerida do meio filtrante aumentou drasticamente com a diminuição do teor de amônia.

Devido aos dados dispersos e à falta de exatidão das curvas projetadas pela EPA, Gullicks e Cleasby (1986), propuseram um novo grupo de curvas empíricas de projeto, para casos onde o nível de

nitrogênio amoniacal no efluente seja menor de 4 mg/l. Acima deste valor, eles recomendam usar taxas de reação de ordem zero.

As taxas de remoção do filtro aeróbio nitrificante usadas, por unidade de área, foram calculadas a partir de valores do afluente e efluente. Foi encontrado que essas taxas são função da carga hidráulica, a concentração de nitrogênio amoniacal no afluente (incluindo efeito da recirculação), e a temperatura da água residuária. Os resultados demonstraram um forte efeito da temperatura no processo de nitrificação.

Os dados utilizados para a elaboração das curvas, foram tomados das estações piloto de Midland e de Bloom Township. O comportamento apresentado nas curvas propostas pelos autores, foi coerente com a teoria do processo de filme fixo, no que se refere ao efeito, na transferência de massa, das mudanças nas variáveis de operação. As curvas da EPA não apresentaram essa coerência. Os investigadores foram cuidadosos em anotar que ambas as curvas, as suas e as da EPA, serão usadas somente para as condições na qual elas foram desenvolvidas (temperatura, meio filtrante de fluxo cruzado e profundidade do meio), e advertem contra a extrapolação além dessas condições.

As curvas propostas aplicaram-se somente à nitrificação do efluente secundário municipal, que tinha sido previamente clarificado. O filtro aeróbio utilizado tinha 6,55 m de altura, meio filtrante de plástico, de tipo vertical e com uma área superficial específica de 88,6 m²/m³. As curvas devem ser usadas com cautela, em águas residuárias com temperatura menor de 10°C e carga hidráulica maior de 1,36 l/m² de seção transversal da torre por segundo.

Gullicks e Cleasby (1986) apresentam também uma revisão bibliográfica, sobre as observações feitas por vários investigadores, das variáveis de operação. Entre eles podem-se citar:

- Maier et al (1967); Harris et al (1976) e Benzie et al (1963), demonstraram que o incremento da temperatura do afluente, causa grande remoção do substrato,
- Harris et al (1976) e Maier et al (1967), demonstraram que incrementando a taxa da carga hidráulica ou a concentração do substrato no afluente, incrementa-se a remoção por unidade de área, por unidade de tempo. Contudo, a eficiência da remoção é reduzida. Se a concentração do

substrato ou do oxigênio, é aumentada na massa do líquido, o gradiente de concentração desde o líquido até o biofilme será também aumentada, aumentando o transporte de massa do substrato ou do oxigênio, no biofilme. Se a taxa de carga hidráulica é aumentada, a espessura da camada que esta associada com o fluxo laminar da interface líquido-biofilme será reduzida. O efeito é similar, quando se aumenta o gradiente de concentração desde o líquido até o biofilme, mantendo-se constante a concentração no líquido. Ao aumentar o gradiente, aumenta-se o transporte de massa do substrato ou do oxigênio no biofilme.

- Duddles et al (1973); Benzie et al (1963); Oledzkiewicz (1980) e Moodie et al (1978), reportaram que a recirculação tem pouco efeito sobre a eficiência de remoção. Isto foi concluído a partir do demonstrado pela redução de materiais tóxicos ou inibitorios e o amortecimento das cargas choques. A recirculação pode ser benéfica a baixas cargas hidráulicas, que mantenham a mínima taxa de umidade e para várias situações de limitação de oxigênio. Benzie et al (1983), apresentaram que a recirculação pode ser prejudicial em épocas de inverno, pelo esfriamento da água residuária.

- Wilderer et al (1982), apresentaram que a nitrificação em filtro aeróbios pode ser perturbada pela inadequada consideração da competição entre as populações de microrganismos do meio. Eles demonstraram que o processo de tratamento biológico separado da DBO carbonácea e nitrogenada, operado em série, favorece o estabelecimento de uma sucessão de biocomunidade, para a efetiva remoção de carbono orgânico e para a nitrificação.

- Sarner (1981) e Zimmerle et al (1982), reportaram que a remoção de substrato solúvel em filtros aeróbios, é impedida pela presença no afluente de material coloidal ou em suspensão. Desta maneira, é evidente a importância da clarificação intermediária entre as fases de remoção carbonácea e nitrificação.

- Um adequado fornecimento de ar é necessário, nos interstícios do filtro, para manter elevadas concentrações de oxigênio dissolvido na fase líquida. Isto é especialmente importante, se o oxigênio é o limitante do processo. Os benefícios da ventilação artificial foram evidenciados na experiência feita por Wilderer (1982), com meio filtrante de pedra pequena. Com meio plástico a ventilação não foi necessária.

A primeira investigação publicada, sobre o processo combinado de oxidação carbonácea-nitrificação, em filtros aeróbios com meio filtrante de plástico, foi realizada por Stenquist et al (1974). O estudo foi realizado em Stockton, Calif. A estação piloto usada neste estudo, consistiu de uma torre de 0,915 m de diâmetro e aproximadamente 9,15 m de altura. Os resultados apresentaram que uma combinação da oxidação do carbono-nitrificação, pode ser conseguida em filtros aeróbios com meio filtrante de plástico, se a carga orgânica é baixa. Com uma carga orgânica de 0,36 kgDBO₅/m³.d, ocorre uma remoção do 89% de amônia. Observou-se que durante a fase de nitrificação, a remoção de DBO carbonácea foi alta ($\pm 94\%$), sendo uma função da carga orgânica. A diferença entre a capacidade de carga do meio filtrante de pedra com o de plástico, foi atribuída à alta área superficial específica do último meio.

Testes posteriores, do funcionamento da nitrificação em filtros aeróbios a escala plena em Stockton (Brown e Cadwell, 1984, citados por Parker e Richards, 1986), confirmaram o critério de carga desenvolvido na planta piloto. Os investigadores graficaram a eficiência da nitrificação (calculado como % de remoção de amônia), preferivelmente contra a carga orgânica por unidade de superfície do meio, que contra o volume. O meio filtrante de plástico, foi aproximadamente duas vezes maior quanto à área superficial específica, do que o meio filtrante de pedra.

Em Stockton, os parâmetros de operação afetaram a nitrificação na torre do filtro. A eficiência da nitrificação aumentou de 61 a 87%, com o incremento da taxa de recirculação de 2,7 a 3,8, e com o aumento do número de janelas de ventilação. Ambas ações incrementaram a concentração de oxigênio dissolvido na torre. Os investigadores atribuíram o aumento da eficiência às altas concentrações de oxigênio. A desnitrificação ocorreu significativamente nos testes a escala plena, em Stockton.

Huit et al (1983), citados por Parker e Richards, 1986), encontraram na estação piloto de Chino Basin, Municipal Water Distric, Calif., taxas de nitrificação menores das reportadas anteriormente em Stockton. Em Chino Basin, foi usado meio filtrante de fluxo cruzado com uma área superficial específica de 98 m²/m³ e uma torre de 6,1 m de

altura. Uma unidade de "biodiscos", instalada no mesmo lugar, também teve suas taxas de nitrificação menores em comparação com os valores normais. Huit atribuiu a redução da nitrificação à presença de agentes inibitorios na água residuária.

Wanner e Gujer, 1984 (citados por Parker e Richards, 1986), desenvolveram um modelo para descrever a competição entre as várias espécies presentes no biofilme. O modelo mostrou a competição entre as bactérias autótrofas (nitrificantes), e as bactérias heterótrofas, presentes no biofilme, que usam um mesmo nutriente (oxigênio). Com o uso do balanço^s de massas do substrato e dos organismos, que incluiu difusão, taxas de reação, a transformação a materiais inertes e descargas de biomassa no filtro, o modelo descreveu a competição que ocorre nas camadas do biofilme. Também são descritas as taxas de fluxo do substrato e do oxigênio, no biofilme. A integração dessas relações com a profundidade, permitiram o cálculo da eficiência de remoção de matéria orgânica e de amônia. Os autores usaram os valores da literatura dos parâmetros cinéticos e estequiométricos, para a aplicação do modelo, obtendo as seguintes conclusões:

- as bactérias nitrificantes fixar-se-ão no biofilme só onde as condições são tais que as taxas de crescimento delas e das heterótrofas sejam iguais. Para que isto ocorra, o oxigênio deve penetrar completamente o biofilme,
- a alta concentração de matéria orgânica no afluente, diminuiu a penetração de oxigênio no biofilme. A concentração de matéria orgânica alcança valores tais, que reduz a concentração de oxigênio, permitindo o desenvolvimento de elevadas taxas de crescimento de organismos heterótrofos perto do meio filtrante, deslocando, finalmente, as bactérias nitrificantes do biofilme, devido ao seu lento crescimento. O modelo mostrou que as bactérias nitrificantes, podem competir com êxito somente quando as taxas de crescimento das heterótrofas estão limitadas a valores de DQO de 27 mg/l,
- os autores usaram o modelo para elaborar curvas de concentração de amônia contra DQO, na torre do filtro (trajetórias do substrato), apresentando que a remoção de matéria orgânica ocorreu na parte superior, onde as heterótrofas predominavam e as nitrificantes não estavam presentes. A nitrificação ocorreu a altas taxas, na parte interior da torre,

onde a concentração de matéria orgânica é mínima e as autótrofas podem ganhar apoio no biofilme.

Embora não tenha sido incluído no modelo, não ocorrerá a desnitrificação quando as condições favorecem a nitrificação (penetração de oxigênio completamente no biofilme e baixas concentrações de matéria orgânica). A recirculação do efluente, demonstrou ser condição favorável sómente para a desnitrificação.

Parker e Richards (1986), apresentaram um estudo, onde são comparados os resultados de dois pesquisas anteriores, feitas na estação piloto de Duck Creek Treatment Plant em Garland, Tex. e na de Utoy Creek Treatment PLant em Atlanta, Ga.

Os filtros aeróbios das duas estações foram similares, diferenciando-se em que a estação de Atlanta consistiu de duas torres de 3 e 6,1 m de altura, enquanto que a estação de Garland tinha só uma torre de 4,9 m de altura. A recirculação foi utilizada em Garland, e a água residuária era mais concentrada. As duas estações testaram o meio filtrante plástico de fluxo cruzado e vertical. Em Atlanta testou-se o meio filtrante tipo aleatório. Foi utilizada uma área superficial específica de 98 m^2/m^3 , para os meios de fluxo cruzado e fluxo vertical e 104 m^2/m^3 para o tipo aleatório.

No estudo, observou-se que quando a eficiência da nitrificação excede ou é igual a 30%, o meio filtrante de fluxo cruzado das duas estações comportaram-se quase similarmente. A eficiência do meio de fluxo cruzado foi superior à do meio de fluxo vertical. A nitrificação ocorreu só na parte inferior da torre das duas estações, verificando assim o encontrado em experiencias passadas. Eles atribuem isso, a que ao incrementar a carga orgânica total, altas concentrações de DBO₅ solúvel são levadas à parte inferior da torre, deixando menos meio disponível para as nitrificantes, ocasionando uma diminuição na nitrificação. Para que a nitrificação completa ocorra, a carga orgânica deve ser tal que, na parte inferior da torre, só se tenham baixas concentrações de matéria orgânica degradável.

Na estação piloto de Atlanta, os caramujos consumiram o biofilme, eliminando às vezes a nitrificação.

A remoção de nitrogênio na estação de Garland e a

ausência dela na estação de Atlanta, foram consistentes com o prognosticado por outros pesquisadores. O efluente recirculado em Garland, levou à penetração no biofilme de nitrogênio oxidado e DBO₅ solúvel, ocasionando a desnitrificação.

Analizando dados de investigações prévias de filtros aeróbios, Okey e Albertson (1989), concluíram que a taxa de reação de ordem zero existe quando os níveis de amônia elevam-se de 3 a 5 mg/l. Esta ordem de reação pode ser causado pelas limitações de oxigênio. Reações de primeiro ordem foram admitidas, abaixo dessas concentrações. Assim como as investigações anteriores, somente os dados do afluente e do efluente foram usados para calcular as taxas de reação. Na interpretação do coeficiente de primeira ordem, foi definida uma transição primeira ordem/ordem zero. Como resultado, as taxas de primeira ordem calculadas, apresentaram-se com um alto grau de dispersão.

As investigações descritas anteriormente, embora contribuam significativamente no projeto do filtro aeróbio, sofrem as falhas de todo processo de projeto empírico. Somente dados do afluente e do efluente são utilizados na análise. Portanto, só taxas de reação aparentes podem ser calculadas. Sem a medição das taxas de reação interna, não se tem uma base firme, para assumir que as taxas de reação são uniformes com a profundidade. Esta aproximação, faz que a translação das taxas, a umas condições diferentes das condições nas quais foram medidas (temperatura, carga de nitrogênio, altura do meio e taxa hidráulica), seja incerta. Além disso, as relações empíricas de projeto, têm sido algumas vezes usadas por vendedores e outros, para descrever o funcionamento do meio, com grandes diferenças na configuração dos originalmente utilizados para determinar essas relações (por exemplo, usado para descrever o funcionamento do meio de fluxo cruzado, quando os dados base são quase exclusivamente do meio de fluxo vertical).

Gujer e Boller (1986), realizaram um estudo piloto, com dois tipos de meios filtrantes em duas estações de lodos ativados, em Zurique, Suíça. Os dois tipos de meio filtrante foram de aço corrugado, um de fluxo vertical, com uma superfície específica de 90 m²/m³, e outro de fluxo cruzado de alta densidade, com uma superfície específica de 230 m²/m³. Tomando como base a unidade de área superficial, a taxa máxima de

nitrificação para o meio filtrante de fluxo cruzado foi menor que a reportada para meio filtrante vertical. Este descobrimento, aumentou as dúvidas acerca da aplicabilidade das curvas de projeto da EPA, e sugeriu que outros fatores ainda precisam ser entendidos para o controle das taxas de nitrificação.

Os investigadores suíços, encontraram grandes infestações de larvas de moscas (*Psychodidae spp*) e vermes (*Nordidae sp.*), no biofilme. Embora a presença de vermes afete as taxas de nitrificação, eles alcançaram níveis de equilíbrio que permitiram uma nitrificação estável. Porém, a larva de mosca apresentou incrementos súbitos na população, que quase eliminaram a nitrificação em poucos dias. No meio filtrante de fluxo cruzado de alta densidade, desenvolveram-se pontos secos, onde as moscas depositaram ovos. Esses pontos secos ocorreram, quando a taxa de aplicação superficial foi 0,56 l/m².seg. Quando operados a 0,83 l/m².seg, as larvas desapareceram.

Afastando-se das práticas usuais do cálculo das taxas de nitrificação aparentes, baseados em dados do afluente e efluente, os investigadores suíços usaram perfis da torre do filtro para obterem as taxas reais de nitrificação a vários níveis, como função da concentração de amônia exposta no biofilme. Esta coleção de dados produziu, os primeiros resultados que permitiram a modelação exata da cinética dos filtros aeróbios nitrificantes. O estudo apresentou uma significativa dependência da nitrificação com a temperatura.

O trabalho dos investigadores suíços proporcionou a primeira modelação que correlaciona as taxas de reação interna na torre com a cinética do biofilme e reconhece a influência da profundidade na variabilidade das taxas de nitrificação. Contudo, o trabalho não esclarece a influência da configuração do meio filtrante, sobre as taxas de reação. Além disso, os organismos predadores reduziram o desempenho das estações de Suíça e Atlanta. Métodos para controlar efetivamente os predadores, necessitam ser desenvolvidos para assegurar que os filtros aeróbios nitrificantes possam produzir taxas de reação mais elevadas.

Em Central Valley, realizou-se um estudo piloto para constatar as altas taxas de nitrificação e os baixos custos operacionais, que ocasionam os filtros aeróbios nitrificantes, também foi usado para tentar

reduzir os problemas que envolvem a utilização deles, principalmente no controle de organismos predadores.

A instalação piloto, consistiu de uma torre com meio filtrante de fluxo cruzado, de 6,7 m de altura e uma área superficial específica de $138 \text{ m}^2/\text{m}^3$. O estudo verificou que a ^{El. o. Jny}alimentação regular e o retrolavagem, foram bem sucedidos para prevenir a eliminação da nitrificação, causada pelas larvas de moscas e outros predadores. Eles também preveniram as descargas repetitivas de biomassa no filtro e eliminaram a necessidade de clarificação terciária.

O funcionamento do filtro aeróbio nitrificante, foi melhorado, controlando o biofilme desenvolvido. Esse controle incluiu o uso de meio filtrante com alta capacidade de transferência de oxigênio. O meio filtrante de fluxo cruzado de densidade média, demonstrou ser mais eficiente que o meio de fluxo vertical. Segundo Parker et al (1989), o meio filtrante de fluxo vertical deve ser considerado obsoleto na aplicação a filtros aeróbios nitrificantes. O meio filtrante de fluxo cruzado de alta densidade, não foi eficiente pela dificuldade em se umedecer totalmente, o uso dele deve ser evitado. O estudo também conclui, que controlando as condições de carga ao longo da torre do filtro, as taxas de nitrificação serão maximizadas.

Huang et al (1989) realizaram um estudo sobre a nitrificação do efluente de uma estação de lodos ativados, num filtro aeróbio com meio filtrante de plástico de fluxo cruzado. O efluente foi enriquecido com cloreto de amônia (NH_4Cl) e bicarbonato de sódio, para manter uma concentração de 11 a 110 mgN/l de NH_4Cl e 50 a 770 mg/l de alcalinidade. A DBO do afluente sempre foi menor de 20 mg/l . Os investigadores examinaram a importância na nitrificação, da concentração de amônia no efluente.

A instalação piloto consistiu de duas torres, de 2,14 m de altura cada uma e, uma área superficial específica de $140 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

A concentração de amônia no efluente, foi significativamente afetada pela taxa do fluxo, a carga de amônia e a concentração de amônia no afluente. Encontrou-se uma significativa acumulação de nitrito no filtro aeróbio. A concentração de nitrito, foi relacionada com a carga de amônia no afluente e a concentração de amônia no efluente. A nitrificação foi fortemente

de 2
a 3
a 4

fluxo cruzado 1/1.7 1/1.7

reduzida quando a relação da alcalinidade afluente com a concentração de nitrogênio foi menor de 7,1.

Numa discussão, apresentada por Logan e Parker (1990), fez-se referência ao estudo feito por Gullicks e Cleasby (1990), sobre o funcionamento da nitrificação num filtro aeróbio piloto. Os autores dessa discussão, questionam as conclusões alcançadas por Gullicks e Cleasby. Por exemplo, Gullicks e Cleasby dão a entender que as concentrações de oxigênio dissolvido no afluente e no filtro, são mais importantes que as cargas, ao contrário do observado em trabalhos recentes, que enfatizam a significativa ação que exerce a espessura do biofilme, na manutenção de altas taxas de nitrificação, nos filtros aeróbios nitrificantes. Logan e Parker, afirmam que a revisão casual e a aceitação deste estudo, levaria à projecção deficiente de filtros aeróbios nitrificantes.

Gullicks e Cleasby, afirmam que tanto o ar como o aumento da recirculação, aumentarão a concentração de oxigênio dissolvido na torre do filtro. Eles também afirmam que o efluente secundário deve ser aerado, antes de ser aplicado ao meio filtrante plástico, para que não seja necessário área superficial adicional do meio. Logan e Parker indicam que essas afirmações são erradas com graves implicações no projeto, pois segundo eles, a concentração de oxigênio dissolvido é um parâmetro insignificante no projeto, porque o gradiente do oxigênio dissolvido, na camada pouco densa do líquido que cobre o biofilme, é rapidamente fixado e é este gradiente que limita o fluxo de oxigênio no biofilme. Sugere que a concentração de oxigênio dissolvido, na camada, não é um bom indicador da limitação da transferência de oxigênio no biofilme, porque a concentração de oxigênio dissolvido pode ser pouca no biofilme, apesar das concentrações muito grandes presentes na camada líquida.

Em seu resumo do trabalho, Gullicks e Cleasby contradizem afirmações feitas em investigações anteriores, sobre o fato da nitrificação não ocorrer, quando estão presentes no líquido concentrações de DQO maiores de 27 mg/l, e concluem que a concentração de oxigênio dissolvido, tem uma influência maior no funcionamento da nitrificação, que a concentração de carbono orgânico. Enquanto é claro que nesse estudo, a nitrificação ocorreu com taxas razoáveis na presença de altas cargas de DQO, Logan e Parker acreditam porém, no desconhecimento que existe

sobre a função da matéria orgânica oxidável nos filtros aeróbios nitrificantes.

As taxas de nitrificação obtidas nesse estudo, foram menores em comparação com as taxas obtidas em estudos anteriores, onde foi usado o mesmo meio filtrante. Logan e Parker afirmam que essas taxas de nitrificação são menores, devido a dois fatores: alta concentração de matéria orgânica oxidável e biofilmes desiguais, e não à concentração de oxigênio, afirmado por Gullicks e Cleasby. Logan e Parker enfatizam a importância da distribuição uniforme do biofilme ao longo da torre do filtro, para manter altas taxas de nitrificação.

Finalmente, Logan e Parker concordam com Gullicks e Cleasby, na importância de uma boa ventilação no lugar de usar altas temperaturas no esgoto, mas os autores afirmam que em muitos sistemas, o fluxo de ar não é sómente o fator crítico na manutenção de altas taxas. Explicações mais comuns para as baixas eficiências, são as altas cargas orgânicas e a desuniformidade no biofilme.

4. METODOLOGIA

4.1. INSTALAÇÃO PILOTO

4.1.1. Descrição Geral

A Figura 4.1, apresenta o esquema geral da instalação piloto, que foi utilizada na parte experimental desta pesquisa.

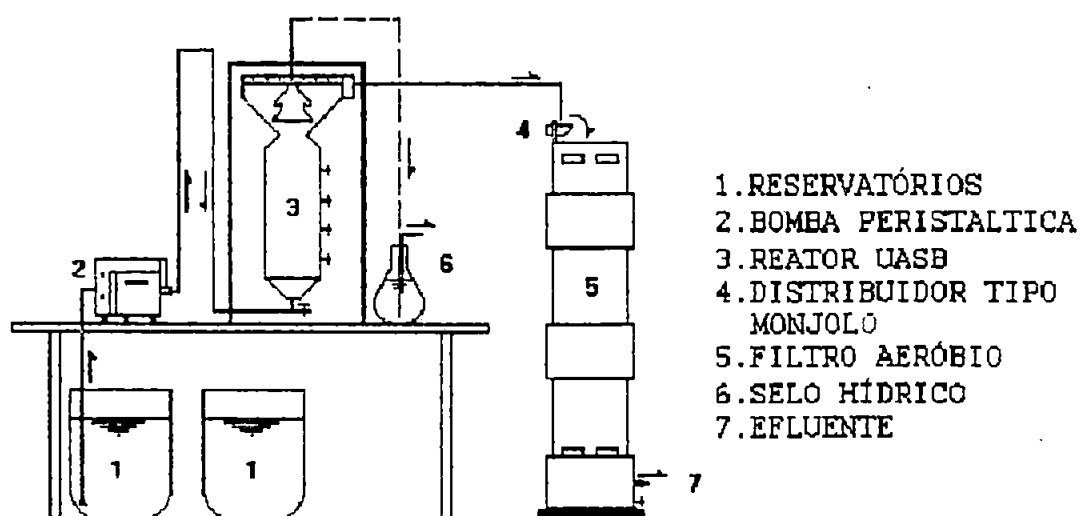


Figura 4.1 Esquema Geral da Instalação Piloto

Inicialmente será apresentada abordagem geral acerca da instalação, para posteriormente, detalhar cada unidade.

A instalação piloto foi constituída por dois reservatórios, onde era preparado alternadamente o substrato; uma bomba peristáltica dosadora, do tipo 502AA de quatro canais, fabricado pela WATSON MARLLON LTDA, para o recalque dos despejos líquidos desde os reservatórios até o reator. Dos reservatórios, o substrato era enviado ao reator anaeróbio de manta de lodo de bancada (UASB), cujo efluente passava a um filtro aeróbio nitrificante.

O substrato era bombeado do reservatório até a entrada do reator, junto ao fundo, escoando através de mangueira de latex, presa a um suporte de aço inoxidável, situado na parte superior do reator UASB. A disposição da linha de alimentação na forma de U invertido, tinha por finalidade, impedir o refluxo dos sólidos do reator.

Incluiu-se um distribuidor basculante (tipo monjolo), para receber o efluente do reator anaeróbio e para alimentar o reator aeróbio, tendo em vista a necessidade de distribuí-lo uniformemente. Depois de um tempo determinado (aproximadamente 3 minutos), o distribuidor armazenava um volume de esgoto, para ser jogado livremente sobre uma placa perfurada situada na parte superior do filtro, acima do nível inicial do recheio. Isto foi previsto dado a pequena vazão e as dificuldades para distribuição uniforme do afluente na superfície do filtro.

4.1.2. Reator Anaeróbio

O reator anaeróbio utilizado é um reator de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB: Up Flow Anaerobic Sludge Blanket), com volume total de 10,5 l. As faces frontal e dorsal são de acrílico, para melhor visualização da movimentação do lodo e, as faces laterais de aço inoxidável. A zona de entrada é constituída por um tronco de pirâmide de 5 cm de altura provido de placa de aço inoxidável perfurada para a melhor distribuição do afluente.

O corpo do reator de forma prismática de 45 cm de altura e seção quadrada de 12 cm de largura, destina-se ao desenvolvimento da

manta e do leito de lodo. O separador gás-sólido encontra-se a 50 cm da entrada do reator. É feito em aço inoxidável e possui formato de um prisma com as faces laterais cortadas e sobrepostas para facilitar a separação dos gases.

A área entre a manta de lodo e o separador, ocupada pela maior parte do afluente, possui um pequeno estrangulamento nas faces laterais, como é mostrado na Figura 4.2; o objetivo deste estrangulamento é direcionar os gases e líquidos para o interior do separador. Na região do separador ocorre a decantação do líquido para permitir que o lodo retorne à região da manta. O reator possui 5 pontos intermediários de coleta de amostras ao longo de seu perfil, localizados partindo da base, a 14, 24, 34, 59 e 73 cm respectivamente.

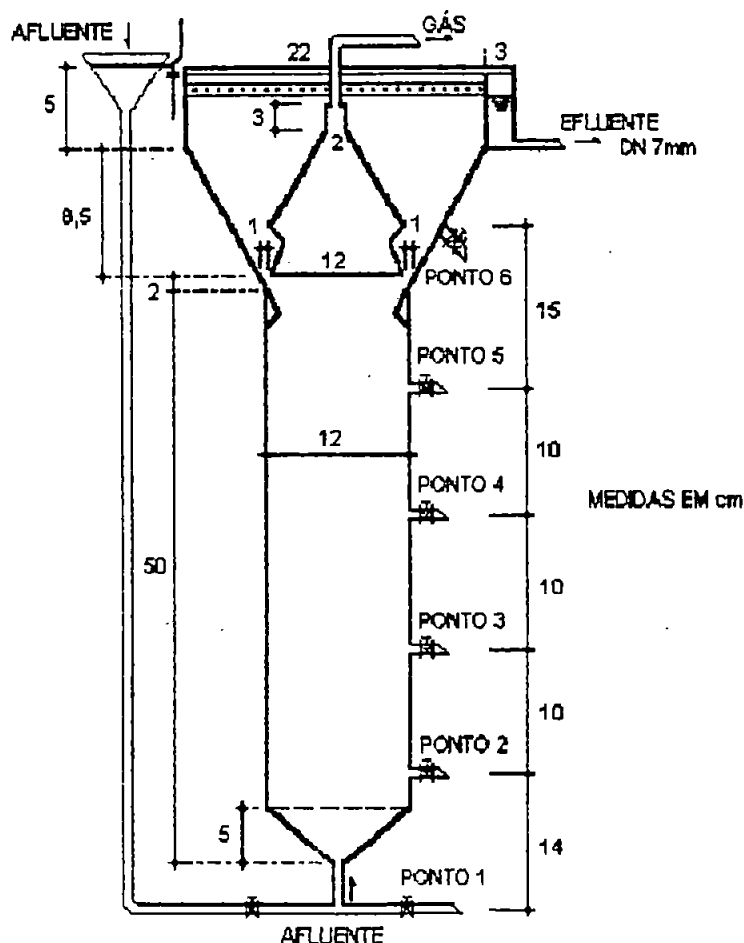


Figura 4.2 Esquema do Reator UASB

4.1.3. Reator Aeróbio

O reator aeróbio é constituído por tubo de PVC, de diâmetro igual a 15 cm (6") e altura total de 120 cm. Como material de recheio foram utilizados anéis, confeccionados através do corte de tubo de PVC com diâmetro de 1,25 cm (1/2") e altura de 1,0 cm. Nessas condições cada anel apresentou superfície para suporte da ordem de 8,0 cm².

Para obter pontos de amostragem de biofilme do filtro, a torre foi dividida em três seções ao longo da altura, sendo delimitadas, por placas feitas com os próprios anéis colados em toda a área transversal.

A altura, o número de anéis e a área específica do recheio correspondentes a cada seção, são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Caracterização do Recheio do Filtro Aeróbio

Seção	Espessura cm	Número de Anéis	Área Especifica m ² /m ³
Inferior	29,5	436	66,9
Média	38,5	790	92,9
Superior	25,4	607	108,2

Com base nessas condições, a altura do recheio totalizou 93,4 cm.

Uma dificuldade associada com filtros aeróbios é o fornecimento de aeração, para satisfazer o consumo de oxigênio.

Com o objetivo de utilizar o ar atmosférico, como fonte de oxigênio, tentou-se uma solução viável e econômica, optando-se pela construção de janelas de ventilação na parte superior e inferior do filtro.

Para reduzir o arraste de sólidos no efluente, foi previsto um decantador utilizando uma tampa de PVC, colocada logo depois do fundo do material de recheio. A Figura 4.3, apresenta um esquema do filtro.

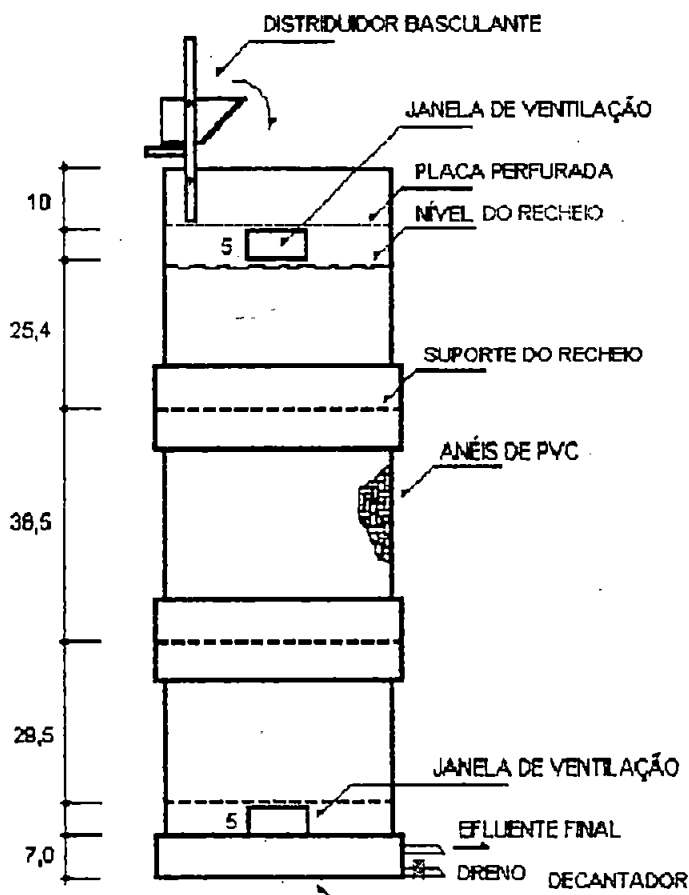


Figura 4.3 Esquema do Filtro Aeróbio Nitrificante

4.2. SUBSTRATO UTILIZADO

Neste trabalho foi utilizado substrato sintético, tentando simular o esgoto sanitário, com objetivo de se obter um meio de características estáveis durante a maior parte do tempo da pesquisa. O esgoto sintético era preparado diariamente, com base na revisão bibliográfica realizada sobre a composição do substrato e, principalmente seguindo o apresentado na dissertação de Torres (1992), no que se refere à composição e procedimento de preparação. Na Tabela 4.2, encontra-se a composição do esgoto sintético utilizado na alimentação da instalação piloto.

Tabela 4.2 Composição do Esgoto Sanitário Sintético

Fração Orgânica	Porcentagem da DQO no Afluente	Composto Orgânico Utilizado
Proteína	50%	Extrato de Carne
Carboidrato	40%	Sacarose 20% Amido 60% Celulose 20%
Lipídios	10%	Óleo de soja

A fim de se obter esgoto sintético na concentração desejada, calculava-se o volume necessário da solução concentrada e diluía-se no reservatório, de maneira a se obter as concentrações afluentes de DQO na faixa de 400 a 600 mg/l, adotada como a DQO característica do esgoto sanitário.

Eram necessários cerca de 150 ml da solução preparada de extrato de carne, com uma concentração de 100 g/l, para obter valor de DQO da ordem de 250 mg/l no esgoto sintético. Naturalmente, cada vez que se preparava essa solução, havia variações em termos de sua composição, porém não muito significativas. O mesmo aconteceu com outras soluções.

Para a solução de carboidratos, empregavam-se soluções de amido, sacarose e pasta de papel de celulose. Aproximadamente 100 ml da solução de amido produziu DQO da ordem de 120 mg/l, 45 ml de solução de sacarose produziu 40 mg/l e, 350 ml de solução de pasta de papel de celulose produziu 40 mg/l, no esgoto sintético. As concentrações das soluções variaram na ordem de 30 g/l, 30 g/l e 4,5 g/l, respectivamente.

Na solução de lipídios, foi utilizado óleo de soja na concentração de 7 g/l, apresentando 25 ml dessa solução um valor de DQO da ordem de 50 mg/l, no esgoto sintético. A essa solução adicionavam-se algumas gotas de detergente, para emulsificar os lipídios, efeito semelhante ao que se apresenta nos esgotos sanitários.

Além dos componentes orgânicos, o esgoto sintético era enriquecido com soluções de sais minerais e de metais. Estas soluções eram preparadas segundo recomendações da literatura (Vazoller, 1988 e Touzel e

Albgnac, 1983; citados por Torres, 1992), com algumas modificações que objetivaram garantir concentrações dentro das faixas encontradas no esgoto sanitário real. As soluções de sais minerais e de metais utilizadas, são apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4. Da solução de metais, era utilizado 1 ml por litro de esgoto preparado.

Tabela 4.3 Composição das Soluções de Sais Minerais Usadas no Esgoto Sanitário Sintético

Sal	Concentração na Solução g/l	Volume da Solução por Litro de Esgoto ml*
K_2HPO_4	6,0	3,75
KH_2PO_4	6,0	1,04
$MgCl_2.6H_2O$	2,0	3,50
$CaCl_2.2H_2O$	1,6	2,80
$FeCl_3.6H_2O$	10,0	20,0
$CaCO_3$	12,0	10,0

*Volumes definidos em função dos valores normais encontrados no esgoto sanitário.

É importante anotar que o $FeCl_3.6H_2O$, foi utilizado em substituição do $FeSO_4.7H_2O$, assim como foi eliminado o uso do Na_2S , que são componentes originais na solução de sais, por ter se comprovado que o extrato de carne possuía um alto teor de sulfetos, fazendo desnecessário o uso de tais compostos.

Para corrigir o pH e a alcalinidade do esgoto sintético, foi utilizado bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), que era adicionado diretamente no reservatório de alimentação.

O valor de pH era mantido dentro da faixa de 6,8 a 7,0, por serem os valores constatados para esgotos sanitários e como adequado para a operação de sistemas anaeróbios.

Para efeitos de comparação, na Tabela 4.5, encontra-se a caracterização do esgoto sanitário empregado na alimentação do sistema e,

a apresentada por diversos autores.

Tabela 4.4 Composição da Solução Traço de Metais Usada na Preparação do Esgoto Sanitário Sintético

Metal	Concentração na Solução g/l
Ácido Nitrilotriacético (NTA)	12,800
FeCl ₃ .6H ₂ O	1,350
MnCl ₂ . 4H ₂ O	0,100
CoCl ₂ . 6H ₂ O	0,024
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,100
ZnCl ₂ .anidro	0,100
CuCl ₂	0,025
H ₃ BO ₃	0,010
Na ₂ MoO ₄ .H ₂ O	0,024
NaCl	1,000
Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,026
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,120

Note-se, que as características do esgoto sintético utilizado nesta pesquisa, estiveram sempre dentro das faixas de valores indicados por diferentes autores na revisão bibliográfica.

4.3 FASES DE OPERAÇÃO

Ao se iniciar a operação do filtro aeróbio, já se disponha de efluente de uma unidade de tratamento anaeróbio (reator UASB), que se encontrava em operação há seis meses, com elevada estabilidade.

A inoculação do reator UASB, foi feita com lodo granular, proveniente de reator UASB que já fora utilizado em trabalho anterior (Torres, 1992).

Tabela 4.5 Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético

Constituinte	Concentração (mg/l)	
	Esgoto Sintético*	Esgoto Real**
pH.	7,0	6,2 a 7,6
Alcalinidade Total b	190	50 a 200
DQO Total	460	250 a 700
Ácidos Voláteis	40	39
Sólidos Totais	1000	350 a 1200
Sólidos Totais Fixos	612	165 a 600
Sólidos T. Voláteis	425	185 a 600
NTK	43	20 a 85
Nitrogênio Orgânico	39	8 a 35
Nitrogênio Amoniacal	4	12 a 50
Fósforo Inorgânico	12	4 a 15
Cloretos	16	30 a 100

a: expresso em unidades b: expresso em mg/l de CaCO₃

* concentração média

** Fonte: Tabelas 3.4 e 3.6 da revisão bibliográfica

A quantidade de lodo adicionado ao reator foi de 4,5 l, correspondente a aproximadamente 43% do volume total do reator (10,5 l) e, aproximadamente 70% do volume da zona de reação (6,5 l).

A partida e operação do reator UASB foi feita, após a realização de ensaios preliminares com o esgoto sintético preparado em laboratório e tendo-se verificado que a concentração de DQO estava na faixa de 400 a 600 mg/l.

O sistema foi operado sempre à temperatura ambiente. O valor de vazão e o tempo de detenção hidráulico, que se aplicaram ao reator UASB, foram tomados dos resultados obtidos na pesquisa de Torres (1992). A Tabela 4.6, apresenta as características operacionais do reator UASB usado na presente pesquisa.

Uma vez alcançada a eficiência de remoção de matéria orgânica, medida em termos de DQO, e estabilidade considerável neste parâmetro no reator UASB, foi iniciado a fase de partida do filtro aeróbio.

Tabela 4.6 Características Operacionais do UASB

Parâmetro	Valores
Vazão	28 l/d
Carga Orgânica Volumetrica	1,06 - 1,6 kgDQO/m ³ .d
DQO afluente	400 - 600 mg/l
pH	6,8 - 7,0
TDH <i>tempo de retenção hidráulico</i>	9 h

O filtro aeróbio foi colocado em operação, sem qualquer inoculação ou cuidado específico. Não foi feita inoculação, por acreditar-se que o afluente possuía uma gama muito grande de microrganismos, o que ajudaria a formar biofilme capaz de realizar a nitrificação.

O reator aeróbio começou a receber o efluente do reator UASB no dia 05/05/1993, porém para efeitos desta pesquisa, o dia 13/05/1993 em que realizou-se a primeira coleta de amostras, será considerado o primeiro dia de referência.

O filtro foi operado por aproximadamente 5 meses, em duas fases. As fases de operação foram definidas em função das mudanças na temperatura do afluente.

Considerou-se como Fase 1, o período inicial de operação do filtro e, o período em que a temperatura do afluente manteve-se sem variações bruscas. A Fase 2, foi determinada pela queda na temperatura do afluente e, pelas variações bruscas desse parâmetro.

Na Tabela 4.7, apresentam-se de forma sucinta, os valores de temperatura de interesse ao estudo.

Tabela 4.7 Fases de Operação do Reator Aeróbio

Fase	Período	Temperatura (°C)
1	13/05/1993 a 22/06/1993	20 a 21
2	23/06/1993 a 03/09/1993	17 a 25

Na Tabela 4.8, apresentam-se as características operacionais do filtro aeróbio.

Tabela 4.8 Características Operacionais do Filtro Aeróbio

Parâmetro	Valores
Vazão	28 l/d
Carga Hidráulica	1,5 a 2,0 m ³ /m ² .d
Temperatura	18 a 24°C
pH	6,7 - 7,8

No dia 03/09/1993, foi finalizada a operação do sistema e encerrada a coleta de dados, totalizando 114 dias de operação.

4.4 PROCEDIMENTO DE COLETA E DE ANÁLISE DE AMOSTRAS

4.4.1. Amostragem

As coletas de amostras de rotina envolveram apenas o afluente e o efluente de cada unidade.

4.4.2. Determinações Analíticas

Durante a operação do sistema além do controle de vazão foi necessário, se proceder ao monitoramento do processo biológico, através das determinações de vários parâmetros, os quais permitiram avaliar o desempenho dos reatores. As medições realizaram-se no afluente e efluente do reator UASB e no efluente do filtro aeróbio.

Os parâmetros que permitiram o controle dos reatores

foram: Vazão, pH e temperatura. Os parâmetros que foram utilizados para monitoramento dos reatores foram: DQO total e solúvel, alcalinidade (total, parcial e intermédia), ácidos voláteis, sólidos totais, nitrogênio amoniacal, NTK, nitritos, nitratos e composição de gás.

A concentração de ácidos voláteis e a porcentagem de metano presente no biogás do reator UASB foram os principais parâmetros de controle de partida.

Para a determinação da DQO, pH, alcalinidade e ácido voláteis, foram utilizadas amostras brutas e centrifugadas a 2500 rpm, durante 10 minutos.

As determinações da maioria dos parâmetros a estudar, obedeceram os métodos e recomendações da 16ª edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater (1985).

A determinação de ácidos voláteis era efetuada, empregando-se o método de titulação proposto por Dillab e Albertson (1961) e alcalinidade por Ripley et al (1986).

Para a determinação de nitritos era utilizado o método proposto pela EPA (1975) e por Morris e Killy (1963), modificado por Strichland (1968) e a determinação de nitratos pelo método proposto por Mackereth et al (1978).

Diariamente foram feitas aferições de vazão, e limpeza da camada de gordura que se formava a superfície do reator UASB.

Semanalmente era feita limpeza no sistema distribuidor de vazão do filtro, assim como nas mangueiras de latex.

A frequência e o método de análise dos afluentes e efluentes dos reatores é apresentada na Tabela 4.9.

Para a realização de todas as análises propostas, era retirado um volume tal de amostra que permitiu algumas vezes, análises duplas de cada parâmetro. Este volume era tomado nas primeiras horas da manhã. As atividades de laboratório se estenderam até o final da tarde, de tal forma que se evitou ao máximo a preservação de amostras.

Exames microscópicos esporádicos foram realizadas inicialmente no lodo do reator UASB e depois foram feitos no biofilme do filtro. O exame microscópico permitiu a observação dos microrganismos presentes, que foi útil no entendimento das transformações que ocorreram,

resultando no crescimento do biofilme.

Tabela 4.9 Frequência Semanal e Método de Análise dos Parâmetros a Estudar

Parâmetro	Unidade	Método	Reator		
			Anaeróbio		Aeróbio
			A	E	E
Vazão	l/s	-	7	-	-
Temperatura	°C	-	7	7	-
pH	Unid.	Potenciométrico	2	2	2
Alcalinidade parcial	mg/l CaCO ₃	Titulométrico	2	2	2
Alcal. intermediária	mg/l CaCO ₃	Titulométrico	2	2	2
Ácidos Voláteis	mg A.Ac./l	Titulométrico	2	2	2
DQO	mg/l	Espectrofotometro	2	2	2
NTK	mg/l	Titulométrico	2	2	2
N-NH ₃	mg/l	Titulométrico	2	2	2
N-orgânico	mg/l	Titulométrico	2	2	2
Nitritos	mg/l	Espectrofotometro	-	-	2
Nitratos	mg/l	Espectrofotometro	-	2	2
Sólidos Totais	mg/l	Gravimétrico	1	1	1
Sólidos Fixos	mg/l	Gravimétrico	1	1	1
Sólidos voláteis	mg/l	Gravimétrico	1	1	1
Composição de Gás	%	Cromatográfico	1		-

A: afluente

E: efluente

5. RESULTADOS

No Apêndice A, encontram-se os valores dos diferentes parâmetros determinados em análises de rotina, efetuados durante o período de operação do sistema.

Dada a dificuldade em se efetivar a análise dos dados dispostos na forma de tabelas gerais, conforme consta do Apêndice, foram preparadas tabelas mais concisas, englobando valores máximos, médios, mínimos e desvio padrão, apresentados neste capítulo.

As Figuras 5.1 a 5.9, obtidas dos dados apresentados nas Tabelas A.1 e A.2 do Apêndice, representam graficamente o comportamento do reator UASB, segundo os parâmetros analisados no afluente e efluente.

Na Tabela 5.1, são apresentados dados sobre a qualidade do afluente e efluente do filtro, para cada fase de operação, e abrangem os seguintes parâmetros: pH, temperatura, alcalinidade e ácidos voláteis.

Especificamente com relação à conversão de nitrogênio, julgou-se interessante efetuar a quantificação desse parâmetro nas formas de NTK, nitrogênio orgânico, amoniacal, nitritos e nitratos no afluente e efluente do filtro, conforme apresentado na Tabela 5.2.

Durante todas as fases experimentais, foram efetuadas determinações de DQO das amostras brutas (DQO_B) e das amostras centrifugadas (DQO_C). No caso do filtro é importante destacar que a fração solúvel da DQO foi muito semelhante à DQO_B. Essa constatação influenciou na decisão de interromper as análises de DQO_C, nesse reator. A Tabela 5.3, apresenta a

variação da DQO_B, DQO_C e dos sólidos totais durante as duas fases de operação do sistema.

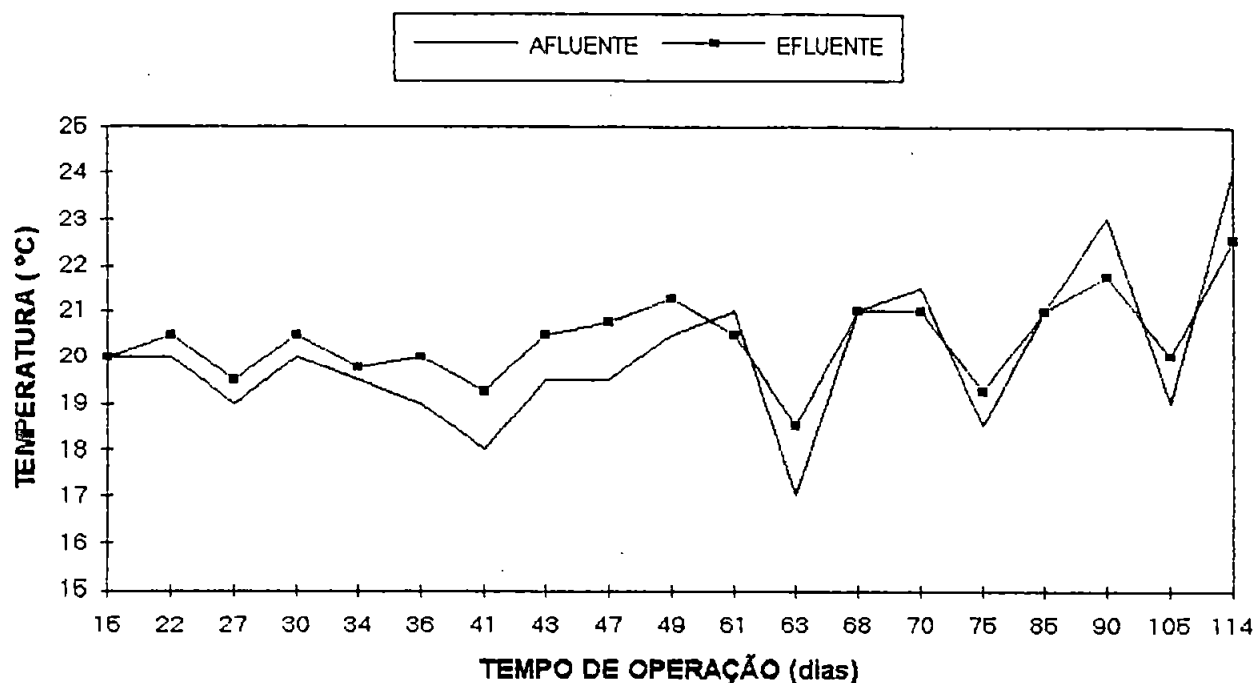


Figura 5.1 Variação da Temperatura Afluente e Efluente do Reator UASB

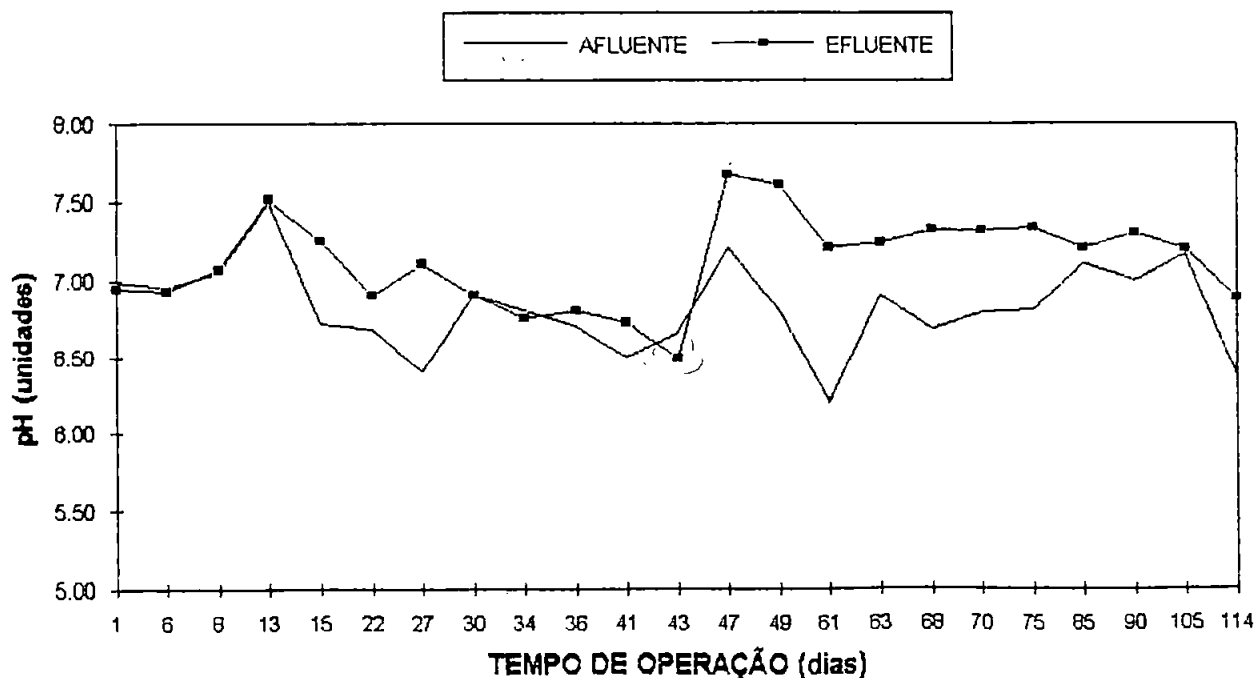


Figura 5.2 Variação do pH Afluente e Efluente do Reator UASB

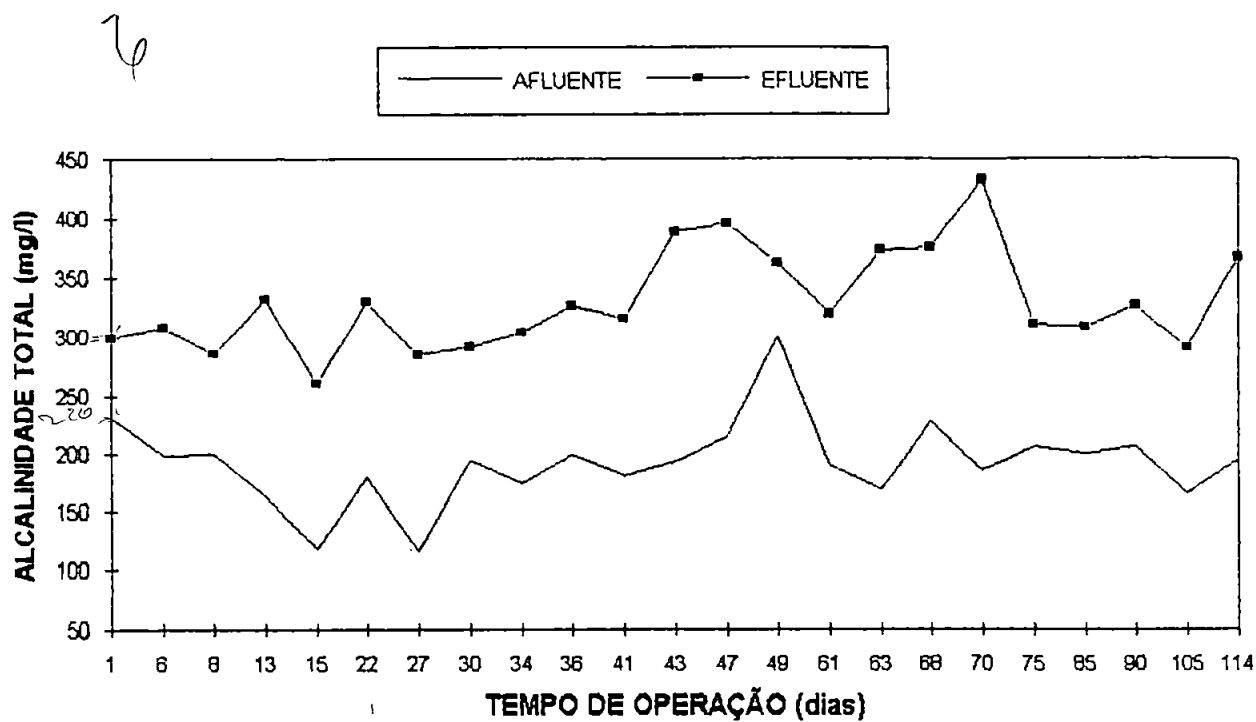


Figura 5.3 Variação da Alcalinidade Total Afluente e Efluente do Reator UASB

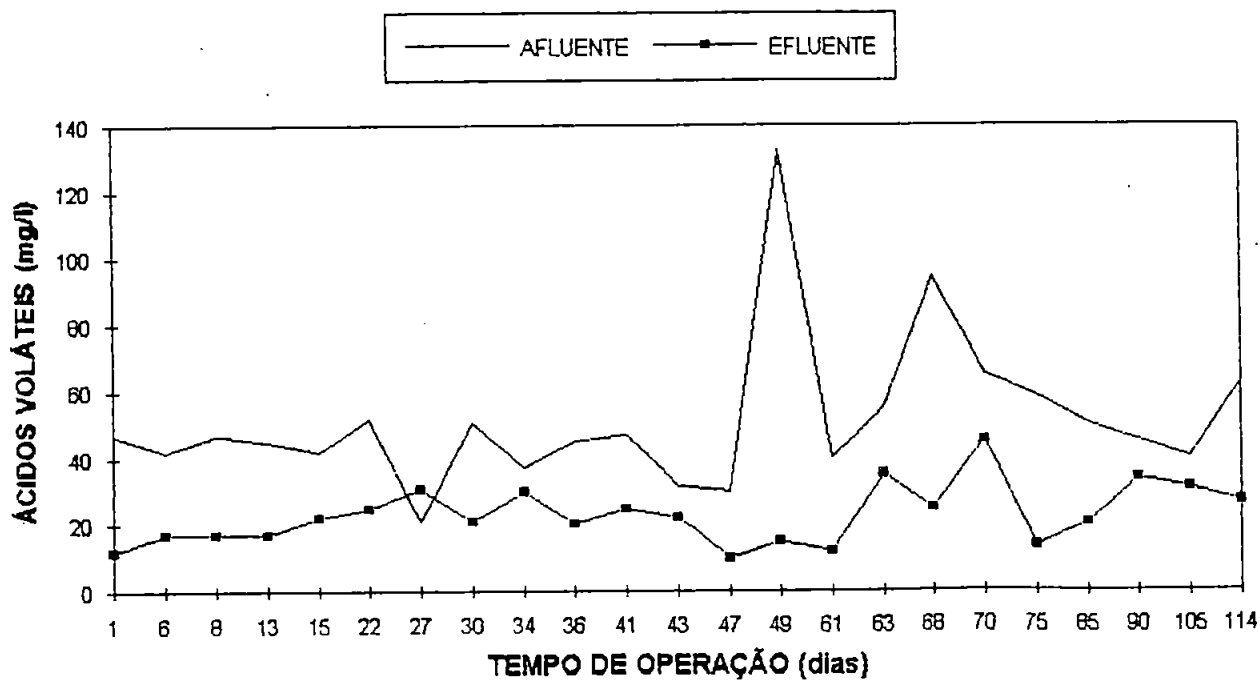


Figura 5.4 Variação da Concentração de Ácidos Voláteis Afluente e Efluente do Reator UASB

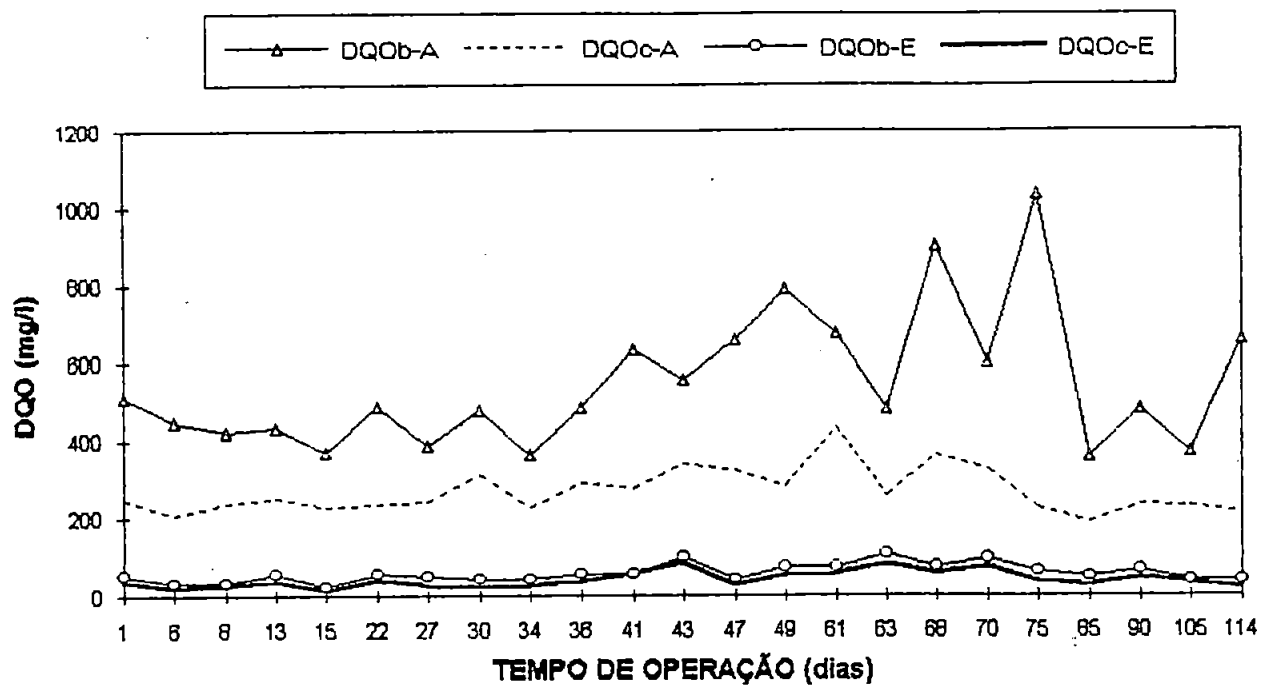


Figura 5.5 Variação da DQO Total e Sólvel Afluente e Efluente do Reator UASB

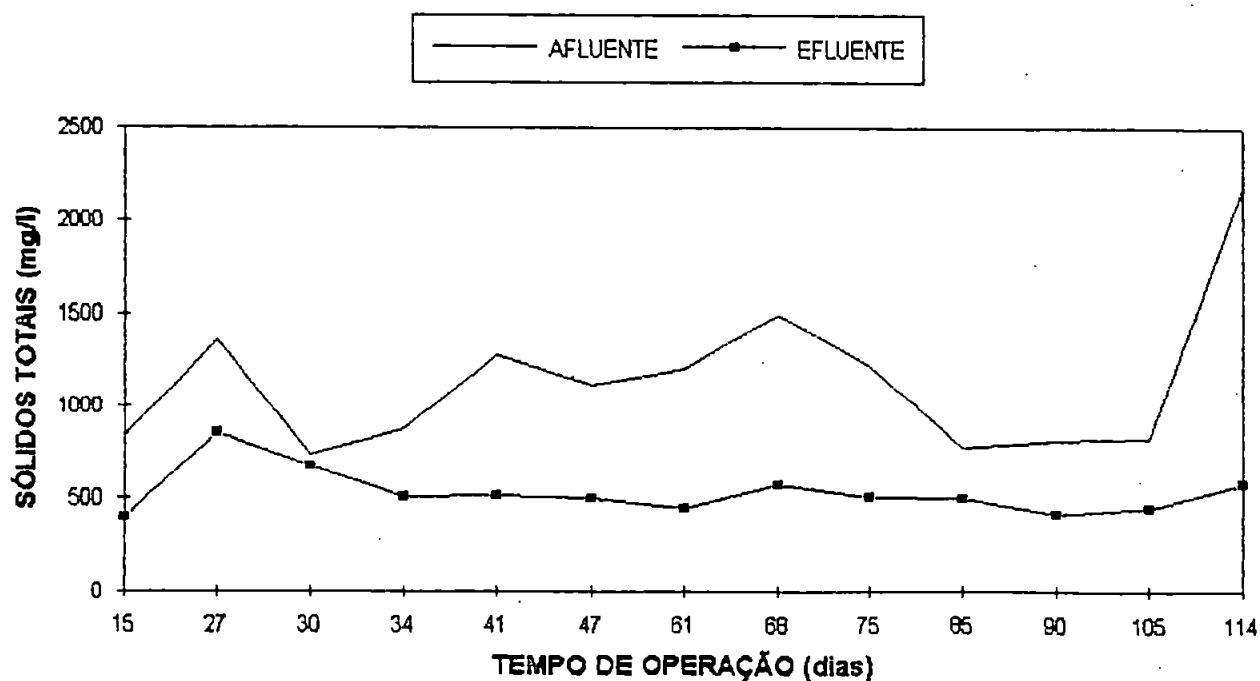


Figura 5.6 Variação da Concentração de Sólidos Totais Afluente e Efluente do Reator UASB

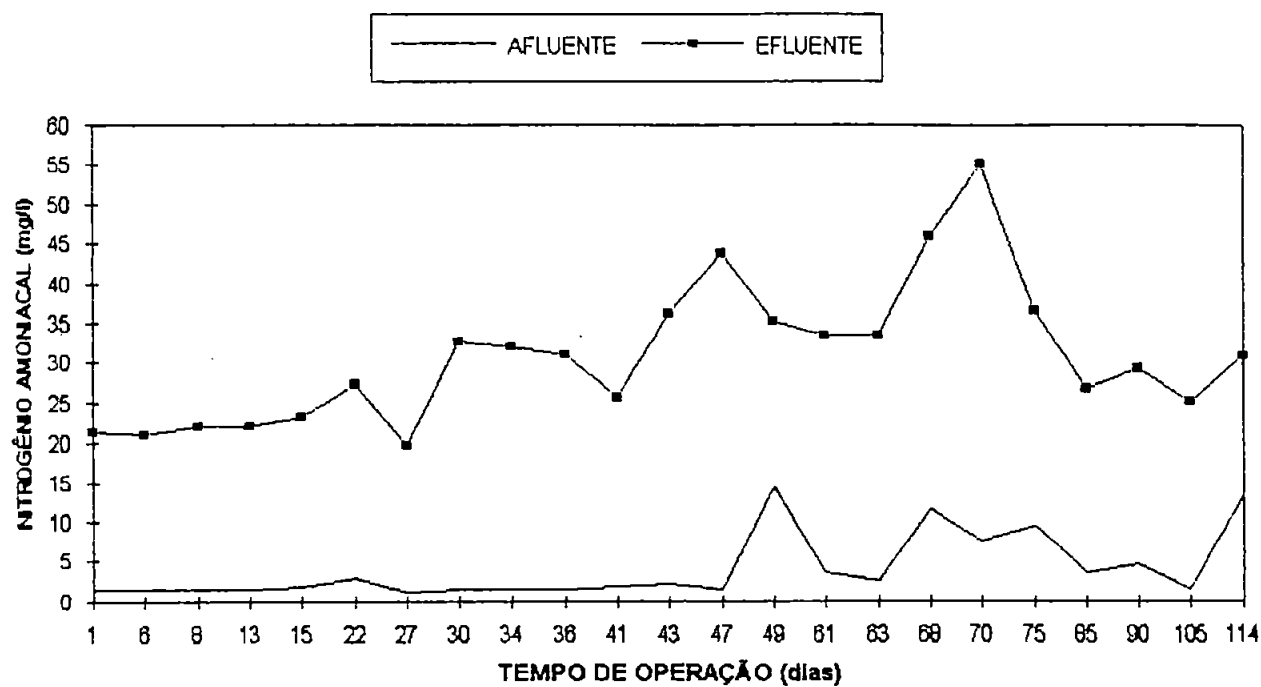


Figura 5.7 Variação da Concentração de Nitrogênio Amoniacal Afluente e Efluente do Reator UASB

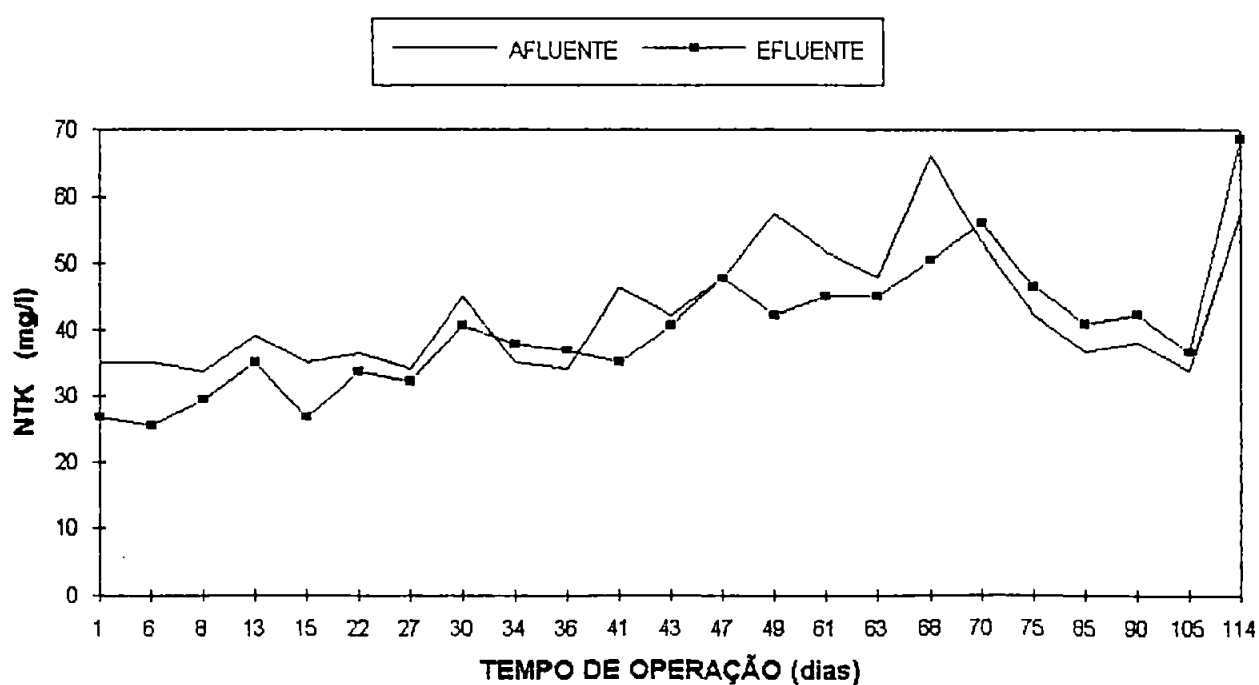


Figura 5.8 Variação da Concentração de NTK Afluente e Efluente do Reator UASB

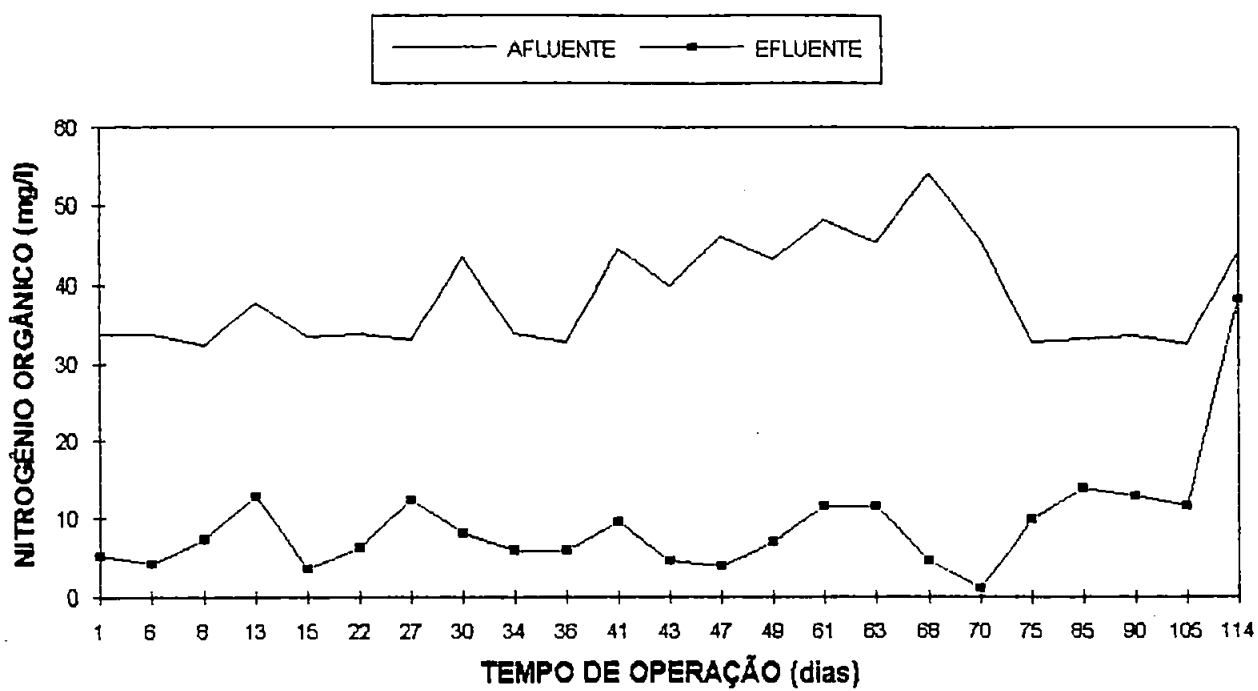


Figura 5.9 Variação da Concentração de Nitrogênio Orgânico Afluente e Efluente do Reator UASB

Tabela 5.1 Variação dos Parâmetros pH, Temperatura, Alcalinidade e Ácidos Voláteis do Afluente e Efluente do Filtro

Parâmetro	Fase 1										Fase 2									
	Afluente					Efluente					Afluente					Efluente				
	MÁX	MED	MÍN	σ		MÁX	MED	MÍN	σ		MÁX	MED	MÍN	σ		MÁX	MED	MÍN	σ	
pH	7,5	7,0	6,7	0,2		0,5	7,9	7,6	0,3		7,7	7,3	6,9	0,2		0,5	0,1	7,8	0,2	
Temperatura (°C)	22	20	18	1,2		-	-	-	-		25	21	18	1,6		-	-	-	-	
Alcalinidade Total (mg/l)*	331	303	260	22,1		297	196	139	59,7		395	347	290	36,8		305	242	195	32,8	
Alcalinidade Parcial (mg/l)*	258	213	179	23,4		239	147	92	50,0		284	235	181	36,0		231	172	113	35,0	
Alcalinidade Intermedi. (mg/l)*	137	90	58	21,5		73	49	28	14,0		208	119	82	25,8		122	79	46	23,6	
Ácidos Voláteis (mg/l)**	31	22	12	5,8		22	16	7	4,9		45	24	10	10,8		44	20	7	12,7	

* expresso em mg/l de CaCO₃

** expresso em mg/l de A. Acético

Tabela 5.2 Variação dos Parâmetros NTK, Nitrogênio Orgânico, Nitrogênio Amoniacal, Nítritos e Nitratos do Afluente e Efluente do Filtro

Parâmetro	Fase 1										Fase 2									
	Afluente					Efluente					Afluente					Efluente				
	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ
NTK (mg/l)	41	33	25	5,1	35	22	8	7,9	69	46	36	8,5	45	29	20	7,9	45	29	20	7,9
Nitrogênio Orgânico (mg/l)	13	7	4	3,1	23	10,0	5	5,5	38	12	4	9,5	13	7	2	4,0	13	7	2	4,0
Nitrogênio Amoniacal (mg/l)	33	25	20	4,7	21	13	4	6,0	46	34	25	6,5	36	22	8	8,0	36	22	8	8,0
Nitratos (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	63	-	-	-	83	5,5	3,4	1,7	83	5,5	3,4	1,7
Nítritos (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	1,1	0,5	0,8	3,1	1,1	0,5	0,8

Tabela 5.3 Variação dos Parâmetros DQOB, DQOC e Sólidos Totais do Afluente e Efluente do Filtro

Parâmetro	Fase 1										Fase 2									
	Afluente					Efluente					Afluente					Efluente				
	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ	MÁX	MED	MÍN	σ
DQOB	58	47	22	12,1	51	30	12	12,3	107	67	40	22,6	74	43	26	15,5	74	43	26	15,5
DQOC	58	31	11	13,1	51	29	12	13,3	85	50	20	12,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Sólidos Totais	660	593	404	-	1181	634	439	-	591	501	419	59,5	641	500	472	-	641	500	472	-

Durante a degradação da matéria orgânica nitrogenada, o nitrogênio orgânico é degradado e, o nitrogênio é liberado na forma inorgânica (N-NH_4^+). Esta transformação é chamada de mineralização. O grau de mineralização pode ser estudado, determinando-se o nitrogênio total (NTK) e o nitrogênio amoniacal, tanto afluente como efluente. Na Tabela 5.4, é apresentada a porcentagem de mineralização nos dois reatores estudados, para as duas fases de operação.

Tabela 5.4 Porcentagem de Mineralização do Nitrogênio Orgânico no Reator UASB e Filtro

Fase de Operação	% Mineralização ($\text{NH}_4^+/\text{NTK} \cdot 100$)	
	UASB	Filtro Aeróbio
1	77,3	56,5
2	76,6	68,6

Na Tabela 5.5, são mostrados os valores médios da composição de biogás, produzido no reator UASB, durante as duas fases de operação do sistema.

Tabela 5.5 Composição do Biogás no Reator UASB

Fase de Operação	N_2 %	CH_4 %	CO_2 %
1	22	72	6
2	25	70	5

Para avaliar o desempenho dos reatores estudados, uma das questões mais importantes refere-se à eficiência na remoção de substrato. Em alguns casos, avaliou-se a eficiência da conversão, pois para determinados parâmetros ocorre a transformação de certos compostos em outros, sem se

efetuar a efetiva remoção do sistema. Na Tabela 5.6, apresentam-se os dados acerca da remoção de DQO, no reator UASB. Incluem-se também dados de remoção de DQO e Nitrogênio Amoniacal, para o filtro durante as duas fases de operação.

Tabela 5.6 Eficiência de Remoção de DQO, e Nitrogênio no Reator UASB e Filtro

Parâmetro	Eficiência de Remoção (%)			
	UASB		Filtro Aeróbio	
	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
DQO Total	91 a 97	78 a 93	12 a 73	4 a 56
DQO Solúvel	91 a 97	82 a 96	-	-
Nitrogênio Amoniacal	-	-	36 a 83	22 a 69

Como foi afirmado na revisão bibliográfica, o processo de nitrificação é afetado principalmente pela temperatura, pH, concentração de nitrogênio amoniacal e concentração de matéria carbonácea. Nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, são mostradas as variações do pH, temperatura e DQO afluente e efluente com a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, ao longo da operação do filtro. Incluem-se também as Figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16, onde são apresentadas as variações das concentrações das distintas formas de nitrogênio e dos sólidos totais, durante as duas fases de operação do sistema.

A Tabela 5.7, apresenta os efeitos das relações DQO/NTK e DQO/NH₃, na eficiência da nitrificação. Da mesma forma, a Figura 5.17 mostra estes efeitos ao longo da operação do filtro. Na Figura 5.18, pode ser observado o efeito da relação DQO/NTK na eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

Nas Figuras 5.19 e 5.20, são correlacionados a carga aplicada e a concentração de nitrogênio amoniacal afluente, com a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

Nas Figuras 5.21 e 5.22, pode-se observar a correlação existente entre a carga aplicada e a concentração de nitrogênio amoniacal afluente e

efluente, com a eficiência do processo e a produção de nitritos e nitratos no filtro aeróbio.

Tabela 5.7 Efeitos das Relações DQO/NTK e DQO/NH₃ na Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro Aeróbio

Dia de Operação	DQO/NTK	DQO/NH₃	Eficiência %
1	2,07	2,58	0
5	1,39	1,67	3
7	1,19	1,59	36
12	1,66	2,64	48
14	0,83	0,95	83
21	1,73	2,12	81
26	1,63	2,65	79
29	1,11	1,38	63
33	1,19	1,41	51
35	1,55	1,85	53
40	1,66	2,27	38
42	2,44	2,75	38
46	0,95	1,03	35
48	1,76	2,11	43
60	1,72	2,32	37
62	2,39	3,21	22
67	1,53	1,68	22
74	1,39	1,76	26
84	1,23	1,88	34
89	1,60	2,31	38
104	1,10	1,61	63
113	0,58	1,3	53

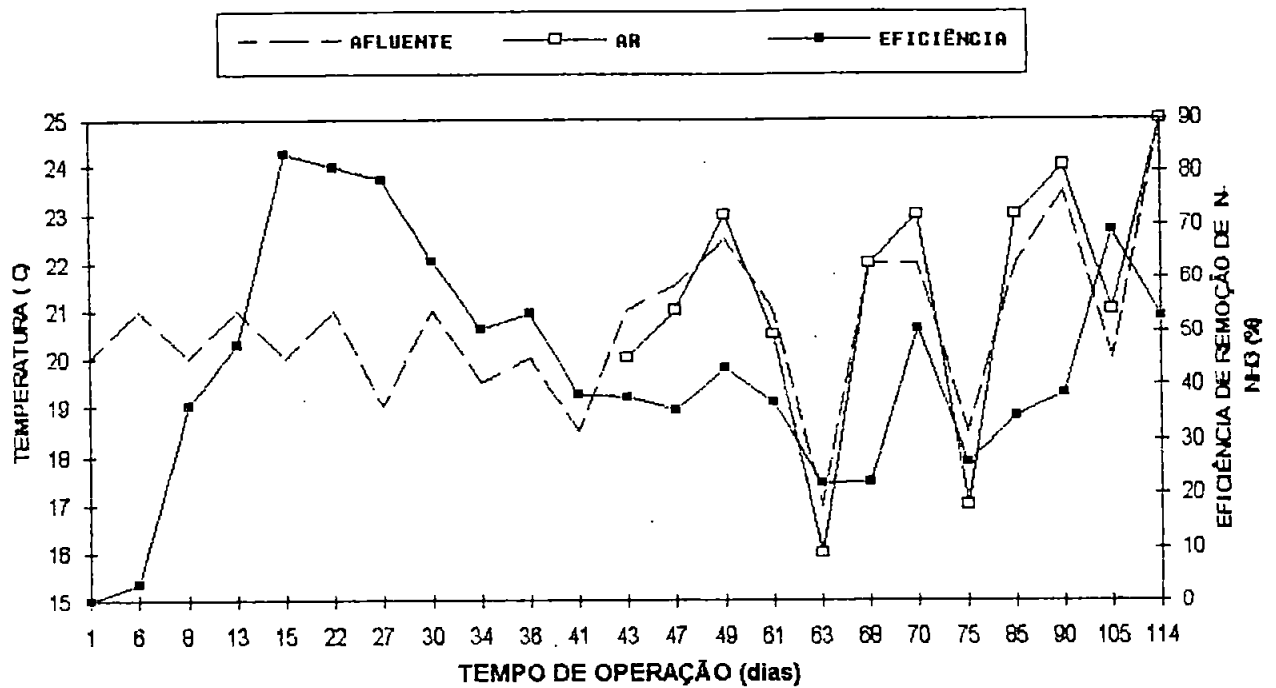


Tabela 5.10 Variação da Temperatura Afluente e do Ar e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro

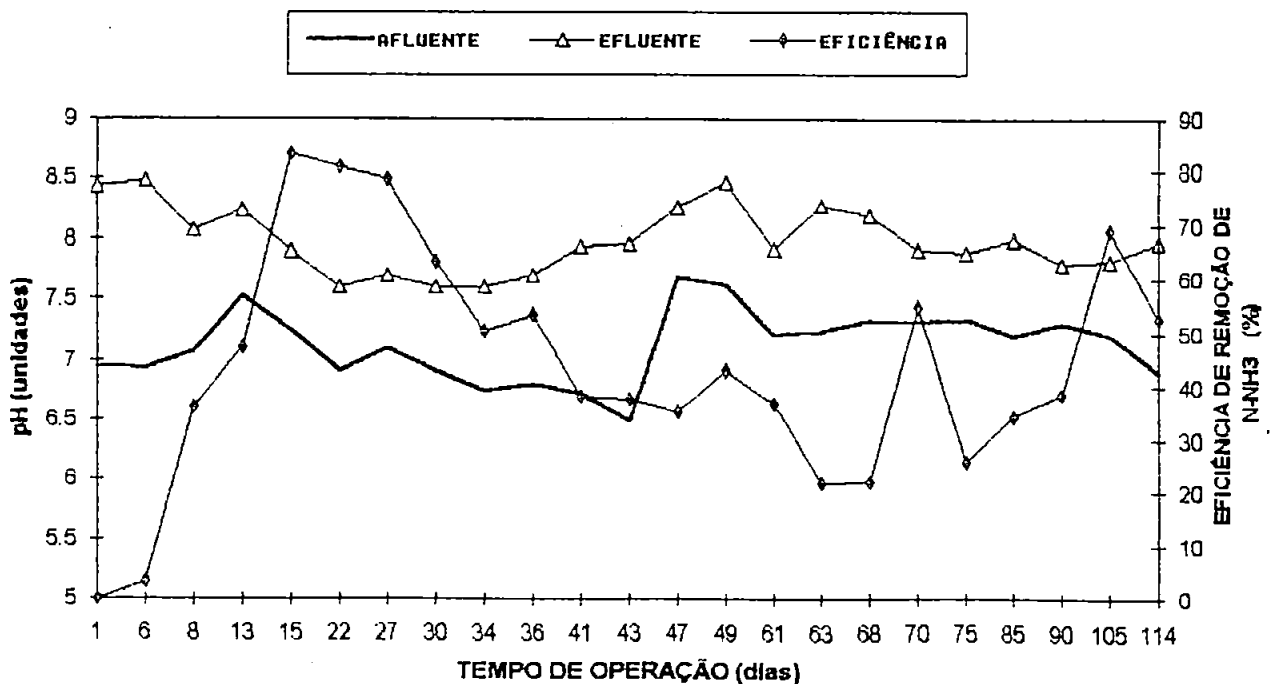


Figura 5.11 Variação do pH Afluente e Efluente e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro

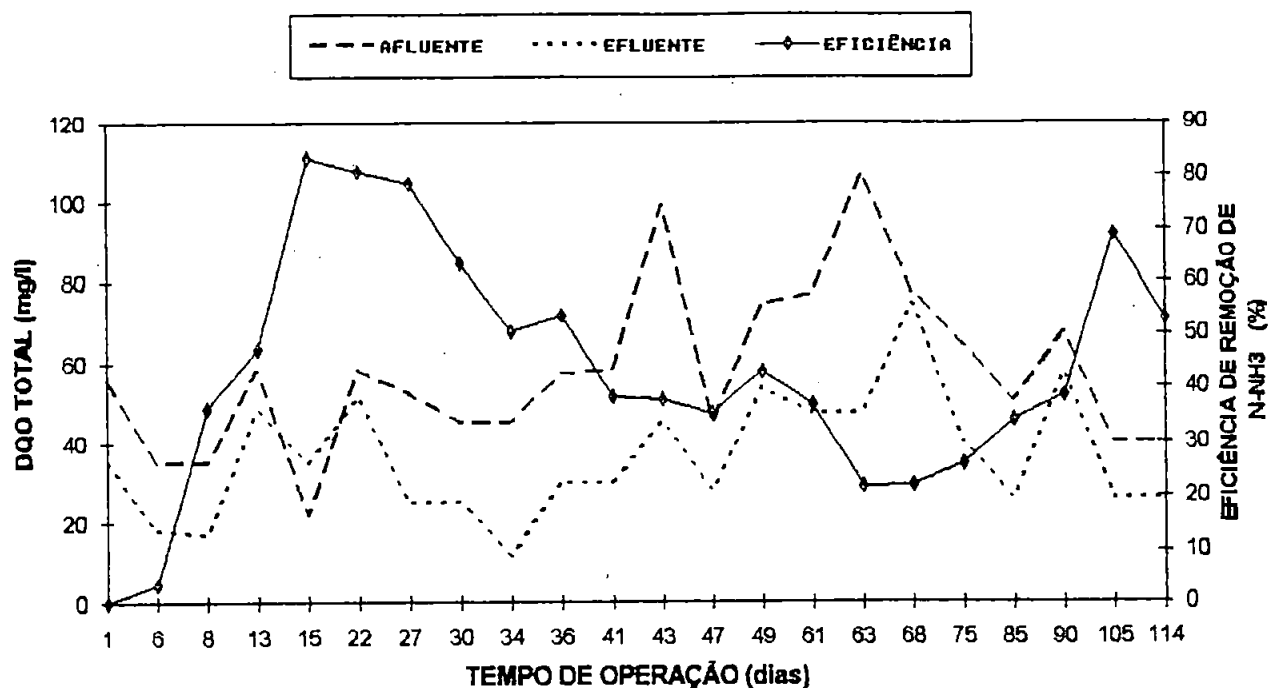


Tabela 5.12 Variação da Concentração de DQO Total Afluente e Efluente e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro

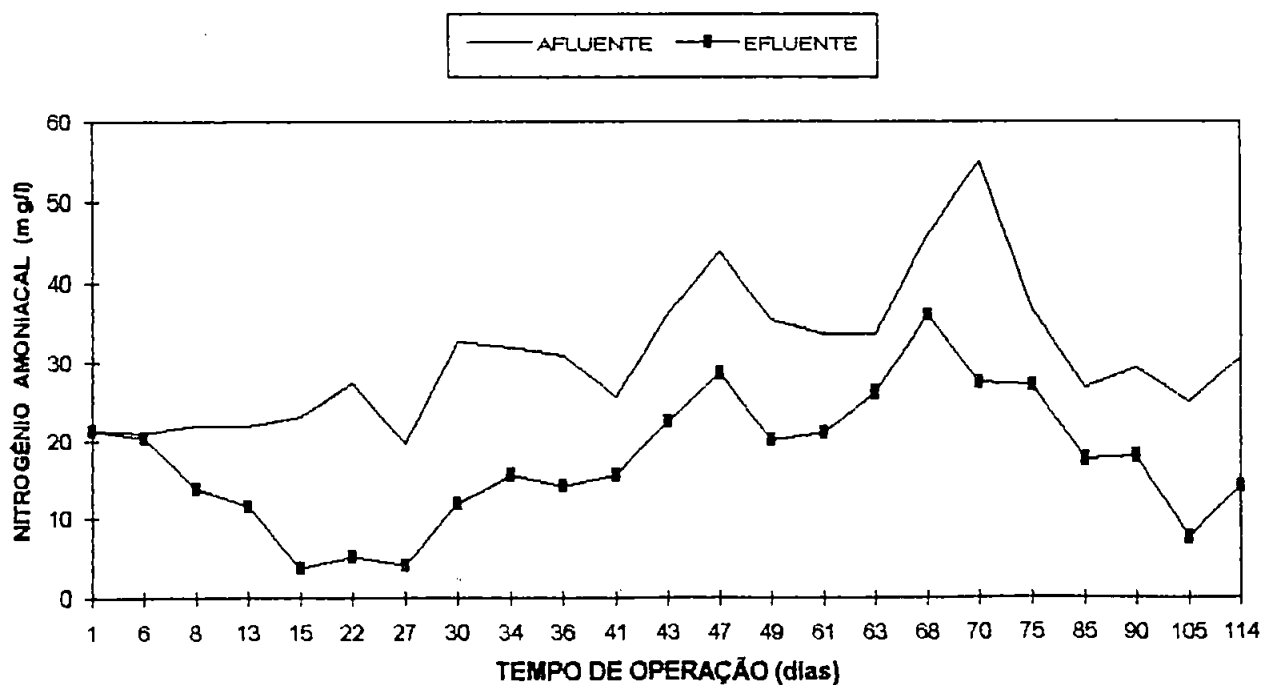


Figura 5.13 Variação da Concentração de N-NH₃ Afluente e Efluente no Filtro

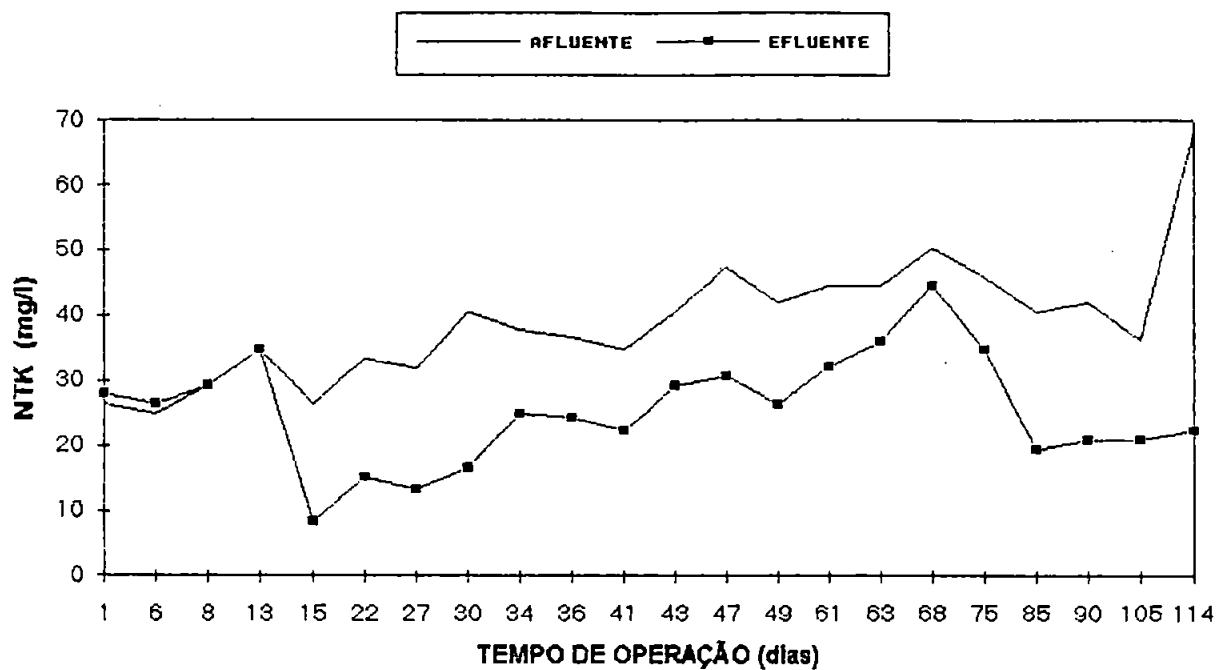


Tabela 5.14 Variação da Concentração de NTK Afluente e Efluente no Filtro

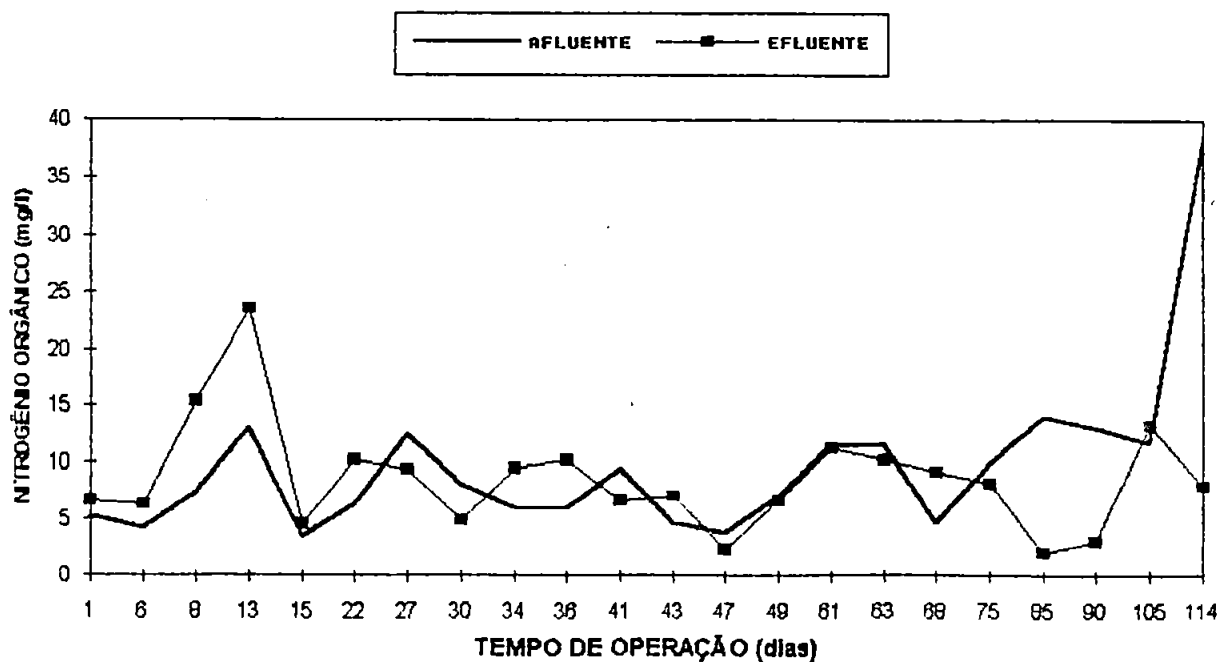


Figura 5.15 Variação da Concentração de Nitrogênio Orgânico Afluente e Efluente no Filtro

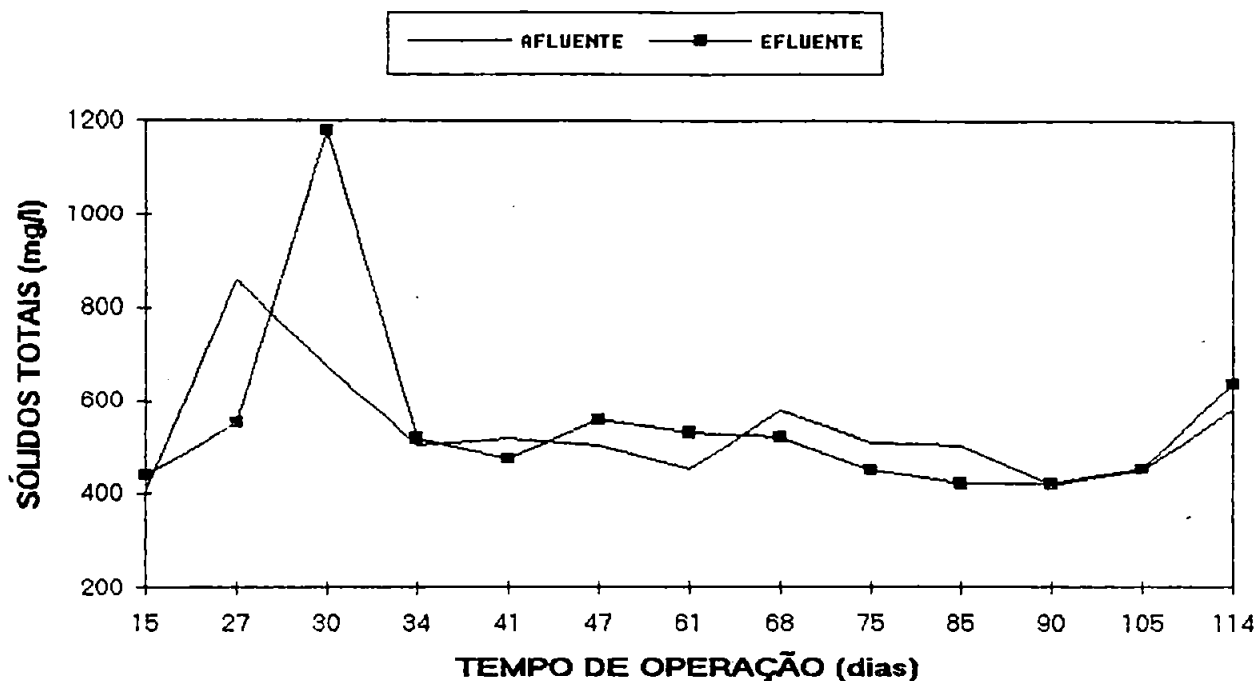


Figura 5.16 Variação da Concentração de Sólidos Totais Afluente e Efluente no Filtro

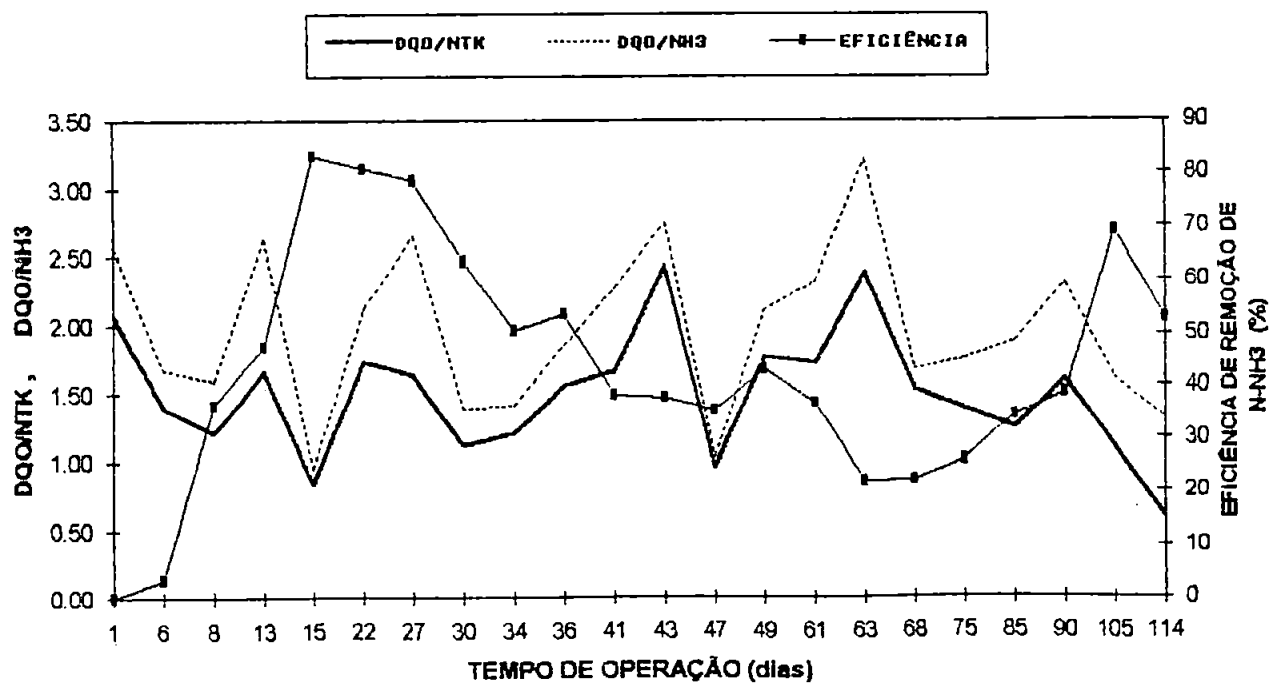


Figura 5.17 Variação das Relações DQO/NTK e DQO/NH₃ e da Eficiência de Remoção de N-NH₃ no Filtro

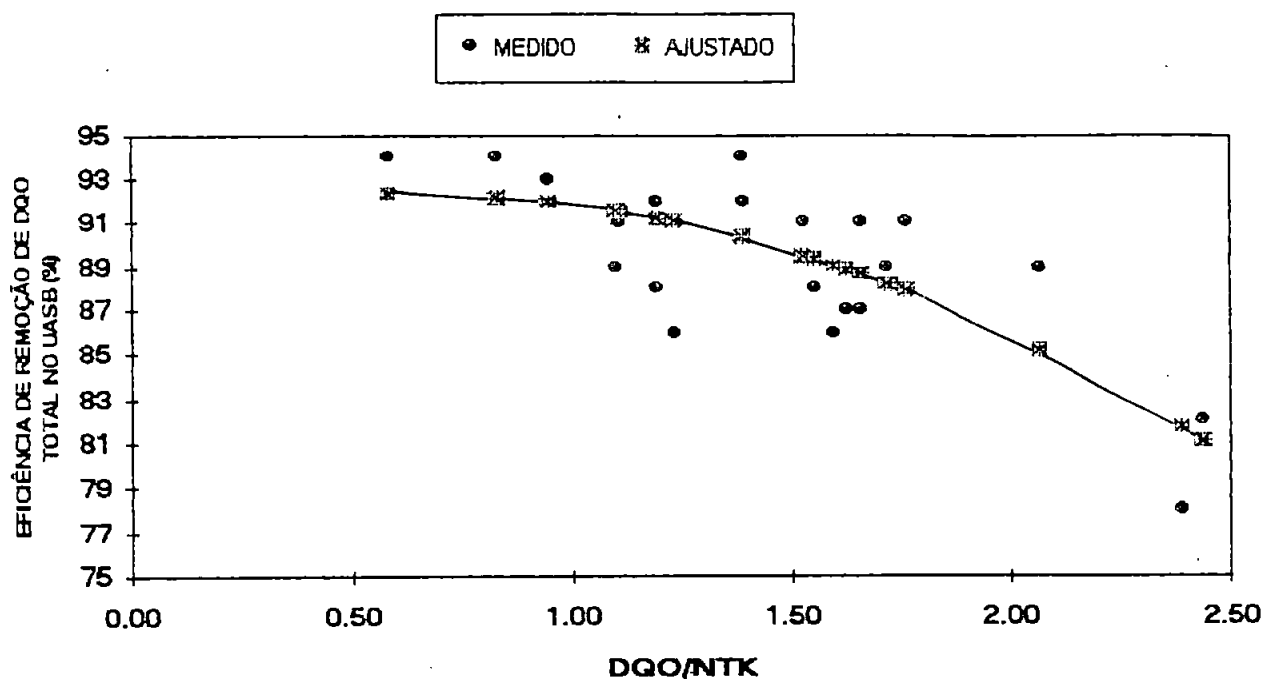


Figura 5.18 Efeito da Eficiência de Remoção de DQO Total no Reator UASB Sobre a Relação DQO/NTK

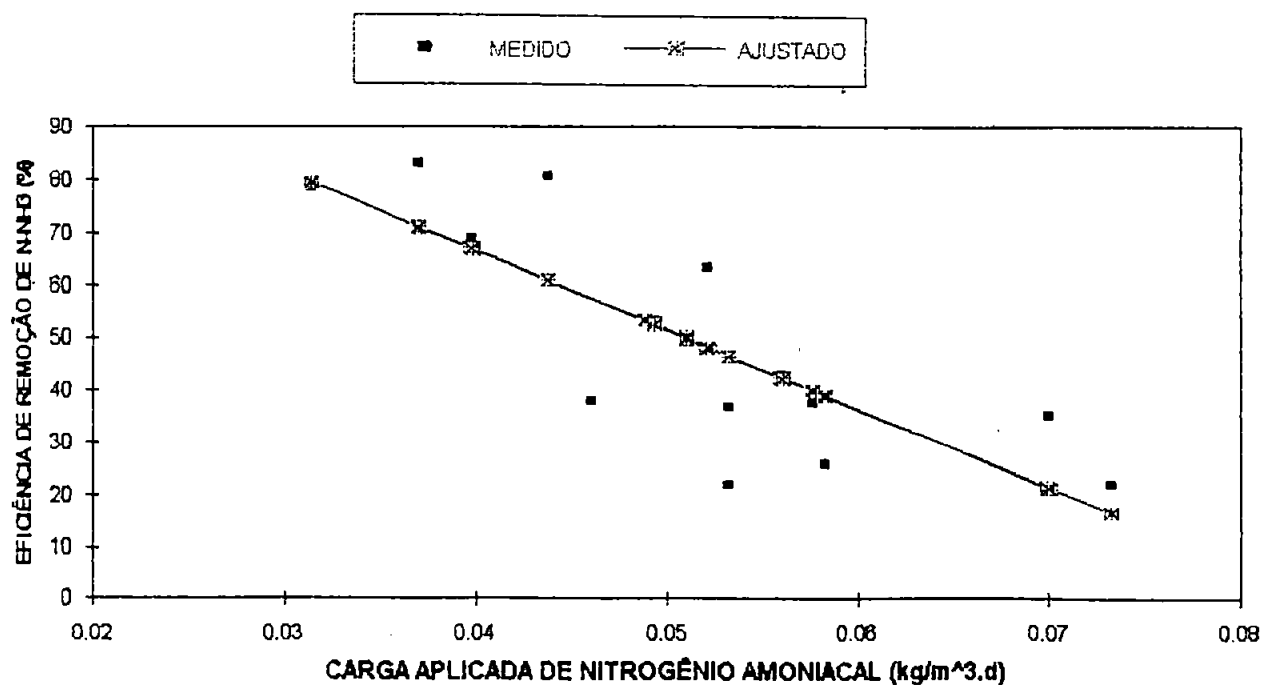


Figura 5.19 Efeito da Carga Aplicada de N-NH₃ Sobre a Eficiência de Remoção de N-NH₃

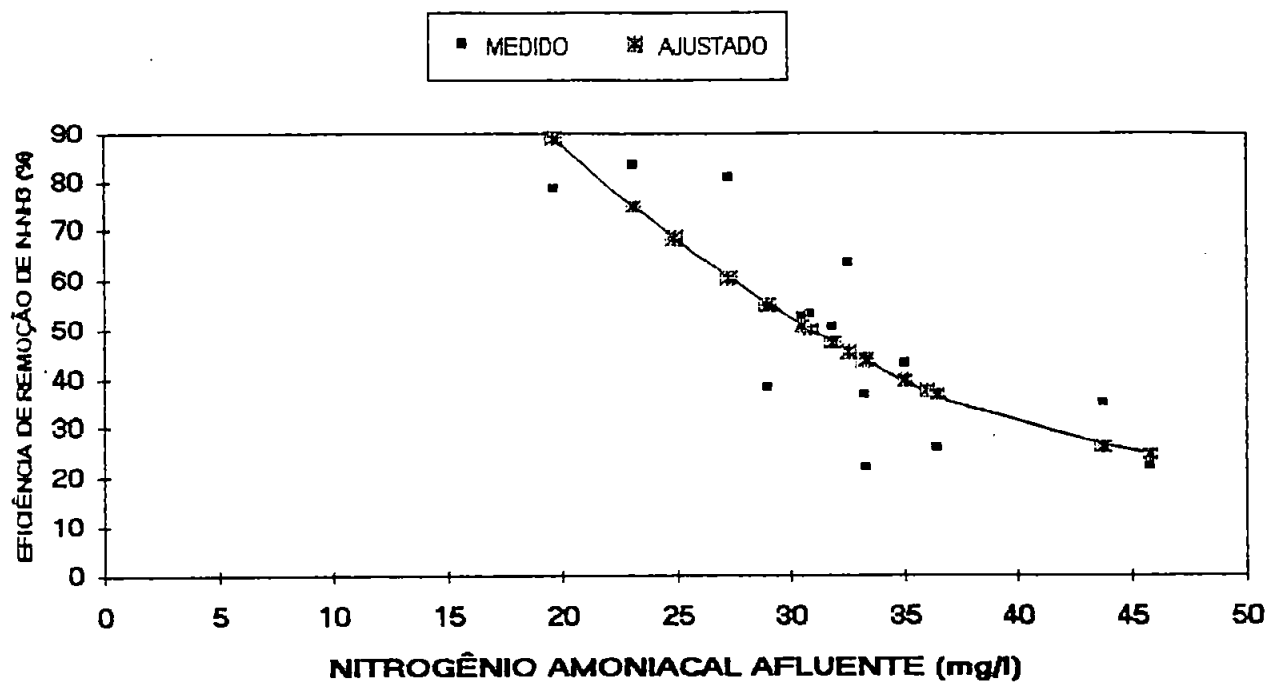


Figura 5.20 Efeito da Concentração de N-NH₃ Afluyente Sobre a Eficiência de Remoção de N-NH₃

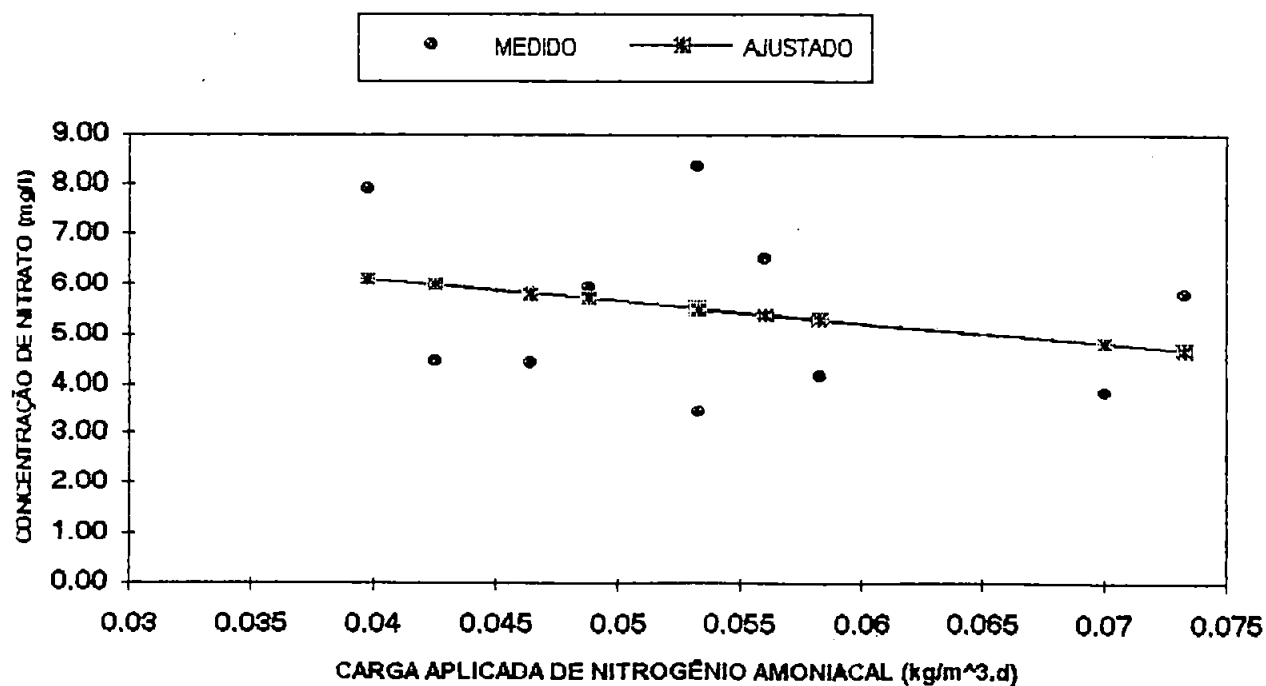


Figura 5.21 Correlação Entre a Carga Aplicada de N-NH₃ e a Concentração de Nitrato Efluente

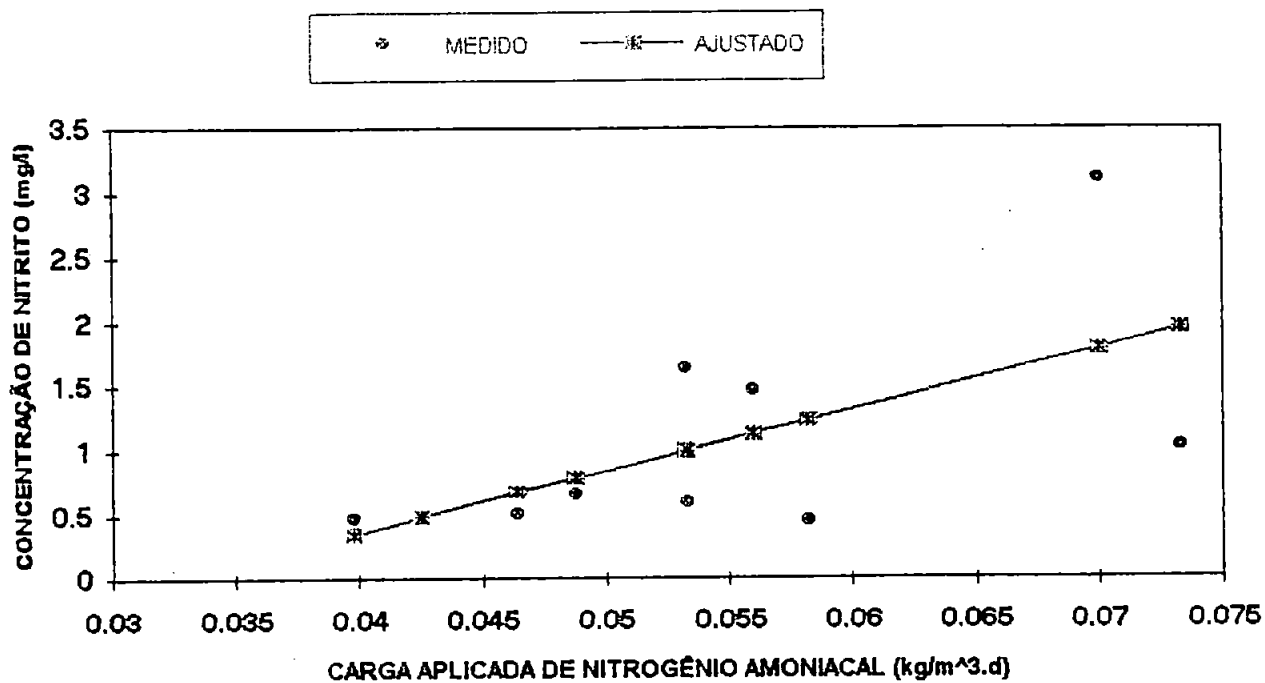


Figura 5.22 Correlação Entre a Carga Aplicada de $N-NH_3$ e a Concentração de Nitrito Efluente

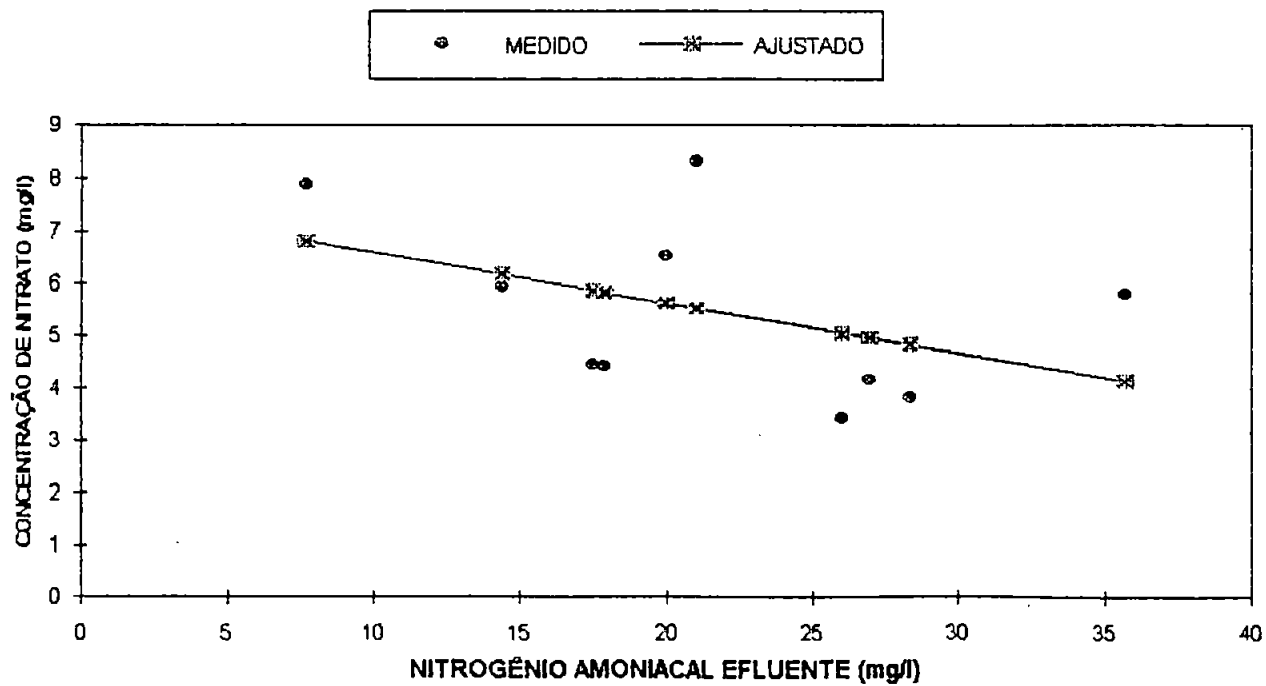


Figura 5.23 Correlação Entre a Concentração de $N-NH_3$ Efluente e a Concentração de Nitrato Efluente

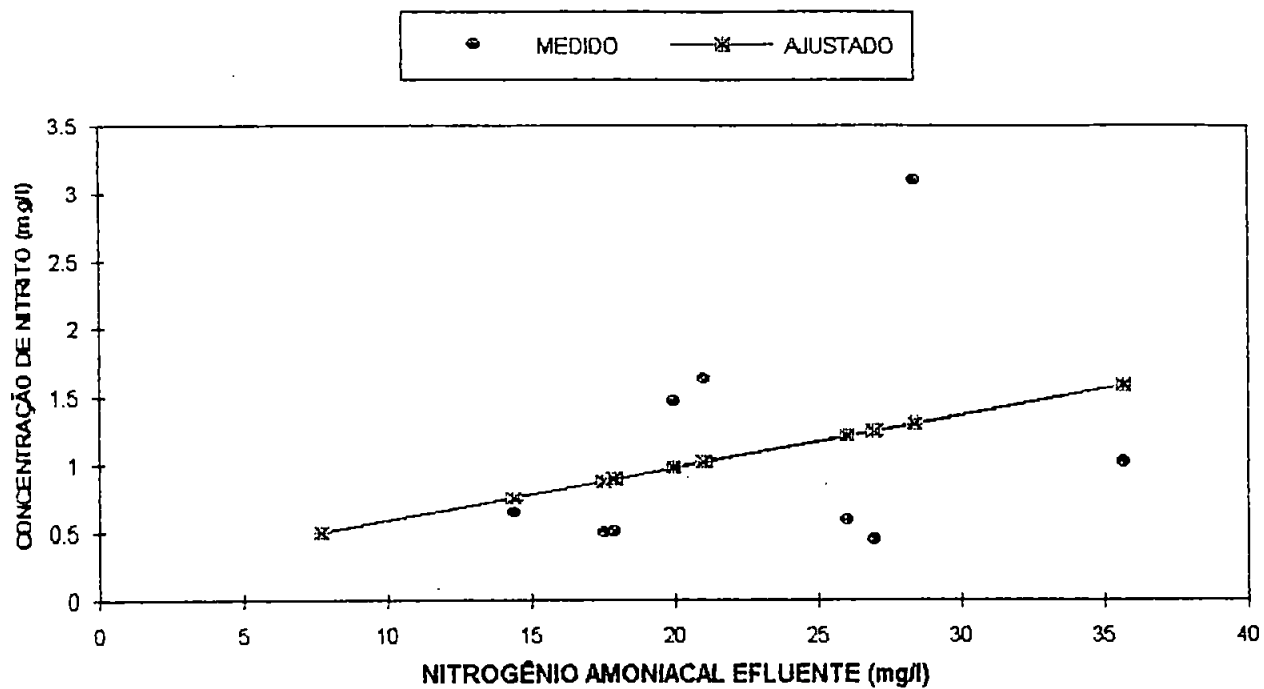


Figura 5.24 Correlação Entre a Concentração $N-NH_3$ Efluente e a Concentração de Nitrito Efluente

Como se sabe, a alcalinidade é um parâmetro que influi no processo de nitrificação e, seu balanço pode permitir um melhor entendimento do desempenho do reator nesse processo. Com esse fim, apresenta-se na Tabela 5.8, de forma condensada, o consumo de alcalinidade para as duas fases de operação.

Tabela 5.8 Consumo de Alcalinidade por Cada mg de N-NH₄⁺ Oxidado

Fase de Operação	Consumo (mg CaCO ₃ /mg N-NH ₄ ⁺ oxidado)			
	Máximo	Médio	Mínimo	σ
1	9,9	7,9	5,4	1,6
2	10,8	8,5	5,1	1,7

Para poder observar, o efeito da alcalinidade sobre a eficiência do processo de nitrificação, apresenta-se na Figura 5.25 o consumo de alcalinidade em função da eficiência, durante toda a operação do sistema.

Para efeitos de comparação, a Figura 5.26, mostra os valores teóricos e medidos de consumo de bicarbonato, considerando um valor de 8,64 mg HCO₃⁻/mg N-NH₄⁺ oxidado, segundo recomendação de Grady e Lim (1981). É importante destacar que, a alcalinidade total medida foi transformada a alcalinidade a bicarbonato e depois a concentração de bicarbonato, para poder comparar os dois valores. A equação utilizada foi:

$$AB = AT - (0,85)(0,833) AVT$$

$$CB = AB * 1,2$$

onde:

AB: alcalinidade a bicarbonato

AT: alcalinidade total medida na titulação

AVT: ácidos voláteis totais

0,833: fator de conversão

0,85: 85% da alcalinidade a ácidos voláteis

CB: concentração de bicarbonato

1,2: fator de equivalência (peso molecular HCO₃⁻/peso molecular CaCO₃: 61/(100/2))

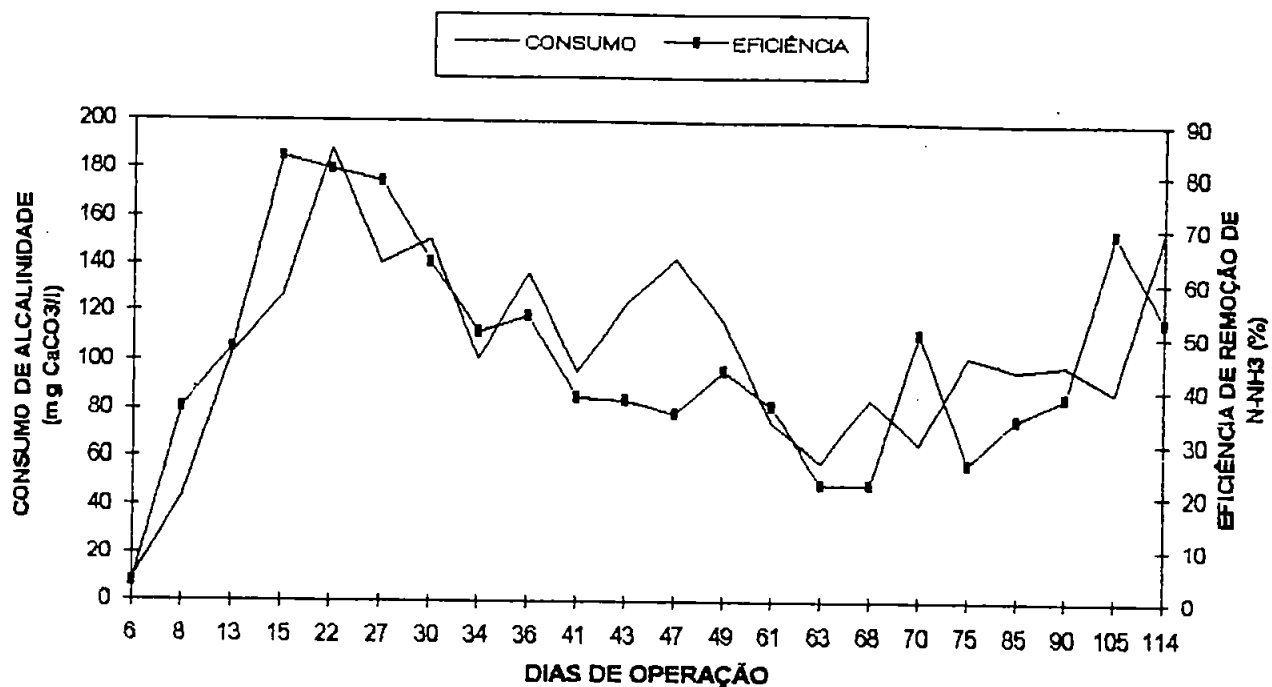


Figura 5.25 Variação do Consumo de Alcalinidade com a Eficiência de Remoção de N-NH₃

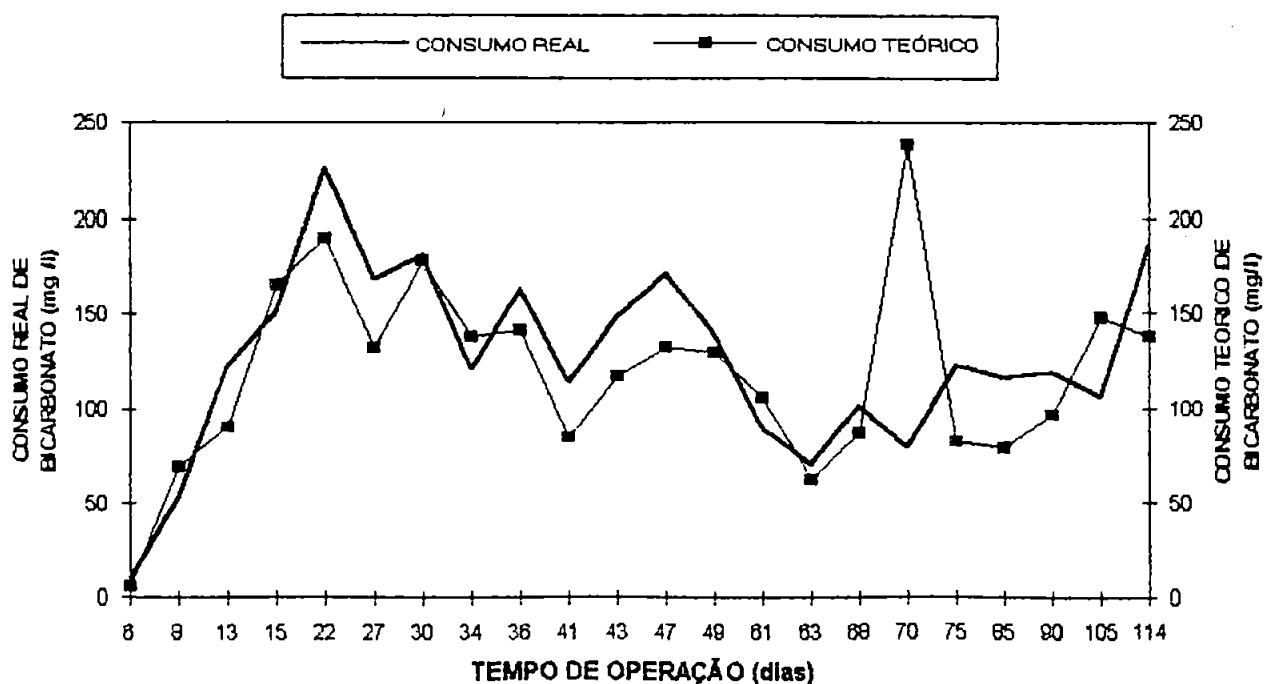


Figura 5.26 Comparação Entre Os Consumos de Bicarbonatos Medidos e Calculados

6. DISCUSSÃO

Na discussão dos resultados obtidos, procurar-se-á envolver apenas aqueles aspectos mais diretamente relacionados com os objetivos estabelecidos para este trabalho.

Primeiramente serão apresentadas considerações sobre o desempenho do reator UASB e, em seguida, sobre o desempenho do filtro aeróbio, onde serão analisados aspectos mais específicos concernentes com a evolução do processo de nitrificação.

6.1 DESEMPENHO DO REATOR ANAERÓBIO

Durante a fase experimental, o reator anaeróbio foi submetido a valores relativamente constantes de TDH (9 h) e carga orgânica volumétrica (1,3 kg DQO/m³.d).

A observação da Figura 5.2, mostra que o pH afluente e efluente, mantiveram-se na faixa de 6,7 a 7,2 no afluente e de 6,7 a 7,8 no efluente. A predominância de valores de pH acima de 7,0, indica que não houve perturbações significativas nas suas condições ambientais, que causassem um desequilíbrio biológico no sistema. Esse desequilíbrio originaria predominância de bactérias acidogênicas, promovendo um acúmulo dos ácidos voláteis e conseqüentemente queda do pH.

O pH afluente foi, na maioria das vezes menor que o pH efluente, o que pode ser explicado pela ocorrência de transformações

bioquímicas que causaram a produção de bicarbonatos, aumentando o pH. Fenômeno semelhante é verificado com a concentração de alcalinidade, conforme demonstrado na Figura 5.3.

Através da Figura 5.4, pode ser verificado que a concentração de ácidos voláteis no efluente foi inferior à concentração do afluente, indicando consumo dos mesmos. Ressalta-se no entanto, que baixas concentrações de ácidos voláteis no efluente com relação ao afluente, indicam apenas o estágio de fermentação do despejo afluente.

Na Figura 5.7, pode-se observar um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal. Em parte, isso foi devido a que o esgoto sintético, imediatamente em seguida de preparado no laboratório, era usado para alimentar o reator UASB, não permitindo que acontecessem as transformações de nitrogênio orgânico a nitrogênio amoniacal, como normalmente ocorre nos esgotos sanitários em situações reais. Essa é a razão para os valores tão baixos de nitrogênio amoniacal ($\pm 1,4$ mg/l), comparados com os reportados na bibliografia (12 a 50 mg/l). Vale destacar o fato de que nos dias em que o reator UASB, foi alimentado com esgoto relativamente velho, ou seja, esgoto preparado com algumas horas de antecedência, o valor de nitrogênio amoniacal aproximou-se aos valores reportados na literatura para esgotos sanitários..

Como se sabe, o processo anaeróbio interfere nesse parâmetro, ocasionando um leve aumento na concentração de nitrogênio amoniacal. Isto pode ser explicado pela conversão biológica do nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal durante a degradação da matéria orgânica nitrogenada. Esta transformação é chamada de mineralização ou amonificação no ciclo do nitrogênio.

Em essência, conclui-se então que, o aumento na produção de nitrogênio amoniacal, foi devido principalmente à mineralização de uma parte do nitrogênio orgânico afluente, pois uma pequena porcentagem deve ter sido utilizada na síntese celular. Na Figura 5.9, verifica-se que a concentração de nitrogênio orgânico diminuiu no efluente com relação à concentração afluente.

Com respeito aos teores de NTK observados no reator UASB e apresentada na Figura 5.8, verifica-se que os valores no afluente e efluente são muito próximos. As diferenças podem ser atribuídas ao consumo de

nitrogênio pela síntese de biomassa, bem como possíveis perdas por volatilização, enquanto que os valores maiores podem indicar perda de sólidos voláteis pelo reator. Conforme pode ser verificado, o NTK afluente estava principalmente presente como nitrogênio orgânico, e uma pequena porcentagem correspondia a nitrogênio amoniacal. Isto pode ser corroborado com o alto grau de mineralização do nitrogênio orgânico obtido e, apresentado na Tabela 5.4.

Na Figura 5.5, nota-se de forma evidente que o reator UASB apresentou altas eficiências de remoção de matéria orgânica, medida em termos de DQO (ver também Tabela 5.6). Os valores de eficiência de remoção de DQO total estiveram próximos a 90 e 88% e, de DQO solúvel próximos a 93 e 91%, para a primeira e segunda fase de operação, respectivamente.

Embora não tenham ocorrido quedas significativas nas eficiências de remoção de DQO, as variações podem ser atribuídas a quedas de temperatura do afluente a valores de até 16°C, como pode ser observado na Figura 5.1. Provavelmente as baixas temperaturas afetaram temporariamente a biomassa, impedindo que pudessem degradar a matéria orgânica aplicada numa taxa maior.

Com as determinações de DQO de amostras brutas e centrifugadas é possível ter-se uma avaliação da parcela correspondente a sólidos em suspensão presentes no efluente do reator. Observa-se que cerca de 22% do valor da DQO bruta efluente corresponde aos sólidos arrastados do reator. Isto indica que a perda de lodo foi pequena.

A concentração de sólidos voláteis do lodo do reator, foi mais elevada no final da operação que no início, demonstrando que houve um crescimento de material orgânico ativo. Isso indica que ocorreu acúmulo significativo de biomassa na unidade, cujo excesso passou a ser descartado com o efluente.

A composição de gás em reatores anaeróbios é considerado parâmetro que fornece informação indireta sobre o desempenho do processo. Neste caso, como é mostrado na Tabela 5.5, pode-se observar que a composição do gás, manteve-se praticamente constante no decorrer de toda a operação do reator. Alguns dos valores típicos de composição de biogás reportados na literatura são mostrados a seguir:

Tabela 6.1 Composição de Biogás Produzido em Reatores UASB

Fonte	CO₂ %	CH₄ %
Barbosa et al (1989)	5	69
Vieira (1986)	5	75
Vieira (1988)	8	70

Comparando estes valores com os obtidos, observa-se que eles estão dentro da faixa normal de composição de biogás, produzido em reatores UASB tratando esgotos sanitários.

6.2 DESEMPENHO DO FILTRO AERÓBIO

Os dados obtidos de remoção de nitrogênio amoniacal, no período inicial de operação do filtro, indicaram que a fase de maturação no reator levou aproximadamente 15 dias, durante a qual observou-se o desenvolvimento de microrganismos, o surgimento de fina película biológica.

A eficiência de nitrificação do efluente de UASB no filtro aeróbio, é afetada pela concentração afluyente e pela carga aplicada de nitrogênio amoniacal, como observado na Figura 5.19 e 5.20, respectivamente.

A remoção de nitrogênio amoniacal, aumentou com a diminuição da carga aplicada. Portanto, a influência da concentração de nitrogênio amoniacal afluyente sobre a nitrificação foi significativa. Na Tabela 5.6, note-se que a remoção de nitrogênio amoniacal foi maior na primeira fase, quando a concentração afluyente variou de 19,6 a 32,6 mg/l,. Na segunda fase, a concentração aumentou variando de 24,9 a 55,0 mg/l, observando-se-se uma redução na eficiência da nitrificação. Isto indica que o nitrogênio amoniacal em excesso, pode levar à inibição do processo de nitrificação, diminuindo a taxa de utilização do substrato pelos microrganismos nitrificantes, pois como demonstrado por diversos

pesquisadores, a cinética do crescimento das bactérias nitrificantes pode ser representada pelo modelo de inibição de Haldane. Como já afirmado na revisão bibliográfica, as Nitrosomonas e as Nitrobacter são sensíveis a concentrações elevadas de seu próprio substrato e, mais ainda ao substrato da outra.

Como pode ser observada na Figura 5.15, a fração orgânica de NTK, foi pouco afetada pelo tratamento no filtro. A concentração média de nitrogênio orgânico afluente durante a operação do reator foi de 9,22 mg/l e, do efluente foi de 9,92 mg/l, verificando-se um leve incremento na concentração efluente. Esse fato pode ser o resultado da assimilação, ou seja a utilização de nitrogênio amoniacal por bactérias, para compor sua estrutura celular, diminuindo a concentração de nitrogênio amoniacal mas aumentando a concentração de nitrogênio orgânico no efluente.

Observando a Tabela 5.4, pode-se constatar que aproximadamente a metade da concentração de NTK presente no efluente do filtro estava na forma de nitrogênio orgânico, diferentemente do afluente, composto principalmente de nitrogênio amoniacal. Contudo é difícil uma análise precisa dos resultados, pois a ocorrência de nitrogênio orgânico pode ser devida à degradação de material celular ou a sua síntese, podendo simultaneamente a remoção e a formação de NTK.

Na Figura 5.22, pode-se observar que a concentração de nitrito está correlacionada com a carga aplicada de nitrogênio amoniacal. Na Figura 5.21 note-se que, apesar da baixa correlação entre a carga aplicada de nitrogênio amoniacal e a concentração de nitrato, a tendência apresentada mostra independência entre a nitratação (oxidação de nitrito a nitrato) e a concentração de nitrogênio amoniacal afluente.

Como foi afirmado anteriormente, a concentração de nitrogênio amoniacal efluente é também função da carga aplicada de nitrogênio amoniacal. É de esperar, portanto, que a concentração de nitrito no efluente, esteja relacionada à concentração de nitrogênio amoniacal efluente, conforme verificado na Figura 5.24. Também Huang et al (1986), em seu trabalho chegaram a esta conclusão. Eles indicaram que a influência das diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal afluente sobre a oxidação de nitrito a nitrato e a variação da temperatura, podem causar a dispersão apresentada nas correlações anteriores, assim como a carga aplicada. Boller

e Gujer (1986), reportaram que essas correlações são altamente dependentes da temperatura.

Com altas cargas de nitrogênio amoniacal aplicadas, as bactérias Nitrobacter não conseguem oxidar nitrito tão rapidamente quanto é produzido pela oxidação do nitrogênio amoniacal pelas bactérias Nitrosomonas. Provavelmente ocorre a predominância das Nitrosomonas sobre as Nitrobacter, resultando na acumulação do nitrito e na diminuição da produção de nitrato. Isto pode ser a causa da presença de nitritos no reator estudado. Apesar dos valores pequenos de concentração de nitrito apresentados, nota-se que chegaram a ser em algumas ocasiões, da mesma ordem de grandeza dos valores de concentração de nitratos.

Huang et alii (1986) afirmaram que o aumento da concentração de nitritos no efluente significa que a oxidação de nitrito a nitrato é o passo limitante do processo, da mesma maneira que o aumento de ácidos voláteis, na digestão anaeróbia ocorre, porque a metanogênese é o passo limitante. Eles afirmam também que condições ambientais e operacionais inadequadas e as características do esgoto, frequentemente favorecem a acumulação de nitritos.

Na Figura 5.23 nota-se que a produção de nitratos foi menor que o decréscimo da concentração de nitrogênio amoniacal. Como nesses sistemas desenvolvem-se diversos fenômenos físico-químicos e biológicos, a dificuldade de se efetuar balanços de massa é evidente, havendo a necessidade de maiores estudos sobre os fenômenos e processos envolvidos. Presume-se a ocorrência de outros processos de conversão e remoção de nitrogênio amoniacal, além da conversão a nitrato, sendo possível a sua utilização na síntese celular, formando parte do lodo removido por sedimentação.

Não foi possível fazer as medições de nitratos e nitritos durante todo o período de operação do filtro, o que foi feito somente a partir da segunda fase. No entanto, nesta fase o filtro não apresentou suas melhores eficiências. Pode ser observado na Figura 5.23, porém, que existe a tendência de aumento das concentrações de nitratos para os maiores valores de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

Com relação à presença de sólidos totais no efluente, pode-se observar na Figura 5.16 que, principalmente durante a primeira fase de

operação, obteve-se valores de sólidos totais efluentes maiores que os valores de sólidos totais afluentes. Pode-se atribuir ao acúmulo excessivo de sólidos no sedimentador, o que ocasionou sua saída no efluente.

De maneira geral a temperatura média do afluente do filtro, variou na faixa de 17 a 25°C.

Como pode ser observado na Figura 5.10, no período em que o reator apresentou maior capacidade de nitrificação, a temperatura permaneceu na faixa de 20 a 21°C e corresponde à primeira fase de operação. Durante a segunda fase, a temperatura variou entre 17 e 25°C, tendo sido constatada diminuição na eficiência do processo de nitrificação. É difícil determinar a faixa de temperatura em que ocorreu a melhor ou a pior eficiência, principalmente porque essas variações ocorreram aleatoriamente durante todo o experimento. Contudo, essa observação produz informações importantes uma vez que a temperaturas tão baixas como 17°C a eficiência do processo foi mínima. Com as variações abruptas desse parâmetro, a eficiência foi significativamente afetada. Tendências de melhora no processo de nitrificação ocorreram com o aumento da temperatura do afluente do filtro. Porém, presume-se que boa ventilação é mais importante que altas temperaturas no esgoto, como afirmado por Logan e Parker (1990).

Como se sabe, as taxas de crescimento máximo, $\hat{\mu}$, das Nitrosomonas e das Nitrobacter são afetadas pela temperatura, principalmente estas últimas que são mais sensíveis à queda da temperatura. Isto poderia ser considerado uma das maneiras de como a temperatura afetou o processo. Outra causa poderia ser a referida na revisão bibliográfica, onde vários pesquisadores demonstraram que o aumento da temperatura aumenta a taxa de remoção de substrato, favorecendo o crescimento dos organismos nitrificantes sobre as bactérias heterótrofas.

Não se pode afirmar, no entanto, que a queda na temperatura afetou significativamente a eficiência do processo de nitrificação, uma vez que já foi verificado, em várias pesquisas, que boas eficiências de nitrificação podem ser obtidas a temperaturas muito baixas. Dudles et al (1974), reportaram altas eficiências de nitrificação com temperaturas tão baixas como 4°C.

Um aspecto muito importante constatado durante a operação do reator, é que o efeito negativo da temperatura na eficiência da nitrificação foi maior quando o esgoto apresentou temperatura próxima à do ar ambiente. Essa situação é desfavorável ao fluxo interno de ar. Como o fornecimento de oxigênio ao filtro depende além da ventilação, das diferenças de temperatura entre o esgoto e o ar ambiente, esse fato pode ter limitado a oxigenação da biomassa, conforme já constatado em pesquisas anteriores (Schroeder et al, 1976; Benzie et al, 1963).

Observa-se na Figura 5.11 que os valores obtidos nas determinações de pH afluente do filtro, não permitem nenhuma avaliação sobre a influência desse parâmetro no desempenho do reator. Conforme pode ser observado na Tabela 5.1, os valores de desvio padrão, para as duas fases, tanto do afluente como efluente são pequenos. Portanto, pode-se afirmar que o reator não foi submetido a variações bruscas de pH, a ponto de ter seu desempenho comprometido durante o período de operação.

Segundo a literatura, em termos gerais, a faixa ótima de pH para obter boas eficiências no processo de nitrificação é de 7,5 a 8,5. Este reator foi operado na faixa média de 7,0 a 7,3, apresentando valores ligeiramente inferiores, sem mostrar alguma interferência significativa no processo. Assim sendo, não se pode dizer que uma das causas da diminuição na eficiência da nitrificação, fosse a operação do reator fora da faixa estabelecida como ótima, pois obtiveram-se boas eficiências com valores de pH menores.

Conforme já afirmado anteriormente, na revisão bibliográfica, um dos fatores que contribuem ao efeito do pH na nitrificação, é a influência que tem sobre a concentração das formas não ionizadas do nitrogênio: nitrogênio amoniacal livre e ácidos nitrosos livres.

Segundo Siegrist e Gujer (1987), para curtos períodos (<2 dias), a nitrificação é fortemente dependente do pH. As taxas de oxidação de nitrogênio amoniacal diminuem com a diminuição do pH, devido à diminuição da taxa de consumo e ao aumento da constante K_s da equação de Monod, enquanto que a oxidação do nitrito aumenta com pH baixos, devido à diminuição da constante K_s de Monod para nitrito. Conclui-se que, o abaixamento do pH leva a baixas concentrações de nitritos. Nesta pesquisa não foi possível constatar esse fato.

Uma vez que a nitrificação reduz a concentração de bicarbonato (HCO_3^-) e aumenta a concentração de ácido carbonico (H_2CO_3), então o pH no sistema tende a diminuir. Durante a operação do reator, o valor do pH efluente sempre foi superior ao pH afluente. Isto pode ser atribuído ao fato de, em sistemas abertos, como é o caso do filtro aeróbio, o CO_2 é continuamente removido do líquido, pelo processo de aeração, causando a elevação do valor de pH.

No que se refere ao consumo de alcalinidade, durante as fases de operação do filtro, observaram-se as variações apresentadas na Figura 5.25. Nessa figura, pode ser verificado maiores consumos de alcalinidade quando ocorreram as máximas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal. Para menores eficiências ocorreram menores consumos.

Como se sabe, a alcalinidade total é composta pela alcalinidade parcial mais a alcalinidade intermédia. A alcalinidade parcial, representa a alcalinidade devida principalmente a bicarbonatos e a alcalinidade intermédia representa a alcalinidade devida a bicarbonatos e ácidos voláteis. A capacidade de tamponamento útil é medida em função da alcalinidade devida a bicarbonatos, sem incluir a capacidade de tamponamento não útil, dos ácidos voláteis.

Segundo diversos pesquisadores, citados na revisão bibliográfica, estima-se, em termos gerais, que para 1 mg de nitrogênio amoniacal oxidado, o consumo de alcalinidade total está na faixa de 7,0 a 7,4 mgCaCO_3 . Já Grady e Lim (1981) afirmam que o consumo de alcalinidade é dado em termos de alcalinidade a bicarbonato e corresponde a 8,64 $\text{mg HCO}_3^-/\text{mg NH}_4^+$. Neste trabalho obteve-se um valor médio de consumo de 9,4 e 9,6 $\text{mg HCO}_3^-/\text{mg NH}_4^+$, para a primeira e segunda fase de operação, respectivamente.

Para efeitos de comparação, é apresentado na Figura 5.26, os dados relativos ao consumo de alcalinidade. Note-se que houve uma ligeira aproximação entre os valores medidos e calculados, o que pode ser atribuído à existência de condições ambientais, que provavelmente se encontravam próximas às consideradas ideais para ocorrer a nitrificação.

Em alguns casos constataram-se discrepâncias significativas entre os valores medidos e calculados de consumo de alcalinidade. Isso

pode ser atribuído a atividades biológicas e a alterações químicas que ocorreram no meio, tais como a amonificação e a assimilação.

A amonificação produz um incremento na concentração de nitrogênio amoniacal efluente. Assim, o cálculo do consumo teórico de alcalinidade será menor que o real, pois se estará considerando um teor de nitrogênio amoniacal oxidado menor ao que realmente foi oxidado. No caso de ocorrer assimilação, a concentração de nitrogênio amoniacal efluente diminuirá. Portanto, o teor de nitrogênio amoniacal oxidado, considerado para o cálculo do consumo teórico, será maior que o real.

A Figura 5.12 mostra a relação entre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e a DQO total afluente e efluente. Pode-se verificar que com o aumento na concentração de DQO afluente, a eficiência da nitrificação foi afetada negativamente. Sabe-se que a presença de matéria orgânica, favorece o crescimento de bactérias heterótrofas, privilegiando-as na competição com as bactérias nitrificantes. Conclui-se então, que a diminuição na eficiência da nitrificação, pode ser atribuída, em grande parte, à presença de um maior número de organismos heterótrofos sobre os organismos nitrificantes, no filtro aeróbio.

Na Tabela 5.6, pode-se constatar que a eficiência de remoção de DQO total no filtro foi baixa, em torno de 39%, e nos dias em que se apresentaram as maiores eficiências de nitrificação, a remoção de DQO foi mínima, indicando a predominância de bactérias nitrificantes, nesses dias. Atribui-se também essas baixas eficiências de remoção de DQO, ao fato de que reatores de leito fixo com material de recheio de anéis, geralmente apresentam redução sensível na taxa de remoção de matéria orgânica, no perfil vertical a partir de 0,3 a 0,5 m, devido principalmente à ocorrência de linhas de fluxo preferenciais a partir dessas profundidades.

Na Tabela 5.7, é evidente o efeito das relações DQO/NTK e DQO/NH₃, na eficiência da nitrificação.

Como pode ser observado na Figura 5.17, a medida que essas relações diminuem, a eficiência da nitrificação tende a melhorar. Note-se que, quando a relação DQO/NTK variou de 0,83 até 1,73 e, a relação DQO/NH₃ variou de 0,95 até 2,65, se apresentaram as melhores eficiências, ou seja na fase 1. Na fase 2, onde a nitrificação diminuiu significativamente,

as relações variaram de 0,95 até 2,44 e 1,03 até 3,21 para DQO/NTK e DQO/NH₃, respectivamente.

Em essência, conclui-se que o desempenho do reator mostrou-se extremamente dependente do reator que o precedia, neste caso do reator UASB, pois à medida que ocorria a diminuição na eficiência na unidade anterior, havia um aumento da carga orgânica aplicada e aumento no valor da relação DQO/NTK. Isto pode ser verificado na Figura 5.18.

Em um intento por melhorar a eficiência do processo de nitrificação, o filtro foi submetido em duas ocasiões à recirculação de seu efluente, por um período de aproximadamente uma semana. Os dados obtidos indicaram que a recirculação não melhorou em nada a eficiência do processo. Pelo contrário tendeu a prejudicar o funcionamento do filtro. Supõe-se que isto seja devido, em parte, ao efeito resfriador que a recirculação proporciona no líquido, diminuindo, portanto a eficiência da aeração no filtro. É importante destacar, que durante o período em que o reator permaneceu em circuito fechado, apresentaram-se quedas na temperatura do ar. Portanto, é possível que o abaixamento da temperatura do ar em relação ao líquido, seja mais prejudicial em instalações que operam com recirculação.

Face à discussão exposta dos parâmetros analisados, pode-se inferir que talvez a relação DQO/NTK tenha sido o principal responsável pela redução da eficiência de nitrificação, tendo em vista que o seu aumento levou a prevalecer no reator, as bactérias heterótrofas, em prejuízo das autótrofas. Supõe-se também a ocorrência de fenômenos mais complexos, que afetaram o desempenho do filtro, tais como a presença excessiva de vermes. Quanto à disponibilidade de oxigênio, não foi possível de ser constatada, por não ter sido possível medir a concentração desse parâmetro no meio. É importante destacar que o dia em que se apresentou a melhor eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, as condições ambientais encontravam-se muito próximas às determinadas por diversos pesquisadores como ótimas para ocorrer o processo de nitrificação.

No filtro aeróbio observou-se a evolução lenta, porém constante de biofilme, aderido aos anéis que constituíam o material de recheio do reator.

Ao se efetuar a desmontagem da instalação no final da pesquisa, constatou-se que a biomassa encontrava-se presente principalmente na seção superior do filtro, aderida ao material de recheio.

A presença de biofilme não foi constatada na seção inferior do filtro, tendo-se observado número significativo de vermes. Na região bem próxima ao fundo, muitos deles estavam mortos.

Na seção intermédia, foram detectados os mesmos organismos observados na seção inferior, porém em número menor, assim como alguns ovos e protozoários.

A seção superior, era a que apresentava aspectos mais positivos, pois continha biofilme espesso e estruturado e, número significativo de bactérias. No fundo da seção, próxima à seção intermédia, o biofilme apresentava-se menos espesso e disperso, pequeno número de vermes e frequência moderada de bactérias foram observados.

Apesar de não terem sido feitos exames específicos, supõe-se que o crescimento da espessura do biofilme, provavelmente reduziu a penetração de substratos para as camadas mais profundas, ocasionando variações da comunidade biológica em relação à profundidade.

Contudo, essa observação indica que já nas seções intermédia e inferior, não ocorreu a nitrificação. Supõe-se que somente na seção superior, o oxigênio conseguiu penetrar mantendo o biofilme ativo. Possivelmente a presença excessiva de vermes que, são fator incontrolável pode ter influido no processo, pela eliminação da biomassa nitrificante. Fenômeno similar foi reportado por Gujer e Boller (1986), que o atribuíram à presença de pontos secos no meio filtrante que favoreceram o desenvolvimento de vermes. Parker et al (1989) indicaram no seu trabalho, que o uso de alimentação regular e o retrolavagem do filtro, foram bem sucedidos para prevenir a eliminação da nitrificação, causada pelas larvas de moscas e outro predadores, assim como também eliminaram a necessidade de clarificação terciária.

As algas tiveram baixa ocorrência de maneira geral, sendo verificada sua presença na parte inferior do filtro, especificamente na zona de decantação. Isto pode-se atribuir ao contato direto com a luz.

Em relação à presença de moscas do gênero *Psychoda*, notou-se que sua ocorrência, embora em determinados períodos tenha sido alta,

não apresentou maiores incômodos nos arredores do filtro e sua presença, com exceção de sua larva, foi maior nas paredes internas e externas do reator.

A presença excessiva de vermes, indica que algum fator deve ter influenciado em seu alto e repentino desenvolvimento, pois no período em que ocorreu esse fenômeno, o filtro apresentou as mais baixas eficiências.

7. CONCLUSÕES

As conclusões a seguir destacam as partes principais, de caracter geral da presente pesquisa.

- Filtros aeróbios de baixa taxa com meio plástico, são aplicáveis com bons resultados para a nitrificação de efluentes de reator UASB tratando esgotos sintéticos simulando esgotos sanitários.

- Não houve necessidade de correção de pH, nem foi necessário a adição de algum produto químico no afluente do filtro aeróbio, para melhorar seu desempenho.

- O filtro aeróbio apresentou eficiência de conversão de nitrogênio amoniacal, variando na faixa de 22 a 83%. Ele alcançou eficiência máxima de conversão de nitrogênio amoniacal de 83%, quando foi operado com uma carga aplicada de N-NH₃ de 0,037 kg/m³.d, temperatura média de 20° C, pH de 7,3 e relação DQO/NTK= 0,83.

- A eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal mostrou forte correlação com a concentração afluente. A remoção aumentou com a diminuição da carga aplicada.

- Constatou-se que a concentração de nitrito no efluente do filtro está correlacionada com a carga aplicada de nitrogênio amoniacal. Provavelme com altas cargas aplicadas, ocorre a predominância das Nitrosomonas sobre as Nitrobacter, resultando na acumulação de nitrito e na diminuição da

produção de nitrato, indicando que a etapa limitante do processo de nitrificação é a nitratação (oxidação do nitrito a nitrato).

- Presume-se que diferenças de temperatura entre o esgoto e o ar ambiente, são essenciais para o fornecimento de oxigênio ao filtro, mas resalta-se a importância de uma boa ventilação para favorecer o fluxo interno de ar. Porém o fluxo interno de ar não é o único fator crítico na manutenção de altas eficiências de nitrificação.

- Constatou-se que, a nitrificação é afetada significativamente pela combinação dos parâmetros pH, temperatura do esgoto, concentração de nitrogênio amoniacal e de matéria carbonácea (DQO) afluyente. Supõe-se que a influência individual de cada um desses parâmetros seja mínima. Porém, sugere-se a realização de estudos mais profundos para avaliar a influência individual de cada um deles no processo de nitrificação.

- Como no sistema estudado desenvolvem-se diversos processos dos quais participam diferentes espécies de bactérias, a dificuldade de se efetuar balanços de massa é evidente, resultando na necessidade de maiores estudos sobre os fenômenos e processos envolvidos.

- Finalmente, esta pesquisa permite concluir que simples determinações de concentração de nitrogênio amoniacal ou de nitratos, ou ainda de alcalinidade, no afluyente e efluyente do sistema, não são suficientes para o completo entendimento do processo de nitrificação no sistema estudado, tendo em vista a grande diversidade de processos e fenômenos envolvidos, assim como a ocorrência no meio de fenômenos mais complexos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGAMAN, Y. e BRENNER, A. Single-sludge nitrogen removal: modeling and experimental results. Journal of Water Pollution Control Federation. 58(8):853-860, 1986.

BARBOSA, R. A. and SANT'ANNA JR, G. L. Treatment of raw domestic sewage in an UASB reator. Water Research. 23(12): 1483-1490, 1989.

BARNES, D. e BLISS, P. Biological control of nitrogen in wastewater treatment. London, E.&F.N.Spon; 1983.

BATCHELOR, B. Simulation of single-sludge nitrogen removal. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 109(1):1-16, 1981.

BENZIE, W. et al Effects of climate and loading factors on trickling filters performance. Journal of Water Pollution Control Federation. 35(4):445-455, 1963.

BLUNDI, C.E. Aplicação de métodos alternativos para a determinação de matéria orgânica em águas residuárias. São Carlos, EESC/USP. Tese (doutorado em Hidráulica e Saneamento) 1988.

BOLLER, M. e GUJER, W. Nitrification in tertiary trickling filters followed by deep bed filters. Water Research. 20:1363. 1986.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB, 1979.

CAMPOS, J.R. Remoção de DOO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série. São Carlos, EESC/USP. Tese (livre docência) 1989, 292p.

DUDDLES, G.A.; RICHARDSON, S.E.; BARTH, E.F. Plastic-medium trickling filters for biological nitrogen control. Journal of Water Pollution Control Federation. 46(10):2327-2339, 1974.

Environmental Protection Agency. Process design manual for nitrogen control. USA, 1975.

Environmental Protection Agency. Process design manual, upgrading existing wastewater treatment plants, cap. 4, 1975.

GEE, Ch.; SUIDAN, M., PFEFFER, J. Modeling of nitrification under substrate-inhibiting conditions. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 116(1):18-30, 1990.

GEE, Ch.; SUIDAN, M., PFEFFER, J. Nitrosomonas and Nitrobacter interactions in biological nitrification. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 116(1):4-17, 1990.

GRADY, L. e LIM, H. Biological wastewater treatment. MARCEL DEKKER, INC. USA, 1981.

GULLICKS, H.A. E CLEASBY, J. Design of trickling filter nitrification towers. Journal of Water Pollution Control Federation. 58(1):60-67, 1986.

van HAANDEL, A.C. et al Anaerobic sewage treatment using the UASB reactor, 1992, p.57-75.

HAMADA, J. Emprego de filtro biológico aeróbio de baixa taxa para

tratamento de águas residuárias de uma indústria de conservas alimentícias. São Carlos, EESC/USP. Dissertação (mestrado em Hidráulica e Saneamento) 1985, 111p.

HOVEL, N. et al Elimination des formes azotees dans les eaux alimentaires. Techniques & Sciences Municipales. 77(6):292-300, 1982.

HUANG, J.Y.C.; HAO, O.J.; WU, Y.C.; MOLOF, A.H. Nitrification of activated sludge effluent in a cross-flow medium trickling filter system. Journal of Water Pollution Control Federation. 61(4):461-468, 1989.

IMHOFF, K. e IMHOFF, K.R. Manual de tratamento de águas residuárias. 26ed., São Paulo; Edgard Blucher, 1987.

JORDÃO, E. e PESSOA, C. Tratamento de esgotos domésticos. Vol.1, São Paulo, BNH/ABES/CETESB, 1982.

JUDKINGS, J.F. e ANDERSON, G.A. Using denitrification for pH control. Water Environmental & Technology. February, 1992, pag.62-65.

LETTINGA et al Use of the UASB reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnology and Bioengineering. (4):699-734, 1980.

LETTINGA et al Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. Biotechnology and Bioengineering. (25):1701-1723, 1983.

LETTINGA, G.; POL, H. High - rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a wide range of temperatures conditions. Biotechnology and genetic engineering reviews. (2):253-284, 1984.

LETTINGA, G.; POL, H. Posibilidades y potencial del tratamiento anaeróbico de aguas residuales con énfasis en el sistema UASB. Curso: "Criterios de diseño para sistemas de tratamiento anaeróbico UASB.

Ejemplos prácticos a nivel regional y nacional. Cali, Colombia, 1-19 abril, 1989.

LOGAN, B.E. e PARKER, D. Discussion of: Nitrification performance of pilot-scale trickling filter. Research Journal of Water Pollution Control Federation. 62(7):933-935,1990.

de MAN, A. W. A. et al Anaerobic treatment of municipal wastewater at low temperatures. Proc. anaerobic treatment a grown-up technology (AQUATECH86), Amsterdam, the Netherlands, 1986.

MARA, D.D. Sewage treatment in hot climates. Londres, John Wiley, and Sons, 1980.

MENDOÇA, S.R. Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente: novos conceitos. Editora Universitaria/UEPb, 1990.

MENDOÇA, S.R. Tópicos avançados em sistemas de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, ABES, 1987.

METCALF e EDDY, INC. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. 2ed., U.S.A., McGraw-Hill, 1979.

NOBRE, C. e GUIMARÃES, M. Experimentos em digestão anaeróbia de esgotos urbanos. Revista DAE. (47):75-85, 1987.

^S
PARKER, D. e RICHARDS, T. Nitrification in trickling filters. Journal of Water Pollution Control Federation. 58(9):896-902, 1986.

PARKER, D.; LUTZ, M.; DAHL, R.; BERNKOPF, S. Enhancing reation rates in nitrifying trickling filters through biofilm control. Journal of Water Pollution Control Federation. ~~58(9)~~^{61 5}:618-630, 1989.

PESSÕA, C e VILLELA, C. Filtros biológicos aeróbios. ABES. Abril, 1992.

PRAKASAM, T. e LOEHR, R. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. Water Research. 6(7):859-869, 1972.

RITTMANN, B.E. e LANGELAND, W.E. Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches. Journal of Water Pollution Control Federation. 57(4):300-307, 1985.

RANDAL, C. e BUTH, D. Nitrate build-up in activated sludge resulting from temperature effects. Journal of Water Pollution Control Federation. 56(9):1039-1044, 1984.

ROGALLA, F.; PAYRAUDEAU, M.; BACQUET, G.; BOURBIGOT, M.; SIBONY, J.; GILLES, P. Nitrification and phosphorus precipitation with biological aerated filters. Research Journal of Water Pollution Control Federation. 62(2):169-176, 1990.

SAWYER e McCARTY Chemistry for Sanitary Engineers. 1967

SILVA, S. e MARA, D. Tratamentos biológicos de águas residuárias. Lagoas de estabilização. Rio de Janeiro, ABES, 1979.

SCHELLINKHOUT, A. et al The application of the UASB - reactor for the direct treatment of domestic waste under tropical conditions. Proceedings workshop - anaerobic treatment of sewage seminar, Massachussets, 1985.

SCHROEDER, E. et al Mass transfer limitations on trickling filters design. Journal of Water Pollution Control Federation. 48(4):771-775, 1976.

SCOTTI, S. Natureza dinâmica da composição dos esgotos. São Paulo, Faculdade de Higiene e Saúde Pública/USP. Dissertação (mestrado em saúde pública) 1968.

SIEGRIST, H. e GUJER, W. Demonstration of mass transfer and pH effects in a nitrifying biofilm. Water Research. 21(12):1481-1488, 1987.

SPEECE, R.E. Review-environmental requirements for anaerobic digestion of biomass. Advances in solar energy, 1983.

Standard Methods for the examination of water and wastewater. 16th Ed. American public health association, American water work association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C., 1985.

STENQUIST, R.S.; PARKER, D.; DOSH, T.J. Carbon oxidation-nitrification in synthetic media trickling filters. Journal of Water Pollution Control Federation. 46(10):2327-2339, 1974.

SWITZENBAUM, M. e GRADY, L. Anaerobic treatment of domestic wastewater. Journal of Water Pollution Control Federation. 58(2):102-106, 1986.

TEBBUTT, T.H.Y. Principles of water quality control. 2ed., Oxford, Pergamon Press, 1977.

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. São Carlos EESC/USP. Dissertação (mestrado em Hidráulica e Saneamento), 170p, 1992.

UEHARA, M.Y. et al Operação e manutenção de lagoas anaeróbias e facultativas. CETESB-Série Manuais, São Paulo, maio, 1990.

de VASCONCELOS, R. Otimização econômica para projetos de filtros biológicos aeróbios. São Carlos, EESC/USP. Dissertação (mestrado em Hidráulica e Saneamento), 1990.

VIEIRA, S. e SOUZA, M. Uso do reator UASB para tratamento de esgotos sanitários. Revista DAE. 46(145):165-168, 1986.

VIEIRA, S. Tratamento anaeróbio de esgotos domésticos. Ambiente.

6(1):16-24, 1992.

Water Pollution Control Federation. Nutrient Control: Manual of Practice ED-7 Facilities Design. USA, 1983.

WETZEL, R.G. Limnology. WB Saunders Company, pag.186-214, 1975.

WILLIAMS, R.E. e LEWIS, M.S. Stream model of benthic nitrification-denitrification. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 112(2):367-386, 1986.

WEF Manual of practice #8, ASCE Manual and report on engineering practice #76. Design of municipal wastewater treatment plants. 1992.

YANTARASRI, T.; GARCIA III, A.; BRUNE, D. Thermodynamic model of nitrification kinetics. Journal of Environmental Engineering-ASCE. 118(4):568-583, 1992.

APÊNDICE
CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO SINTÉTICO
BRUTO E TRATADO

Tabela A.1 (Cont.) Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético no Afluente do Reator UASB

DATA	TEMP C	pH		ALC. TOTAL			ALC. PARCIAL			ALC. INTERME.			AC. VOLÁTEIS			DQO			SÓLIDOS TOTAIS			NITROGÊNIO			
		B	C	B	C	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	FIXOS	VOLÁTEIS	TOTAIS	AMONÍACAL	NTK	ORGÂNICO	
19/3/93		6.35		92.0		43.7		48.3								455.0									
20/3/93		6.66		289.2		140.3		148.9								427.0									
21/3/93		7.13		209.3		131.1		78.2								312.0									
22/3/93		6.80		202.4		119.6		82.8								390.0									
24/3/93	23.0	6.92	7.60	219.5	197.8	147.2	135.7	72.3	62.1	20.0	35.0	247.0				372.0	247.0								
26/3/93	23.0	7.36	7.38	195.5	190.9	138.0	135.7	57.5	55.2	50.0	50.0	210.0				225.0	210.0								
30/3/93	23.5	6.99	7.23	220.8	163.3	144.9	115.0	75.9	48.3	45.0	40.0	206.0				426.0	206.0								
2/4/93	23.0	6.84	7.25	241.5	163.3	154.1	103.5	87.4	59.8	239.0	371.0	342.0				594.0	342.0				4.6	61.6	57.0		
5/4/93	23.0	6.90	7.12	202.4	179.4	121.9	115.0	80.5	64.4	58.0	42.0	376.0				547.0	376.0				2.1	60.0	57.9		
7/4/93	23.0	6.83	7.43	234.6	181.7	140.3	119.6	94.3	62.1	79.0	50.0	350.0				544.0	350.0								
12/4/93	24.0	6.90	7.40	216.2	172.5	128.8	112.7	87.4	59.8	62.0	40.0	279.0				440.0	279.0								
14/4/93	24.0	7.20	7.49	189.8	163.3	127.7	116.2	62.1	47.1	42.0	20.0	176.0				343.0	176.0				1.8	32.2	30.5		
19/4/93	23.0	6.97	7.30	151.8	142.6	94.3	96.6	57.5	46.0	20.0	20.0	155.0				289.0	155.0								
23/4/93	23.0	7.20	7.40	192.1	154.1	124.2	105.8	67.9	48.3	37.0	30.0	191.0				472.0	191.0				1.1	32.2	31.2		
26/4/93	23.0	7.28	7.34	202.4	151.8	133.4	108.1	69.0	43.7	37.0	25.0	166.0				376.0	166.0								
28/4/93	23.0	6.85	7.17	220.8	169.1	131.1	105.8	89.7	63.3	55.0	37.0	202.0				607.0	202.0				1.8	43.4	41.7		
5/5/93	22.0	6.92	7.20	246.1	140.3	149.5	89.7	96.6	50.6	62.0	40.0	259.0				408.0	259.0								
11/5/93	23.0	6.92	7.59	193.2	142.6	121.9	92.0	71.3	50.6	42.0	20.0	152.0				355.0	152.0								
13/5/93	22.0	6.99	7.71	230.0	171.4	140.3	117.3	89.7	54.1	47.0	32.0	249.0				509.0	249.0								
18/5/93	22.0	6.96	7.49	199.0	170.2	123.1	121.9	75.9	48.3	42.0	35.0	209.0				447.0	209.0								
20/5/93	20.0	7.05	7.52	200.1	149.5	128.8	98.9	71.3	50.6	47.0	35.0	239.0				422.0	239.0								
25/5/93	20.0	7.50	7.61	163.3	147.2	124.2	103.5	39.1	43.7	45.0	42.0	253.0				433.0	253.0								
27/5/93	20.0	6.71	7.34	117.3	115.0	66.7	71.3	50.6	43.7	42.0	45.0	229.0				370.0	229.0		30.0						
3/6/93	20.0	6.68	6.90	179.4	101.2	92.0	59.8	87.4	41.4	52.0	37.0	236.0				485.0	236.0								
8/6/93	19.0	6.40	6.90	115.0	86.0	59.6	48.2	55.4	37.8	21.0	31.0	244.0				386.0	244.0		1353.0						
11/6/93	20.0	6.90	7.00	184.4	160.8	112.8	96.6	81.6	64.2	51.0	37.0	309.0				475.0	309.0		217.0						
12/6/93	21.0																								
13/6/93	17.5																								
14/6/93	19.0																								
15/6/93	19.5	6.80	6.75	173.0	147.0	104.8	81.6	68.2	66.4	37.0	32.0	229.0				361.0	229.0		339.0					33.6	
16/6/93	18.5																								
17/6/93	19.0	6.70	7.10	198.2	162.6	121.0	111.0	77.2	51.6	45.0	35.0	290.0				483.0	290.0				1.4	34.0	32.6		

Tabela A.1 (Cont.) Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético no Afluente do Reator UASB

DATA	TEMP C	pH		ALC. TOTAL			ALC. PARCIAL			ALC. INTERME.			AC. VOLÁTEIS			DQO			SÓLIDOS TOTAIS			NITROGÊNIO		
		B	C	B	C	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	TOTAIS	FIXOS	AMONIACAL	NTK	ORGÂNICO	
		unidades		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l
5/8/93	21.0	7.10	7.20	200.0	154.0	124.4	100.4	75.6	53.6	50.0	32.0	360.0	192.0	778.0	401.0	377.0	3.5	36.4						32.9
6/8/93	21.0																							
7/8/93	21.0																							
8/8/93	21.0																							
9/8/93	21.0	7.00	7.00	206.0	180.0	114.0	100.4	92.0	79.6	45.0	27.0	479.0	236.0	814.0	407.0	407.0	4.6	37.8						33.3
10/8/93	23.0																							
11/8/93	19.0																							
12/8/93	18.5																							
25/8/93	19.0	7.16	7.25	163.6	176.4	94.5	98.7	69.3	77.7	40.0	40.0	368.0	233.0	826.0	616.0	210.0	1.4	33.6						32.2
3/9/93	24.0	6.37	7.05	193.6	158.1	81.6	71.4	112.0	86.7	62.0	31.0	658.0	216.0	2178.5	767.0	1411.5	13.3	57.4						44.1

B: amostra bruta

C: amostra centrifugada

Tabela A.2 (Cont.) Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético Eficiente do Reator UASB

DATA	ITEM	pH		ALC. TOTAL		ALC. PARCIAL		ALC. INTERME.		AC. VOLÁTEIS		DQO		SÓLIDOS TOTAIS		NITROGÊNIO		COMPOSIÇÃO DO GÁS					
		B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	TOTAIS	FIXOS	AMONÍACAL	ORGÂNICO	Ar	CH4	CO2	NITRATO	NITRITO	
	C	unidades	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	%	%	%	mg/l	mg/l	
9/8/93	23.0																						
10/8/93	23.5	7.30	7.60	325.6	318.8	244.0	233.2	81.6	85.6	34.0	34.0	67.0	48.0	418.5	184.0	234.5	29.0	42.0	13.0	30.4	66.4	3.2	0.025
11/8/93	19.0																						
12/8/93	17.0																						
25/8/93	20.0	7.20	7.60	289.8	287.7	182.7	178.5	107.1	109.2	31.0	31.0	40.0	33.0	451.0	154.5	296.5	24.9	36.4	11.6	40.0	56.1	3.9	3E-04
3/9/93	25.0	6.89	7.31	367.2	336.6	229.5	219.3	137.7	117.3	27.0	27.0	40.0	20.0	580.5	34.0	546.5	30.5	68.6	38.1	20.0	73.8	6.2	0.033

B: amostra bruta

C: amostra centrifugada

Tabela A.3 Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético Efluente do Filtro Aeróbio

DATA	TEMP C	pH unidades		ALC. TOTAL mg/l			ALC. PARCIAL mg/l			ALC. INTERMEDIA mg/l			AC. VOLÁTEIS mg/l			DQO mg/l			SÓLIDOS TOTAIS			NITROGÊNIO			NITRATO mg/l	NITRITO mg/l
		B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	TOTAIS	FIXOS	VOLÁTEIS	AMONÍACAL	NTK	ORGÂNICO			
13/6/93		8,44	8,44	296,7	305,9	227,7	236,9	69,0	69,0												21,4	28,0	6,7			
18/5/93		8,48	7,80	287,5	317,4	239,2	250,7	48,3	66,7												20,3	26,6	6,3			
20/5/93		8,08	8,25	230,0	243,8	174,8	181,7	55,2	62,1												22,0	29,4	7,4			
25/5/93		8,25	8,25	216,2	211,6	167,9	165,6	48,3	46,0												22,0	35,0	13,0			
27/5/93	20,0	7,91	8,08	128,8	124,2	96,6	96,6	32,2	27,6	15,0	12,0	35,0	35,0	190,0	249,0						3,9	8,4	4,6			
3/6/93	21,0	7,60	7,80	134,4	107,1	92,4	77,7	42,0	29,4	17,0	15,0	51,0	51,0								5,3	15,4	10,2			
8/6/93	19,0	7,70	7,75	136,8	117,4	109,0	90,4	27,8	27,0	21,0	21,0	25,0	0,0	55,4,0							4,2	13,5	9,3			
11/6/93	21,0	7,60	7,70	137,0	117,0	102,0	92,6	35,0	24,4	16,4	16,4	25,0	25,0	738,0	442,5						11,9	16,8	4,9			
12/6/93	22,0																									
13/6/93	18,0																									
14/6/93	19,0																									
15/6/93	19,5	7,60	7,60	197,6	188,8	140,4	143,6	57,2	45,2	22,0	20,0	12,0	12,0	190,0	330,0						15,8	25,2	9,5			
16/6/93	20,0																									
17/6/93	20,0	7,70	7,80	186,0	122,4	137,2	100,0	48,8	22,4	15,0	7,5	30,0	30,0								14,4	24,5	10,2			
18/6/93	20,0																									
19/6/93	18,0																									
21/6/93	18,5																									
22/6/93	18,5	7,94		206,9		134,4		72,5		7,0		30,0		252,2							15,8	22,4	6,7	0,54		
24/6/93	21,0	7,96		256,2		151,2		105,0		10,0		45,0									22,4	29,4	7,0	0,65		
25/6/93	21,0																									
28/6/93	21,5	8,27		249,9		184,8		65,1		7,0		28,0		297,0							28,4	30,8	2,5	3,84	3,1	
29/6/93	22,0																									
30/6/93	22,5	8,47		241,5		184,4		57,1		7,0		53,0									20,0	26,6	6,7	6,54	1,47	
1/7/93	23,0																									
3/7/93	22,5																									
11/7/93	22,5																									
12/7/93	21,0	7,92		243,6		136,5		107,1		10,0		47,0		327,5							21,0	32,2	11,2	8,34	1,64	
13/7/93	19,5																									
14/7/93	17,0	8,28		304,5		222,6		81,9		20,0		47,0									26,0	36,2	10,2	3,45	0,59	
15/7/93	21,0																									
17/7/93	21,0																									
19/7/93	22,0	8,20		287,7		197,4		90,3		20,0		74,0		501,5							35,7	44,8	9,1	5,82	1,02	

Tabela A.3 (Cont.) Caracterização do Esgoto Sanitário Sintético Efluente do Filtro Aeróbio

DATA	TEMp	pH		ALC. TOTAL		ALC. PARCIAL		ALC. INTERMÉDIA		AC VOLÁTEIS			DQO			SÓLIDOS TOTAIS			NITROGÊNICO			NITRATO	NITRITO	
		B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	AMONÍACAL	NTK			ORGÂNICO
20/7/93	225																							
21/7/93	220	7.92		362.8		231.0		121.8		25.0		64.0								27.3	67.2	39.9	7.81	1.09
22/7/93	210																							
24/7/93	190	7.90		205.8		134.4		71.4		9.0		40.0								27.0	35.0	8.1	4.19	0.45
26/7/93	185																							
27/7/93	190																							
28/7/93	215																							
29/7/93	230																							
30/7/93	190																							
31/7/93	180																							
18/93	170																							
28/93	200																							
38/93	210																							
4/8/93	220	8.00		218.0		172.0		46.0		29.0		26.0								17.5	19.6	2.1	4.46	0.50
5/8/93	220																							
6/8/93	220																							
7/8/93	220																							
8/8/93	230																							
9/8/93	230																							
10/8/93	235	7.80		232.0		176.0		56.0		41.0		57.0								17.9	21.0	3.2	4.44	0.51
11/8/93	190																							
12/8/93	170																							
25/8/93	200	7.82		195.3		113.4		81.9		22.0		26.0								7.7	21.0	13.3	7.91	0.48
3/9/93	250	7.98		224.4		163.2		61.2		44.0		26.0								14.4	22.4	8.0	5.94	0.65

B: amostra bruta
C: amostra centrifugada