

Revisão de Literatura

Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea

Operating parameters on biological nitrogen removal of water by simultaneous nitrification and denitrification

Fernanda Miranda Zoppas¹, Andrea Moura Bernardes², Álvaro Meneguzzi³

RESUMO

O nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presentes nas águas residuais. As alternativas tecnológicas mais usuais para o tratamento de águas contendo esse composto lançam mão do ciclo bioquímico do nitrogênio, o qual se sustenta em dois processos, a nitrificação e a desnitrificação. Dentre os parâmetros que influenciam na remoção de nitrogênio, podemos citar a concentração de oxigênio dissolvido, relação carbono/nitrogênio, temperatura, pH entre outros. Este trabalho apresenta uma revisão sobre a remoção biológica de nitrogênio das águas e os principais parâmetros que influenciam na sua remoção, dando ênfase ao processo de nitrificação e desnitrificação simultânea.

Palavras-chave: remoção de nitrogênio; nitrificação; desnitrificação; purificação de água.

ABSTRACT

Nitrogen is one of the most important contaminants present in wastewater. The most common alternative technologies for the treatment of waters containing this compound lay hold of the biochemical cycle of nitrogen, which is based on two processes, nitrification and denitrification. Among the parameters that influence the removal of nitrogen, we can mention the concentration of dissolved oxygen, carbon/nitrogen ratio, temperature, pH, and other relationships. This paper presents an overview of the biological nitrogen removal of water and the main parameters that influence the removal, emphasizing the simultaneous nitrification and denitrification process.

Keywords: nitrogen removal; nitrification; denitrification; water purification.

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande preocupação com a preservação dos recursos naturais, principalmente em relação à crescente demanda de uso das águas, gerando necessidades crescentes de processos efetivos no tratamento de efluentes líquidos. O lançamento de águas residuárias contendo compostos nitrogenados tem um importante impacto sobre a saúde e o meio ambiente, tornando necessária a incorporação de processos de remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de águas residuárias.

O nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presentes nas águas residuais. Ele ocorre numa multiplicidade de formas e estados de oxidação (HULTH *et al.*, 2005) e parte importante desse nitrogênio chega aos diferentes corpos d'água na forma de amônio, nitrito

e nitrato, criando problemas de toxicidade à flora e fauna aquática, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (OD), eutrofização e outros problemas que também afetam a saúde humana, como a meta-hemoglobinemia, também conhecida como síndrome do bebê azul, que ocorre em águas com excessiva concentração de nitrato, quando esse se reduz a nitrito (HE; XUE; WANG, 2009).

As alternativas tecnológicas mais usuais para o tratamento biológico do nitrogênio lançam mão do ciclo bioquímico do nitrogênio, o qual se sustenta em dois processos, a nitrificação e a desnitrificação (PHILIPS, 2008). Na fase da nitrificação, em condições aeróbicas, o amônio é oxidado em duas fases: na primeira, é levado até nitrito pelas bactérias oxidadoras de amônio (AOB), e numa etapa subsequente o nitrito é consumido pelas bactérias oxidadoras de nitrito (NOB), produzindo

¹Mestre em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Porto Alegre (RS), Brasil. Bolsista de Doutorado del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Santa Fe, Argentina.

²Doutora em Engenharia de Materiais pela Technische Universität Berlin (TU Berlin), Alemanha. Professora da UFRGS - Porto Alegre (RS), Brasil.

³Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela UFRGS. Professor Adjunto da UFRGS - Porto Alegre (RS), Brasil.

Endereço para correspondência: Fernanda Miranda Zoppas - Gdor. Vera, 3989, Santa Fe - CP 3000 - Santa Fe, Argentina - E-mail: fernandazoppas@gmail.com

Recebido: 10/05/14 - **Aceito:** 15/04/15 - **Reg. ABES:** 134682

nitrito. Sob condições anóxicas, o amônio oxidado é então convertido por bactérias heterotróficas em nitrogênio gasoso (CHANG *et al.*, 2011; MUÑOZ *et al.*, 2009).

Diversas configurações de sistemas de tratamento têm sido estudadas para melhorar a remoção biológica de nitrogênio mediante o processo de nitrificação-desnitrificação (ANTILEO *et al.*, 2006). Nos tratamentos biológicos de efluentes, os principais custos de operação são o requerimento de aeração na etapa de nitrificação e a adição de uma fonte de carbono orgânico externa como fonte de energia na etapa de desnitrificação.

Levando isso em conta, objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão sobre a remoção biológica de nitrogênio e os principais parâmetros que influenciam na remoção desse composto das águas, dando ênfase ao processo de nitrificação e desnitrificação simultânea.

Nitrogênio e meio ambiente

Um percentual significativo do nitrogênio global existe sob a forma de nitrogênio gasoso, o qual não está disponível para a biota terrestre. O suprimento e o ciclo ambiental das formas disponíveis desse elemento são largamente dependentes da decomposição biológica do nitrogênio presente nos componentes acumulados dentro da biota (CHAZAL & LENS 2000). Nas águas, o nitrogênio está presente sob quatro formas: nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito e nitrito.

A eutrofização é um fenômeno causado pela excessiva disponibilidade de nutrientes para organismos fotossintetizantes (SOUTO, 2009). Segundo Figueirêdo *et al.* (2007), a eutrofização das águas significa seu enriquecimento por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água dos corpos hídricos.

Ao contrário do que se poderia imaginar num primeiro momento, o excessivo crescimento de cianobactérias, algas e outras plantas aquáticas leva a uma diminuição da concentração de OD, principalmente durante a noite, quando a fotossíntese não acontece. Durante o dia, a produção de oxigênio, pelo menos nas camadas superiores, também é exagerada, conduzindo a grandes variações diárias nas concentrações de OD. Essas flutuações prejudicam a maioria dos outros organismos (SOUTO, 2009).

Uma vez que a grande maioria dos processos de oxidação do amônio a nitrito e nitrito depende do consumo de oxigênio, o lançamento de grandes quantidades de nitrogênio amoniacal num corpo d'água pode causar queda acentuada das concentrações de OD. Isso pode causar sérios prejuízos ao ambiente aquático. Além disso, como a forma NH_3 predomina em pH alto, a toxicidade por amônia será tão mais severa quanto mais alto for o pH do líquido em questão, para uma mesma concentração de nitrogênio amoniacal. Sempre que houver

elevado consumo de alcalinidade (bicarbonato), seja pelo lançamento de efluentes alcalinos (pH elevado), seja por grande atividade autotrófica aquática (fotossíntese ou nitrificação), o pH pode aumentar, e com isso intensificar a toxicidade por amônia (SOUTO, 2009).

O excesso de nitrito em águas representa um potencial risco para a saúde, pois NO_2^- pode ser reduzido a NO_2^+ , o qual se combina com a hemoglobina do sangue, o que causa meta-hemoglobinemia (síndrome do bebê azul) em recém-nascidos e mesmo em adultos com particular deficiência enzimática. A meta-hemoglobina é forma de hemoglobina em que o ferro ferroso (Fe^{2+}) é oxidado a ferro férrico (Fe^{3+}). O ferro ferroso é o que fixa o oxigênio. Essa oxidação torna a hemoglobina incapaz de fixar o oxigênio e, conseqüentemente, de transportá-lo e disponibilizá-lo a nível celular. A quantidade de nitrito deve também ser controlada devido à possível formação de nitrosaminas carcinogênicas, pela sua reação com aminas secundárias presentes no estômago de mamíferos (ALMASRI, 2007; MARCHESINI; PICCARD; MIRÓ, 2012; ZOPPAS, 2012).

Remoção biológica do nitrogênio

Levando em conta o quão prejudicial pode ser o nitrogênio, alguns processos mediados por microrganismos são capazes de implementar transformações no estado de oxidação do nitrogênio (EPA, 1975). Na Figura 1 encontram-se representadas as interconversões biológicas do nitrogênio, onde, inicialmente, o nitrogênio gasoso do ar é reduzido no solo ou na água a amônia por fixação bacteriana. A amônia assim formada, ou mesmo aquela produzida pela decomposição de compostos nitrogenados orgânicos, pode ser assimilada para síntese celular ou oxidada a nitrito pela atividade de bactérias nitrificantes. A oxidação da amônia até nitrito possui a hidroxilamina como composto intermediário. O nitrito formado a partir do nitrito é convertido pelo processo de desnitrificação a óxido nitroso e nitrogênio gasoso, sendo novamente liberado para a atmosfera (BROCK & MADIGAN, 1991; METCALF & EDDY, 2003).

Tradicionalmente, o processo para promover a remoção de nitrogênio implica em etapas separadas de aeração e não aeração. Além disso, se faz necessário que haja uma fonte externa de carbono na etapa de desnitrificação (CHIU *et al.*, 2007). Os parágrafos a seguir descrevem mais detalhadamente as etapas de nitrificação e desnitrificação, pertencentes ao ciclo do nitrogênio.

Nitrificação

Nitrificação é o termo usado para descrever a primeira etapa do processo de remoção biológica de nitrogênio, em que a amônia é oxidada a nitrito e o nitrito é oxidado a nitrito (METCALF & EDDY, 2003). Essa etapa se baseia na oxidação biológica do nitrogênio amoniacal por parte das AOB e NOB. Esse grupo de bactérias se caracteriza por obter sua energia para crescer da oxidação de compostos inorgânicos (NH_4^+

e NO_2^-), utilizar o carbono inorgânico (CO_2) como fonte de carbono e o oxigênio (O_2) como aceptor de elétrons (BELTRAN, 2008).

As AOB oxidam o amônio a nitrito (Equação 1), e dentro desse grupo podem ser encontrados gêneros como: *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e *Nitrospira*, sendo que as mais estudadas são as *Nitrosomonas*. Continuando, as NOB oxidam o nitrito a nitrato (Equação 2) e dentro desse grupo se encontram os gêneros: *Nitrospira*, *Nitrobacter*, *Nitrospina* e *Nitrococcus*; sendo as mais estudadas as *Nitrobacter* (ANTILEO; ROECKEL; WIESMANN, 2003; BELTRAN, 2008; CIUDAD, 2007).

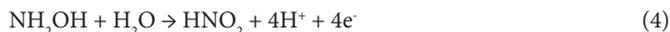


$$-\Delta G^\circ = -278 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$-\Delta G^\circ = -73 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Na nitrificação ocorre a produção de hidroxilamina (NH_2OH) como composto intermediário. No primeiro passo, as AOB transformam o amônio em hidroxilamina por meio da enzima amônio mono oxigenase (Equação 3). Posteriormente, convertem a hidroxilamina a nitrito, mediante a enzima hidroxilamina óxido redutase, sendo esse o passo que permite extrair energia para as AOB (CIUDAD, 2007). A oxidação da hidroxilamina (Equação 4) produz $4e^-$, único sítio redutor onde se gera energia, o que explica porque essas bactérias têm um rendimento e crescimento tão baixo (BELTRAN, 2008; CERVANTES-CARRILO; PÉREZ; GÓMEZ, 2000).



Essas reações tornam possível a oxidação de amônia a nitrito em condições energeticamente favoráveis ($-\Delta G^\circ = 250\text{--}350 \text{ kJ.mol}^{-1}$). No entanto, em condições de oxigenação insuficiente, as AOB podem produzir óxidos de nitrogênio (NO e N_2O), diminuindo ainda mais o rendimento e crescimento bacteriano (CERVANTES-CARRILO; PÉREZ; GÓMEZ, 2000).

As bactérias nitrificantes, por serem autotróficas, se caracterizam por ter velocidades de crescimento (μ) muito baixas em comparação com as bactérias heterotróficas, ($0,77$ e $7,20 \text{ d}^{-1}$ respectivamente) (COX, 2009).

O processo de nitrificação é limitado pela concentração de OD e temperatura, além de ser inibido pela concentração de amônia e ácido nitroso.

Os verdadeiros substratos das bactérias nitrificantes são as formas não iônicas de amônia e nitrito (NH_3 e HNO_2 , respectivamente), devido ao menor requerimento energético associado ao transporte desses até o interior da célula. O pH e a temperatura determinam o equilíbrio químico entre as formas iônicas e não iônicas (CIUDAD, 2007).

Na cinética da nitrificação, se considera o efeito produzido pela limitação de OD e substrato (NH_3 e HNO_2), além de dois tipos de inibição: por substrato e por competição (RUIZ; JEISON; CHAMY, 2003). A inibição pelas formas não ionizadas de seus próprios substratos é dependente da temperatura e do pH, já que esses determinam o equilíbrio entre as formas ionizadas e não ionizadas dos substratos (ANTILEO; ROECKEL; WIESMANN, 2003).

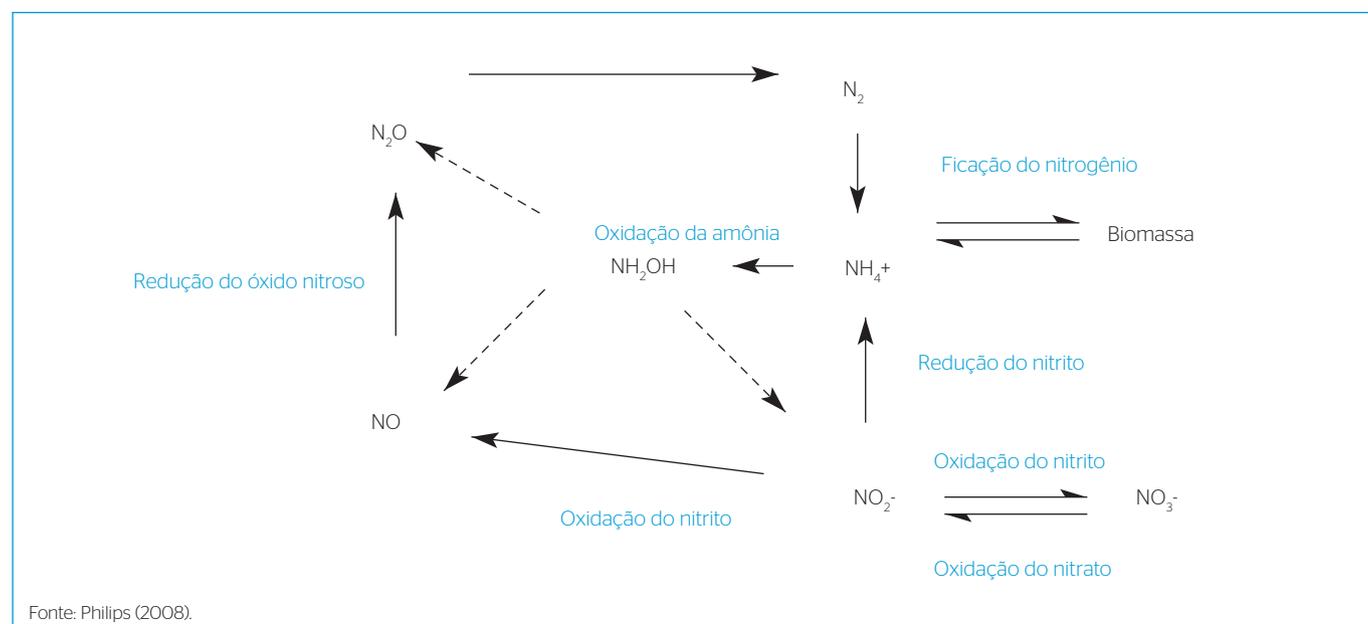


Figura 1 - Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo biológico do nitrogênio.

Se o pH é alcalino (>8,0), o equilíbrio se desloca até a formação de amônia, favorecendo a atividade das AOB. A atividade das NOB é fortemente dependente da concentração de amônia. Valores superiores a 1 mgN-NH₃.L⁻¹ provocam um decréscimo exponencial da atividade das NOB, enquanto que as AOB se inibem em concentrações superiores as 150 mgN-NH₃.L⁻¹ (ANTHONISEN *et al.*, 1976). No entanto, em pH menores de 6,0, tanto as AOB quanto as NOB decrescem sua atividade (BELTRAN, 2008).

Segundo Kim, Lee e Keller (2006), a velocidade de nitrificação diminui drasticamente quando a temperatura das águas se encontra abaixo de 10°C, enquanto que temperaturas entre 28 e 30°C estimulam o crescimento de AOB sobre as NOB.

De acordo com Hidaka *et al.* (2002), o oxigênio é um dos parâmetros mais relevantes na nitrificação, já que concentrações menores que 2 mgO₂.L⁻¹ podem limitar parcial ou totalmente a atividade das bactérias nitrificantes. Na Tabela 1 são apresentados alguns valores de parâmetros cinéticos reportados na literatura para as AOB, NOB e bactérias heterotróficas (BELTRAN, 2008).

Em síntese, se pode afirmar que o pH, a temperatura e a concentração de OD podem ter efeito sobre a ativação ou desativação do metabolismo das AOBs e NOBs. Isso põe em evidência a importância de ter um controle permanente no sistema de tratamento de águas e efluentes, principalmente de pH e OD como uma forma de otimizar o processo de nitrificação.

Desnitrificação

A remoção biológica do nitrato a óxido nítrico, óxido nitroso e gás nitrogênio é denominada desnitrificação (METCALF & EDDY, 2003). É um processo respiratório anóxico, realizado por bactérias heterotróficas. Os gêneros mais representativos incluem *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus* e *Thiosphaera* (CIUDAD, 2007).

No processo de desnitrificação, o oxidante nitrato é reduzido para nitrogênio molecular, havendo a transferência de cinco elétrons por átomo de nitrogênio. Nota-se que, dos oito elétrons liberados pelo nitrogênio amoniacal na sua oxidação para nitrato, somente cinco são recuperados quando o nitrato é reduzido para nitrogênio molecular. Desse modo, em termos de equivalentes oxidimétricos, o nitrato na

desnitrificação tem uma capacidade de oxidação igual a uma fração 5/8 de oxigênio necessário na nitrificação. Em outras palavras, uma fração de 5/8=0,625 do consumo de oxigênio na nitrificação (4,57 mgO.mgN⁻¹) pode ser recuperada como “oxigênio equivalente” no processo de desnitrificação. Isto é: 0,625x4,57=2,86 mgO.mgN⁻¹. Portanto, para a remoção de nitrogênio, há um consumo líquido de 4,57-2,86=1,71 mgO.mgN⁻¹ (BUENO, 2011; METCALF & EDDY, 2003; VAN HAANDEL & MARAIS, 1999; VAN HAANDEL & VAN DER LUBBE, 2007).

A capacidade de desnitrificar está relacionada com a quantidade de substrato biodegradável presente (relação carbono orgânico/nitrogênio) (LIU *et al.* 2010a). Geralmente, nos tratamentos biológicos de efluentes, a presença de substrato facilmente degradável é baixa. Com uma relação carbono/nitrogênio (C:N) maior do que 4, a taxa de desnitrificação se incrementa de um fator 1,5 a 1,7. Relações C:N menores do que 2,5 não possibilitam uma desnitrificação satisfatória, portanto, é necessária uma fonte externa de carbono (HELMER-MADHOK *et al.*, 2002).

De acordo com Cox (2009), a velocidade de crescimento das bactérias desnitrificantes depende da presença de matéria orgânica e da concentração de NO_x (nitrito e nitrato, aceptores finais de elétrons).

Também há que considerar que, com relação à desnitrificação, é difícil controlar a dosagem exata de matéria orgânica que deve ser fornecida ao sistema para uma eficiente desnitrificação sem que prejudique a primeira etapa de remoção, a nitrificação. Dentre os problemas que podem ocorrer se pode destacar:

1. o acúmulo de nitrito e nitrato quando a fonte de carbono é insuficiente (ZOPPAS, 2012);
2. resíduos orgânicos em excesso quando a fonte de carbono está em excesso.

Além disso, é necessário fazer remoção de biomassa heterotrófica, devido ao seu maior rendimento comparado às autotróficas nitrificantes (LI *et al.*, 2013).

A Equação 5 mostra a desnitrificação utilizando como fonte de carbono o acetato (MA *et al.*, 2008):



Tabela 1 - Parâmetros cinéticos reportados na literatura para bactérias oxidadoras de amônio, bactérias oxidadoras de nitrito e bactérias heterotróficas

Nitrosomonas (AOB)	Nitrobacter (NOB)	Bactérias heterotróficas
$\mu_{\max}=0,77 \text{ d}^{-1}$	$\mu_{\max}=1,08 \text{ d}^{-1}$	$\mu_{\max}=7,2 \text{ d}^{-1}$
$Y_B/\text{NH}_4\text{-N}=0,147 \text{ g odm.g}^{-1}\text{NH}_4\text{-N}$	$Y_B/\text{NO}_2\text{-N}=0,042 \text{ g odm.g}^{-1}\text{NO}_2\text{-N}$	$Y_B/S=0,43 \text{ g odm.g}^{-1}\text{DQO}$
$K_s=0,7 \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$	$K_s=1,3 \text{ mgNH}_4\text{-N.L}^{-1}$	$K_s=100 \text{ mgDQO.L}^{-1}$
$K'=0,3 \text{ mgO}_2\text{-L}^{-1}$	$K'=1,1 \text{ mgO}_2\text{-L}^{-1}$	$K'=0,08 \text{ mgO}_2\text{-L}^{-1}$
$K_i=13.500 \text{ mgNH}_4\text{-L}^{-1}$	$K_i=10.400 \text{ gNH}_4\text{-L}^{-1}$	-

DQO: demanda química de oxigênio; μ_{\max} : velocidade de crescimento bacteriano específico; Y_B : coeficiente de crescimento das bactérias; K_i : constante de inibição; K_s : constante de saturação pelo substrato ou constante de Monod; K' : constante de saturação por oxigênio. Fonte: Beltran (2008).

Como se pode ver na equação, a desnitrificação produz alcalinidade. Apesar das bactérias desnitrificantes possuírem a capacidade de utilizar nitrato como receptor de elétrons, o oxigênio é preferido se presente na água bruta. Considerando esses fatos, a concentração de OD deve ser mantida em um valor baixo, para realizar a redução de nitratos e nitritos.

Na prática, a alcalinidade natural das águas residuárias poderá ter um valor inferior àquele necessário para manter um pH estável no reator onde ocorre a nitrificação. Isso é mais comum quando o sistema é inteiramente aeróbio, ou seja, quando a nitrificação se desenvolve, sem que a desnitrificação ocorra. Nesse caso, torna-se necessário aumentar a alcalinidade da água residuária, o que geralmente é feito através de adição de cal (BUENO, 2011).

Nitrificação e Desnitrificação Simultânea

Uma alternativa de tratamento para otimizar o processo de eliminação de nitrogênio corresponde à nitrificação e desnitrificação simultânea (SND), onde a nitrificação e desnitrificação acontecem em um mesmo reator, sem separação, nas mesmas condições e ao mesmo tempo (ANTILEO *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2005; HE; XUE; WANG., 2009; METCALF & EDDY, 2003; WANG *et al.*, 2012; YANG & YANG, 2011).

Do ponto de vista físico, a SND ocorre dentro do biofilme ou flocos microbianos, devido ao gradiente de oxigênio através da biomassa. Bactérias nitrificantes se encontram ativas em áreas que possuem maior concentração de oxigênio, enquanto que em áreas onde a concentração de oxigênio é limitante, estão localizadas as bactérias desnitrificantes. A distribuição desigual de oxigênio dentro da biomassa permite a proliferação simultânea de bactérias nitrificantes e desnitrificantes. Também foi provada a capacidade de algumas bactérias, especificamente *Alcaligenes faecalis* e *Thiosphaera pantotropha* desenvolverem SND utilizando substratos orgânicos para transformar aerobicamente amônia em gás nitrogênio (CHIU *et al.*, 2007). Além disso, algumas bactérias nitrificantes podem realizar desnitrificação na presença de pequenas concentrações de oxigênio. Portanto, o nitrogênio amoniacal pode ser diretamente convertido em nitrogênio gasoso (N_2) sem acumulação de nitrito nem de nitrato (CIUDAD, 2007). A SND oferece vantagens sobre os tratamentos convencionais, como economias de espaço e infraestrutura. No entanto, as condições nas quais ocorre uma eficiente SND ainda não estão totalmente esclarecidas (CHIU *et al.*, 2007).

Quando a remoção de nitrogênio se dá em reatores que operam em modo *sequencing batch reactor* (SBR), é necessário levar em consideração que existem dois períodos de acordo com a presença ou ausência de matéria orgânica facilmente degradável:

1. período de saciedade: isso ocorre quando existe um excesso de matéria orgânica exógena. Esse substrato se difunde no biofilme,

sendo armazenado como uma reserva de substrato (lípidos de glicogênio e polihidroxibutirato – PHB) em condições adversas. O substrato de reserva dominante é o PHB. A penetração de oxigênio é baixa, porque ele é rapidamente consumido por bactérias autotróficas e heterotróficas. No período de saciedade, o oxigênio é utilizado na nitrificação, oxidação do acetato e no crescimento da biomassa aeróbia;

2. período de fome: quando não há matéria orgânica exógena. Portanto, o PHB armazenado pode ser usado como uma fonte de matéria orgânica para a desnitrificação, o que explicaria porque o fenômeno é típico dos sistemas de SND operados em modo de SBR (CIUDAD, 2007).

Para obter uma SND completa, a taxa de oxidação de amônio deve ser semelhante à taxa de desnitrificação. Como a nitrificação autotrófica é geralmente mais lenta em comparação com a desnitrificação, é necessário que haja um substrato orgânico lentamente degradável; esse substrato orgânico pode se encontrar intrinsecamente no efluente. A conversão de carbono orgânico facilmente biodegradável em um polímero de armazenamento bacteriano, tal como poli- β -hidroxibutirato, preserva o carbono orgânico solúvel como substrato lentamente degradável (COX, 2009). Apenas os sistemas com tempos de detenção elevados como os processos com aeração prolongada são capazes de acomodar simultaneamente a nitrificação e a desnitrificação.

Parâmetros operacionais na remoção de nitrogênio

Os próximos itens descrevem os principais parâmetros operacionais, relatados na literatura, que influenciam na remoção de nitrogênio de efluentes com destaque para as condições de obtenção da nitrificação e desnitrificação simultânea.

Concentração de oxigênio dissolvido

O controle da concentração de OD é crucial, uma vez que determina os processos dominantes no reator. A alta concentração de OD inibe a desnitrificação, ao passo que uma baixa concentração de OD causa uma limitação de oxidação da amônia (ZIELINSKA *et al.*, 2012). Baixas concentrações de OD afetam mais significativamente as velocidades de crescimento dos microrganismos responsáveis pela oxidação do nitrito do que dos que oxidam a amônia (BERNET *et al.*, 2001). Além disso, bactérias desnitrificantes contêm enzimas que são inativadas na presença de OD. Assim, quando se conhece as taxas de nitrificação e desnitrificação, é possível estabelecer uma expressão matemática que indica o valor de OD em que a nitrificação e desnitrificação têm a mesma velocidade (CIUDAD, 2007), e assim possibilitar a otimização da remoção por SND. Na Tabela 2 são apresentados valores de concentrações de OD utilizados em diferentes trabalhos e seus efeitos com relação à eficiência da nitrificação.

A Tabela 2 mostra diferentes comportamentos de eficiência de processo para semelhantes concentrações de OD, evidenciando o quanto esse parâmetro varia de sistema para sistema. Por exemplo, Garrido *et al.* (1997) relatam decréscimo na oxidação de amônio em concentrações menores que 1,0 mg.L⁻¹, enquanto que Bernat *et al.* (2011) alcançam uma alta oxidação de amônio em concentração de OD de 0,7 mg.L⁻¹.

A maioria dos estudos de SND trabalha em baixas concentrações de OD na fase aeróbica, de modo a promover a formação de nitrito, o qual é então desnitrificado em condições anóxicas (GEE & KIM, 2004; PYNAERT *et al.*, 2004; UDERT *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2004). De acordo com Pochana e Keller (1999), a concentração ótima para a remoção de nitrogênio eficaz via SND é igual 0,5 mg.L⁻¹. Outros trabalhos consideram a faixa ótima de OD para remoção de nitrogênio por SND de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹ (HOCAOGLU *et al.*, 2011b) e 1,0 a 1,5 mg.L⁻¹ (HOCAOGLU *et al.*, 2011a).

Gee e Kim (2004) demonstraram que curtos períodos alternados de fase aeróbica e anóxica (2–6 h), não afetam as taxas de oxidação de nitrito ou *total amoniacal nitrogen* (TAN), devido ao fato de maiores períodos anóxicos afetarem a atividade das NOB, já que elas têm um tempo mais longo na fase lag de crescimento em comparação com as AOB. Isso seria uma vantagem para promover a nitrificação parcial (CIUDAD, 2007).

Tabela 2 - Efeito da concentração de oxigênio dissolvido na remoção de nitrogênio encontrados na literatura.

Concentração de oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	Resultado	Referência
<0,5	Não ocorreu nitrificação	Pochana e Keller, 1999
0,5	Acúmulo de nitrito	Bernat <i>et al.</i> , 2001
0,3 a 0,8	SND	Bueno, 2011
<0,7	Redução da oxidação do N-NH ₄	Ruiz, Jeison e Chamy, 2003
0,7	96 a 98% da oxidação do N-NH ₄	Bernat <i>et al.</i> , 2011
<1,0	Redução da oxidação do N-NH ₄	Garrido <i>et al.</i> , 1997
1,0	Acúmulo de nitrito	Helmer e Knust, 1998
1,3	Acúmulo de nitrito	Yoo <i>et al.</i> , 1999
0,7 a 1,7	Acúmulo de nitrito	Ruiz, Jeison e Chamy, 2003
1,0 a 1,5	Nitrificação completa	Aslan, Miller e Dahab, 2009
1,0 a 1,5	SND	Hocaoglu <i>et al.</i> , 2011a
>1,7	Nitrificação não foi afetada	Ruiz, Jeison e Chamy, 2003
1,0 a 2,0	Acúmulo de nitrito	Garrido <i>et al.</i> , 1997
1,0 a 2,0	94% remoção NT; acúmulo de nitrito; SND	Antileo <i>et al.</i> , 2013
>2,5	Nitrificação não foi afetada	Garrido <i>et al.</i> , 1997
3,0 a 4,0	Condições favoráveis à nitrificação	Colliver e Stephenson, 2000

SND: nitrificação e desnitrificação simultânea; NT: nitrogênio total.

Também foi relatado que uma baixa concentração de OD não inibiu a oxidação de amônia e a eficiência alcançou 96–98%. Porém foi detectada uma quantidade de demanda química de oxigênio (DQO) relativamente alta no efluente tratado (BERNAT *et al.*, 2011).

Utilizando um reator de leito empacotado, com biofilme de poliuretano, em batelada, Daniel *et al.* (2009) estudaram a remoção de amônio por SND com aeração intermitente. Concentrações de OD foram mantidas dentro da gama de 2,0 a 2,7 mg.L⁻¹ e etanol foi usado como doador de elétrons para a fase de desnitrificação, na proporção carbono/nitrogênio de 3:1. Observou-se que sempre havia uma diminuição da concentração de nitrito consistente imediatamente após a interrupção do fornecimento de oxigênio e da adição do doador de elétrons. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do nitrogênio nas formas dissolvidas foram superiores a 99% durante os ensaios. Foi observada uma variação sincronizada entre concentrações de nitrito e de oxigênio dissolvido, sem acúmulo significativo de nitrato.

Ruiz, Jeison e Chamy (2003) provaram que é possível acumular pelo menos 65% do nitrogênio como nitrito com uma conversão de amônia da ordem de 98% (por 12 dias em concentração de OD de 0,7 mg.L⁻¹). Devido a isso, houve 17% de redução na quantidade de oxigênio necessária para a nitrificação. Em OD menor que 0,5 mg.L⁻¹ ocorreu o acúmulo de amônio, enquanto que em OD maior que 1,7 mg.L⁻¹ foi obtida a nitrificação total. Ciudad *et al.* (2005) estudaram os efeitos do OD no acúmulo de nitrito durante o tratamento de um efluente contendo 500 mgN-NH₄.L⁻¹. Os resultados mostraram que em OD de 1,4 mg.L⁻¹ ocorreu o acúmulo de nitrito. Esse acúmulo foi estável em mais de 170 dias de operação.

Os dados evidenciam, portanto, a importância do controle da quantidade de OD nos sistemas de remoção de nitrogênio, objetivando uma alta eficiência de remoção com um baixo gasto energético quando a etapa de nitratação (conversão de nitrito a nitrato) é inibida. É importante destacar que os estudos que relataram uma alta concentração de OD na nitrificação não primaram por uma remoção de nitrogênio por SND e sim a remoção convencional com nitrificação completa.

Relação carbono:nitrogênio

Um fator importante na remoção biológica de nitrogênio é a relação carbono:nitrogênio, também conhecida por DQO:N (demanda química de oxigênio:nitrogênio). A relação DQO:N tem influência sobre a população de microrganismos, uma vez que um aumento nesse parâmetro resulta numa diminuição na eficiência da nitrificação e melhoria da eficiência da desnitrificação (ZIELINSKA *et al.*, 2012).

Num sistema SND, menos carbono é exigido, quando comparado com os processos convencionais. Como a nitrificação autotrófica é

geralmente mais lenta do que o metabolismo heterotrófico, SND requer um substrato orgânico degradável para fornecer energia para reduzir os processos de nitrificação e desnitrificação heterotróficas

A redução no consumo de oxigênio e de carbono inorgânico pode ser observada pela supressão da segunda etapa da nitrificação, visto que as bactérias oxidantes de nitrito são predominantemente autótrofas aeróbias. Da mesma forma que o aumento nas velocidades de desnitrificação, o crescimento reduzido da biomassa se deve à eliminação de etapas, as mesmas em que o carbono orgânico ou inorgânico é consumido e serve de substrato para a geração de microrganismos (COX, 2009). Dessa forma, a remoção de uma mesma quantidade de nitrogênio pode ocorrer com menor consumo de substrato e, como consequência, com menor formação de biomassa (NOCKO, 2008).

Na Tabela 3 é possível observar a influência da razão C:N nos processos de nitrificação e desnitrificação.

Meng *et al.* (2008) estudaram como a relação C:N controla o processo de SND, utilizando um reator de membranas do tipo *airlift* com circulação interna. Eles propuseram que o sistema pode alcançar a remoção aproximadamente completa de material orgânica e de $N-NH_4^+$, sem o acúmulo de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$, quando a relação é controlada em 10,04 e 15,11 respectivamente. Por outro lado, um aumento na taxa de DQO:N também pode prejudicar a etapa de nitrificação, diminuindo a eficiência de remoção de nitrogênio, como observado no trabalho de Zou *et al.* (2012). Estudando proporções C:N mais baixas do que o trabalho citado, Matsumoto, Terrada e Tsuneda (2007) relatam que a eficiente remoção simultânea de C e N, mais de 80% e 70%, respectivamente, foram obtidas com a relação C:N de 3,0 a 5,25. A eficiência máxima de remoção de nitrogênio foi 78,9% quando a razão C:N foi 3,75. Em outro trabalho, a efetividade da remoção de DQO caiu de 95% para 86,6% com o aumento da concentração de DQO no efluente de 42 para 115 mgDQO.L⁻¹, respectivamente (BERNAT *et al.*, 2011). Isso também implica em desfavorabilidade da nitrificação.

Estudos de SND em reatores de discos rotativos (RDR) têm mostrado que nas relações DQO:N maiores do que 1,5, a biomassa heterotrófica domina as camadas exteriores do biofilme, enquanto que a biomassa autotrófica domina as camadas interiores (CIUDAD, 2007).

Baseando-se nessas informações, constata-se que há uma ampla faixa de relações C:N que foram efetivas para remover nitrogênio das águas residuárias. O que se sabe é que o aumento da quantidade de matéria orgânica na alimentação aumenta o crescimento das bactérias heterotróficas na superfície do biofilme, competindo por espaço com as bactérias autotróficas, proporcionando decréscimo na eficiência da oxidação de amônio. Uma vez que a eficiência do processo de SND exige que as taxas de nitrificação e desnitrificação sejam semelhantes,

o aumento de bactérias heterotróficas no sistema, em geral, prejudicará a remoção de nitrogênio por esse meio.

Potencial hidrogeniônico

Considerando-se os valores de pH da faixa ideal para nitrificação, provavelmente a amônia livre é a principal forma de nitrogênio utilizada para a oxidação porque, em comparação com a forma ionizada, requer menos energia para seu transporte dentro da célula. A forma não ionizada do íon amônio, a amônia (NH_3), possui efeito inibitório sobre o processo de nitrificação, sendo os microrganismos oxidantes de nitrito os mais sensíveis. Entretanto, a adaptação dos microrganismos às concentrações de amônia dificulta a manutenção da inibição por longo período de operação. Como o equilíbrio entre as concentrações do íon amônio e da amônia livre está diretamente ligado à temperatura e ao pH, pode-se ter a mesma concentração de amônia livre para diferentes valores de temperatura e pH (NOCKO, 2008). A mesma autora relata que o efeito do pH como inibidor pode ser preponderante quando comparado ao efeito da temperatura (na equação representada em graus Celsius) e esse sobre o efeito da concentração de N-amoniaco, como pode ser observado na Equação 6.

$$Amonia Livre \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{17}{14} * \frac{N - amoniaco \left(\frac{mg}{L} \right) * 10^{pH}}{\frac{6.344}{273+T} + 10^{pH}} \quad (6)$$

Tabela 3 – Relações C:N reportadas na literatura para remoção de nitrogênio.

C:N	Nitrificação	Desnitrificação	Autor
2	97% de oxidação de NH_4		Do Canto <i>et al.</i> , 2008
<2,5		Não há desnitrificação satisfatória	Helmer-Madhok <i>et al.</i> , 2002
3	SND máximo	SND máximo	Daniel <i>et al.</i> , 2009
3,6	>95% de acúmulo de compostos NO_x		Guo <i>et al.</i> , 2009
>4		Incremento na taxa de desnitrificação	Helmer-Madhok <i>et al.</i> , 2002
5	79% de acúmulo de compostos NO_x		Yang e Yang, 2011
3,75		78,9% de remoção de NT	Matsumoto, Terrada e Tsuneda, 2007
3,0 a 5,25		70% de remoção de NT	Matsumoto, Terrada e Tsuneda, 2007
4; 5,7; 8; 10	79,1% a 86,4%	43,9% a 51%	Zou <i>et al.</i> 2012
10,04 e 15,11	Remoção completa	Sem acúmulo de $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$	Meng <i>et al.</i> 2008

SND: nitrificação e desnitrificação simultânea; NT: nitrogênio total.

A Tabela 4 mostra os valores de pH relatados na literatura para a remoção biológica de nitrogênio. A faixa ótima de pH para desnitrificação está entre 6,5 e 8,0 (SURAMPALLI *et al.*, 1997). Villaverde, García-Encina e Fdz-Polanco (1997) observaram máxima atividade das bactérias oxidantes de N-amoniaco em pH 8, indicando a possibilidade de coexistência das espécies. Também foi observado o crescimento favorável das bactérias nitrificantes em pH variando de 7,5 a 8,0 (COLLIVER & STEPHENSON, 2000), porém, em pH menor do que 5,0 essas bactérias não são capazes de realizar a nitrificação. Outros trabalhos afirmam que o valor de pH ótimo para nitrificação oscila entre 7 e 9 (FORD; CHURCHWELL; KACHTICK, 1980; HENZE *et al.*, 1997). Yoo *et al.* (1999) relatam um valor ótimo entre 7,5 e 8,6 para as bactérias nitrificantes e uma faixa de 7,0 a 8,0 para uma efetiva desnitrificação. Entretanto, deve-se ter cuidado ao trabalhar com reatores que utilizam biofilme, pois o valor do pH na fase líquida pode ser diferente do pH dentro do biofilme (NOCKO, 2008).

Em pH alcalino (>7,0), o equilíbrio químico é deslocado no sentido da formação de amônia (NH₃) e até a formação de nitrito. Essa situação favorece as AOB sobre as NOB. A atividade das NOB é fortemente dependente da concentração de amônia; para valores maiores de 1 mgN-NH₃·(mg de biomassa)⁻¹, a atividade diminui exponencialmente. A um pH inferior a 6,0 tanto as AOB quanto as NOB diminuem sua atividade (CIUDAD, 2007).

A nitrificação libera prótons, levando a uma diminuição do pH (ANTILEO *et al.* 2013). Em um reator é possível neutralizar essa diminuição pela adição de uma solução de carbonato. Por conseguinte, o consumo de uma solução de carbonato é exclusivamente proporcional à oxidação de amoníaco, e após a conclusão do

processo de nitrificação não é exigido pelo sistema mais carbonato para controle do pH. Segundo Bueno (2011), sem adição de alcalinidade o comportamento do sistema será instável: haverá períodos de nitrificação eficiente e, conseqüentemente, redução da alcalinidade, e do pH até que ele atinja um valor que não permite o desenvolvimento da nitrificação. Quando a nitrificação é inibida, automaticamente a alcalinidade e o pH aumentarão pela introdução do afluente até que se criem novamente condições favoráveis para a nitrificação. Inicia-se, então, um novo ciclo. Se a desnitrificação é incluída no sistema de tratamento, então a diminuição da alcalinidade será menor e muitas vezes não haverá necessidade de adição de solução de carbonato.

Temperatura

Como um importante fator ambiental do processo de tratamento biológico de águas residuais, a temperatura não influencia apenas as atividades metabólicas da população microbiana, mas também tem um profundo efeito em tais fatores como as taxas de transferência de gás e as características de sedimentação dos sólidos biológicos (METCALF & EDDY, 2003). As taxas de reação biológica aumentam com o aumento da temperatura até que uma temperatura ideal é alcançada; acima da temperatura ideal, desnaturam-se proteínas enzimáticas e as taxas diminuem (GUO *et al.* 2013). A Tabela 5 exhibe as temperaturas reportadas na literatura para a remoção biológica de nitrogênio.

A faixa de temperatura para cultura de *Nitrosomonas* está entre 30 e 36°C, com crescimento ótimo em 35°C. Para a cultura de *Nitrobacter* a temperatura varia de 8 a 28°C, com crescimento ótimo em 28°C (NOCKO, 2008).

A temperatura afeta o crescimento microbiano e a taxa de eliminação do NO₃⁻. Cox (2009) constatou que em temperaturas inferiores a 15°C ocorre diminuição da atividade de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Além disso, quando a temperatura decrescia a 10°C a eficiência da nitrificação decrescia a níveis menores do que 65%.

Tabela 4 - Valores de pH reportados na literatura para a remoção biológica de nitrogênio.

pH	Desnitrificação	Nitrificação	Autor
<5	NR	Não ocorre	Colliver e Stephenson, 2000
<6	NR	Diminui a atividade de AOB e NOB	Ciudad, 2007
6,5-8,0	Adequado	NR	Surampalli <i>et al.</i> , 1997
7,0-7,5	Adequado	Efetiva	Jia <i>et al.</i> , 2013
7,0-8,0	Efetiva	NR	Yoo <i>et al.</i> , 1999
7,5-8,0	NR	Crescimento favorável das bactérias nitrificantes	Colliver e Stephenson, 2000
7,0-9,0	NR	Adequado	Henze <i>et al.</i> , 1997
8,0	NR	Máxima ativação das AOB	Villaverde, García-Encina e Fdz-Polanco, 1997

NR: não reportado; AOB: bactérias oxidadoras de amônio; NOB: bactérias oxidadoras de nitrito.

Tabela 5 - Temperaturas reportadas na literatura para a remoção biológica de nitrogênio.

Temperatura (°C)	Atividade biológica	Autor
20-25	Nitrificação	Kim e Yoo, 2008
15-32	Nitrificação	Cervantes-Carrillo, Pérez e Gómez, 2000
30-36	Aumento da atividade de <i>Nitrosomonas</i>	Nocko, 2008
8-28	Aumento da atividade de <i>Nitrobacter</i>	Nocko, 2008
28-30	Favorece AOB sobre NOB	Kim, Lee e Keller, 2006
<10	Velocidade de nitrificação cai drasticamente	Kim, Lee e Keller, 2006

AOB: bactérias oxidadoras de amônio; NOB: bactérias oxidadoras de nitrito.

A faixa de temperatura entre 20 e 25°C foi considerada ótima para o processo de nitrificação (oxidação do amônio a nitrito) (KIM & YOO, 2008). Por sua vez, CERVANTES-CARRILO; PÉREZ; GÓMEZ (2000) estabelecem uma faixa de 15 a 32°C como recomendável para o processo de nitrificação.

Baixas temperaturas não só influenciam as atividades metabólicas de nitrificantes e desnitrificantes como também afetam a comunidade bacteriana e a riqueza de espécies.

Um estudo constatou que em diferentes tempos de reação e em baixa temperatura, a prorrogação do tempo de reação foi insubstancial para a melhoria do desempenho, só aumentou o custo operacional de aeração. Além disso, menor tempo de reação poderia fornecer substratos orgânicos mais degradáveis reduzindo o poder de desnitrificação em um sistema SND (LIU *et al.* 2010b). Assim, para otimizar a eficiência do SND e reduzir o custo operacional, um tempo de reação adequado deve ser determinado de acordo com as diferentes condições de temperatura.

Forma de aeração

A escolha da forma de aeração é muito importante no processo de remoção de nitrogênio por SND. As estratégias descritas são a aeração contínua e a intermitente.

Embora menores períodos de aeração possam suprimir o crescimento dos organismos que oxidam o nitrito e, como consequência, favorecer o seu acúmulo e viabilizar a desnitrificação curta, a aeração intermitente permite evitar que a concentração de nitrito atinja valores inibidores para a desnitrificação (NOCKO, 2008).

A utilização de aeração intermitente com ciclos curtos de aeração pode permitir que a nitrificação e a desnitrificação ocorram ao mesmo tempo, principalmente no início do período de aeração, quando a baixa

concentração de OD ainda não inibe a desnitrificação (BELTRAN, 2008; CIUDAD, 2007; COX, 2009; YOO *et al.*, 1999).

A Tabela 6 mostra as estratégias de aeração encontradas na literatura, onde o tipo de aeração descrito é o que ocorre na fase aeróbica em cada processo. São citados os trabalhos que utilizam a aeração intermitente na fase aeróbica, e depois a aeração é cortada, passando para a fase anóxica. Os autores que utilizam a estratégia de aeração contínua reportam fornecimento de aeração constante seguido de uma fase em que é cessada (fase anóxica).

O uso da aeração intermitente permite que a nitrificação e a desnitrificação ocorram no mesmo reator, o que incorre na maior facilidade de controle do pH. Apesar de possibilitar um melhor controle de pH durante o processo de SND, implica em um custo maior de processo, uma vez que exige a automatização para controle desse parâmetro. A aeração contínua possibilita maior simplicidade no tratamento do efluente, mas possui o inconveniente de que pode ocorrer acúmulo de nitrito e nitrato no reator quando o sistema é operado em longos períodos. Isso acontece principalmente devido à adaptação bacteriana às condições de operação no reator.

Imobilização celular

As bactérias nitrificantes são exemplos de organismos de crescimento lento e baixo rendimento celular e, por isso, necessitam de altos tempos de retenção celular (NOCKO, 2008). Segundo Colliver e Stephenson (2000), em condições favoráveis, os tempos de geração das *Nitrosomonas* e das *Nitrobacter* são de 8 e 10 horas, respectivamente.

Quando os processos de nitrificação e desnitrificação ocorrem em um mesmo reator, os organismos heterótrofos podem se tornar predominantes, devido à sua maior velocidade de crescimento, e manter os organismos nitrificantes no interior do biofilme, onde o oxigênio é

Tabela 6 - Estratégias de aeração encontradas na literatura.

Remoção de nitrogênio total	Concentração de oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	Tipo de aeração na fase aeróbica	Autor
100% por SND	2,0-2,7	Intermitente	Daniel <i>et al.</i> , 2009
93% N e 92% D	0,2	Contínua	Liu <i>et al.</i> , 2010a
89%	3-5	Contínua	Khan <i>et al.</i> , 2011
88,4%	3,0	Contínua	Yang <i>et al.</i> , 2010
87,8%	NR	Intermitente	Yang e Yang, 2011
80%	0,15-2,0	Intermitente	Paetkau e Cicek, 2011
80%	2,0	Intermitente	Do Canto <i>et al.</i> , 2008
74%	3-5	Contínua	Khan <i>et al.</i> , 2011
73%	0,15-0,20	Contínua	Hocaoglu <i>et al.</i> , 2011a
72,8%	1,0	Contínua	Meng <i>et al.</i> , 2008
70%	0,30-0,35	Contínua	Hocaoglu <i>et al.</i> , 2011a
68,9%	1,0	Contínua	Yang <i>et al.</i> , 2010
65,3%	6,0	Contínua	Yang <i>et al.</i> , 2010
49%	0,1-0,2	Contínua	Hocaoglu <i>et al.</i> , 2011b
36%	0,50-0,55	Contínua	Hocaoglu <i>et al.</i> , 2011a
31%	>4	Contínua	Paetkau e Cicek, 2011

SND: nitrificação e desnitrificação simultânea; N: nitrificação; D: desnitrificação; NR: valores não relatados.

limitado. Quando há carga orgânica elevada no efluente, o crescimento das bactérias heterotróficas é muito superior ao crescimento das bactérias nitrificantes na parte aeróbia do biofilme e, portanto, a densidade de bactérias nitrificantes se torna muito baixa e não ocorre nitrificação considerável (NOCKO, 2008).

Segundo Nocko (2008), pode-se destacar três formas de imobilização da biomassa:

1. a aderência, que consiste na fixação das células à superfície do material suporte, inclusive adsorção;
2. o encapsulamento, que consiste no aprisionamento dos microrganismos nos poros de materiais porosos ou fibrosos; e
3. a autoimobilização, que ocorre com as células que se agrupam na forma de flocos ou grânulos.

A imobilização possibilita conseguir maior concentração de biomassa ativa, além de maior tempo de retenção celular. Além disso, pode proporcionar maior resistência a cargas de choque, a tóxicos e à variação de temperatura. A Tabela 7 exhibe as diferenças entre as formas principais de imobilização celular e as principais características de cada grupo.

É possível obter altas eficiências de funcionamento do sistema tanto com biomassa imobilizada quanto biomassa suspensa, entretanto, há a necessidade de estudar o sistema e determinar que situação é mais conveniente, com os recursos disponíveis, para cada caso. Um exemplo é o trabalho de Khan *et al.* (2011). Eles obtiveram 89% de remoção de nitrogênio total (NT) em um reator *attached growth membrane* (AG-MBR), enquanto que em um *suspended growth membran bioreactor* (SG-MBR) foi possível obter remoção de 74% de remoção de NT. A melhor remoção de nitrogênio no AG-MBR foi atribuída ao menor tamanho dos flocos correspondendo a uma alta atividade microbiana e um consórcio microbiano diversificado fixado dentro da complexa estrutura da esponja.

De maneira geral, todos os métodos de imobilização induzem alterações no crescimento, na fisiologia e na atividade metabólica de bactérias. Em um sistema imobilizado, o aumento da biomassa pode resultar em maior eficiência do sistema, e dessa forma possibilitar o tratamento em reatores menores.

Idade de lodo

A idade de lodo (R_s) representa o tempo médio que uma partícula de lodo permanece no sistema, e pode ser determinada pela razão: quantidade de lodo (seco) contida no tanque de aeração pela quantidade diária de lodo (seco) retirada do sistema como lodo em excesso (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Estudos sugerem que a idade do lodo exerce um impacto significativo sobre a eficiência do processo de nitrificação e desnitrificação simultânea. O efeito é desencadeado principalmente por diferentes

níveis de concentrações de biomassa sofridos nos reatores como uma função da idade do lodo escolhida afetando diretamente a cinética de utilização do substrato (HOCAOGLU *et al.*, 2011b).

Em plantas de tratamento de efluentes, quando localizadas em regiões de clima quente com temperaturas acima de 25°C, a nitrificação, mesmo que não tenha sido prevista em projeto, quase sempre acontece, principalmente quando a idade de lodo é maior do que 10 dias. Por esse motivo, a desnitrificação deve estar inserida no projeto original de dimensionamento para que problemas operacionais graves não ocorram, como por exemplo, a flotação do lodo no decantador secundário devido à liberação de nitrogênio gasoso (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

No trabalho de Hocaoglu *et al.* (2001b), avaliando as idades de lodo de 20 e 60 dias em um reator MBR, foi observado que a taxa de crescimento máximo de autotróficos, para idade de 20 dias, era mais elevada do que a correspondente taxa em idade de 60 dias. Uma tendência

Tabela 7 - Diferenças entre a imobilização por aderência e por encapsulamento.

Principais características	Aderência	Encapsulamento
Tipo de material suporte	Simple e de baixo custo	Complexo e de alto custo, alguns materiais poliméricos são tóxicos
Adaptação a mudanças do efluente	A população microbiana se adapta às mudanças	A população microbiana não se adapta às mudanças
Resistência difusional	Baixa restrição	Alguns materiais poliméricos apresentam alta resistência
Eficácia no tratamento de diferentes contaminantes	Alta diversidade microbiana, pode tratar diferentes contaminantes	Baixa diversidade microbiana, não pode tratar diferentes contaminantes
Controle de microrganismos	Limitado	Pode-se controlar as espécies desejadas
Degradação sequencial	Não é possível	É possível
Oxiredução em ambiente aeróbio	Não é possível	É possível
Estabilidade plasmática dos microrganismos	Baixa	Alta
Produção de bioaerosol pelo biogás	Alta	Baixa
Produção de lodo	Maior	Menor
Resistência a altas concentrações de tóxicos	Baixa	Alta
Armazenagem do material suporte com microrganismos	Muito complexa	Simple
Transporte de microrganismos	Geralmente complexo	Simple

Fonte: Nocko, 2008.

similar foi também observada para a atividade de desnitrificação e para a cinética de crescimento de heterotróficos. Essa mudança pode ser traduzida como uma maior limitação de transferência de massa para o OD — como para outros componentes solúveis — induzida pelo aumento da idade de lodo. Essa alteração pode também ser correlacionada com uma tendência de aumento semelhante na concentração de sólidos em suspensão e da viscosidade aparente correspondente, a qual é observada a ocorrer quando a idade de lodo é aumentada de 20 a 60 dias. A mesma correlação não se aplica ao tamanho dos flocos; na verdade, essa é apenas uma propriedade física e uma mudança na idade de lodo é susceptível de afetar a composição da comunidade microbiana no reator.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram apresentados os principais parâmetros que influenciam na remoção biológica de nitrogênio em águas, destacando o processo de remoção por SND. É muito importante ter em conta como esses

aspectos influenciam positiva ou negativamente na remoção dos compostos nitrogenados das águas, e assim, é possível decidir que forma de tratamento é mais adequada para cada caso. O que o mundo está buscando é um sistema ideal, que alcance maior eficiência de reação com o menor gasto energético, entretanto, há que se considerar cada caso como único, condições climáticas (temperatura), quantidade de água a ser tratada, tecnologia disponível, condições econômicas, e dessa forma determinar o sistema mais conveniente de tratamento em cada situação. Isso pode ser constatado pela literatura citada ao longo deste manuscrito, que mostra trabalhos que, com mesmos parâmetros, obtiveram resultados diferentes por trabalhar com outro tipo de reator, ou com biomassa imobilizada em vez de biomassa suspensa, por exemplo. O controle dos processos deve ser muito rigoroso, o que ajuda a encarecer o processo. O que ainda continua sendo um problema, que deve continuar sendo estudado, é a adaptação dos grupos de bactérias não desejadas às condições que inicialmente podem ser limitantes, mas que em longo prazo resulta em queda na eficiência do processo global.

REFERÊNCIAS

- ALMASRI, M.N. (2007) Nitrate contamination of groundwater: a conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review*, v. 27, n. 3, p. 220-242.
- ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 48, n. 5, p. 835-852.
- ANTILEO, C.; MEDINA, H.; BORNHARDT, C.; MUÑOZ, C.; JARAMILLO, F.; PROAL, J. (2013) Actuators monitoring system for real-time control of nitrification-denitrification via nitrite on long term operation. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 467-478.
- ANTILEO, C.; ROECKEL, M.; LINDEMANN, J.; WIESMANN, U. (2007) Operating parameters for high nitrite accumulation during nitrification in a rotating biological nitrifying contactor. *Water Environment Research*, v. 79, n. 9, p. 1006-1014.
- ANTILEO, C.; ROECKEL, M.; WIESMANN, U. (2003) High nitrite buildup during nitrification in a rotating disk reactor. *Water Environment Research*, v. 75, n. 2, p. 151-162.
- ANTILEO, C.; WERNER, A.; CIUDAD, G.; MUÑOZ, C.; BORNHARDT, C.; JEISON, D.; URRUTIA, D.J.H. (2006) Novel operational strategy for partial nitrification to nitrite in a sequencing batch rotating disk reactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 32, n. 2, p. 69-78.
- ASLAN, S.; MILLER, L.; DAHAB, M. (2009) Ammonium oxidation via nitrite accumulation under limited oxygen concentration in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 100 n. 2, p. 659-664.
- BELTRAN, C.A.E. (2008) *Aplicación de un sistema de control supervisor de pH y OD en la operación continua de un reactor nitrificante de disco rotatorio*. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile.
- BERNAT, K.; KULIKOWSKA, D.; ZIELIŃSKA, M.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I. (2011) Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 7, p. 4913-4916.
- BERNET, N.; DANGCONG, P.; DELGENÈS, J.P.; MOLETTA, R. (2001) Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v. 127, n. 3, p. 266-271.
- BROCK, T.D. & MADIGAN, M.T. (1991). *Biology of microorganisms*. 6 ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- BUENO, R.F. (2011) *Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto*. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CERVANTES-CARRILLO, F.; PÉREZ, J.; GÓMEZ, J. (2000) Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, v. 42, p. 73-82.
- CHANG, C.Y.; TANONG, K.; XU, J.; SHON, H. (2011) Microbial community analysis of an aerobic nitrifying-denitrifying MBR treating ABS resin wastewater. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 9, p. 5337-5344.

- CHAZAL, P.M & LENS, P.N.L. (2000) Interactions of the sulfur and nitrogen cycles: microbiology and process technology. In: LENS, P.N.L & POL, H. (Editors). *Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering*. London: Iwa Publishing.
- CHIU, Y.C.; LEE, L.L.; CHANG, C.N.; CHAO, A.C. (2007) Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, n. 1, p. 1-7.
- CIUDAD, G.; RUBILAR, O.; MUÑOZ, P.; RUIZ, G.; CHAMY, R.; VERGARA, C.; JEISON, D. (2005) Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 5, p. 1715-1719.
- CIUDAD, G.A.B. (2007) *Nitrificación-desnitrificación via nitrito en reactores de discos rotatorios bajo dos modalidades de operación: continua y secuenciada*. Departamento de Engenharia Química. Instituto de Agroindústria, Universidad de La Frontera, Temuco.
- COLLIVER, B.B. & STEPHENSON, T. (2000) Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. *Biotechnology Advances*, v. 18, n. 3, p. 219-232.
- COX, M.J.F. (2009) *Desarrollo de una estrategia de operación para promover el proceso nitrificación: desnitrificación simultánea en un reactor secuencial de biopelícula*. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Temuco.
- DANIEL, L.M.C.; POZZI, E.; FORESTI, E.; CHINALIA, F.A. (2009) Removal of ammonium via simultaneous nitrification-denitrification nitrite-shortcut in a single packed-bed batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1100-1107.
- DO CANTO, C.S.A.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. (2008) Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 3, p. 644-654.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1975) *Process design manual for nitrogen control*. Washington: EPA.
- FIGUEIRÉDO, M.C.B.; TEIXEIRA, A.S.; ARAÚJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; PAULINO, W.D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J.C. (2007) Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 4, p. 399-409.
- FORD, D.L.; CHURCHWELL, R.L.; KACHTICK, J.W. (1980) Comprehensive analysis of nitrification of chemical-processing wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 52, n. 11, p. 2726-2746.
- GARRIDO, J.M.; VAN BENTHUM, W.A.; VAN LOOSDRECHT, M.C.; HEIJNEN, J.J. (1997) Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 53, n. 2, p. 168-178.
- GEE, C.S. & KIM, J.S. (2004) Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, v. 49, n. 5-6, p. 47-55.
- GUO, H.; ZHOU, J.; SU, J.; ZHANG, Z. (2005) Integration of nitrification and denitrification in airlift bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, v. 23, n. 1, p. 57-62.
- GUO, J.; PENG, Y.; WANG, S.; ZHENG, Y.; HUANG, H.; WANG, Z. (2009) Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 11, p. 2796-2802.
- GUO, J.; ZHANG, L.; CHEN, W.; MA, F.; LIU, H.; TIAN, Y. (2013) The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 59-67.
- HE, S.B.; XUE, G.; WANG, B.Z. (2009). Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 704-710.
- HELMER-MADHOK, C.; SCHMID, M.; FILIPOV, E.; GAUL, T.; HIPPEN, A.; ROSENWINKEL, K.H.; SEYFRIED, C.F.; WAGNER, M.; KUNST, S. (2002) Deammonification in biofilm systems: population structure and function. *Water Science and Technology*, v. 46, n. 1-2, p. 223-231.
- HELMER, C. & KNUST, S. (1998) Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 4-5, p. 183-187.
- HENZE, M.; HARREMOES, M.; COUR JANSEN, P.; ARVIN, E. (1997). *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. Alemanha: Springer.
- HIDAKA, T.; YAMADA, H.; KAWAMURA, M.; TSUNO, H. (2002) Effect of dissolved oxygen conditions on nitrogen removal in continuously fed intermittent-aeration process with two tanks. *Water Science and Technology*, v. 45, n. 12, p. 181-188.
- HOCAOGLU, S.M.; INSEL, G.; COKGOR, E.U.; ORHON, D. (2011a) Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 6, p. 4333-4340.
- HOCAOGLU, S.M.; INSEL, G.; COKGOR, E.U.; ORHON, D. (2011b) Effect of sludge age on simultaneous nitrification and denitrification in membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 12, p. 6665-6672.
- HULTH, S.; ALLER, R.C.; CANFIELD, D.E.; DALSGAARD, T.; ENGSTRÖM, P.; GILBERT, F.; SUNDBÄCK, K.; THAMDRUP, B. (2005) Nitrogen removal in marine environments: recent findings and future research challenges. *Marine Chemistry*, v. 94, n. 1-4, p. 125-145.
- JIA, W.; LIANG, S.; ZHANG, J.; NGO, H.H.; GUO, W.; YAN, Y.; ZOU, Y. (2013) Nitrous oxide emission in low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process: sources and mechanisms. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 444-451.
- KHAN, S.J.; ILYAS, S.; JAVID, S.; VISVANATHAN, C.; JEGATHEESAN, V. (2011) Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 9, p. 5331-5336.

- KIM, D.J.; LEE, D.I.; KELLER, J. (2006) Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 3, p. 459-468.
- KIM, M.H. & YOO, C.K. (2008) A Systematic process optimization method for advanced environmental process. In: *2008 International Conference on Control, Automation and Systems*, v. 1-4, p. 2254-2259.
- LI, P.; XING, W.; ZUO, J.; TANG, L.; WANG, Y.; LIN, J. (2013) Hydrogenotrophic denitrification for tertiary nitrogen removal from municipal wastewater using membrane diffusion packed-bed bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 144, p. 452-459.
- LIU, J.; ZUO, J.E.; YANG, Y.; ZHU, S.; KUANG, S.; WANG, K. (2010a). An autotrophic nitrogen removal process: short-cut nitrification combined with ANAMMOX for treating diluted effluent from an UASB reactor fed by landfill leachate. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 22, n. 5, p. 777-783.
- LIU, Y.; SHI, H.; XIA, L.; SHI, H.; SHEN, T.; WANG, Z.; WANG, G.; WANG, Y. (2010b). Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 3, p. 901-906.
- MA, J.; PENG, Y.; WANG, L.; WANG, S. (2008) Effect of temperature on denitrification and profiles of pH during the process. *China Environmental Science*, v. 28, n. 11.
- MARCHESINI, F.A.; PICARD, N.; MIRÓ, E.E. (2012) Study of the interactions of Pd,In with SiO₂ and Al₂O₃ mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water. *Catalysis Communications*, v. 21, p. 9-13.
- MATSUMOTO, S.; TERADA, A.; TSUNEDA, S. (2007). Modeling of membrane-aerated biofilm: effects of C/N ratio, biofilm thickness and surface loading of oxygen on feasibility of simultaneous nitrification and denitrification. *Biochemical Engineering Journal*, v. 37, n. 1, p. 98-107.
- MENG, Q.; YANG, F.; LIU, L.; MENG, F. (2008) Effects of COD/N ratio and DO concentration on simultaneous nitrification and denitrification in an airlift internal circulation membrane bioreactor. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 20, n. 8, p. 933-939.
- METCALF & EDDY. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill.
- MUÑOZ, C.; ROJAS, D.; CANDIA, O.; AZOCAR, L.; BORNHARDT, C.; ANTILEO, C. (2009) Supervisory control system to enhance partial nitrification in an activated sludge reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 3, p. 453-460.
- NOCKO, L.M. (2008) *Remoção de carbono e nitrogênio em reator de leito móvel submetido à aeração intermitente*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
- PAETKAU, M. & CICEK, N. (2011) Comparison of nitrogen removal and sludge characteristics between a conventional and a simultaneous nitrification-denitrification membrane bioreactor. *Desalination*, v. 283, p. 165-168.
- PHILIPS, A.M.L. (2008) *Utilização de reator de biodiscos para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis.
- POCHANA, K. & KELLER, J. (1999) Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 61-68.
- PYNAERT, K.; SMETS, B.F.; BEHEYDT, D.; VERSTRAETE, W. (2004) Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 4, p. 1228-1235.
- RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. (2003) Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, v. 37, n. 6, p. 1371-1377.
- SOUTO, G.D.B. (2009) *Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")*. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SURAMPALLI, R.Y.; TYAGI, R.D.; SCHEIBLE, O.K.; HEIDMAN, J.A. (1997) Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, n. 2, p. 151-157.
- UDERT, K.M.; FUX, C.; MÜNSTER, M.; LARSEN, T.A.; SIEGRIST, H.; GUJER, W. (2003) Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine. *Water Science and Technology*, v. 48, n. 1, p. 119-130.
- VAN HAANDEL, A. & MARAIS, G.O. (1999). *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações*. Campina Grande: Epgraf.
- VAN HAANDEL, A.C. & VAN DER LUBBE, J. (2007) *Handbook of biological wastewater treatment: design and optimization of activate sludge systems*. London: IWA Publishing.
- VILLAVERDE, S.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; FDZ-POLANCO, F. (1997) Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 1180-1186.
- WANG, B.; WANG, W.; HAN, H.; HU, H.; ZHUANG, H. (2012) Nitrogen removal and simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed step-feed process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 24, n. 2, p. 303-308.
- YANG, S. & YANG, F. (2011) Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 195, p. 318-323.
- YANG, S.; YANG, F.; FU, Z.; WANG, T.; LEI, R. (2010) Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 551-557.
- YANG, S.F.; LIU, Q.S.; TAY, J.H.; LIU, Y. (2004). Growth kinetics of aerobic granules developed in sequencing batch reactors. *Letters in Applied Microbiology*, v. 38, n. 2, p. 106-112.

YOO, H.; AHN, K.H.; LEE, H.J.; LEE, K.H.; KWAK, Y.J., SONG, K.G. (1999) Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Research*, v. 33, n. 1, p. 145-154.

ZIELINSKA, M.; BERNAT, K.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; SOBOLEWSKA, J.; WOJNOWSKA-BARYLA, I. (2012) Nitrogen removal from wastewater and bacterial diversity in activated sludge at different COD/N ratios and dissolved oxygen concentrations. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 24, n. 6, p. 990-998.

ZOPPAS, F.M. (2012) *Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ZOU, J.L.; XU, G.R.; PAN, K.; ZHOU, W.; DAI, Y.; WANG, X.; ZHANG, D.; HU, Y.C.; MA, M. (2012) Nitrogen removal and biofilm structure affected by COD/NH₄⁺-N in a biofilter with porous sludge-ceramsite. *Separation and Purification Technology*, v. 94, p. 9-15.