

## II-080 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DO PROCESSO DE DESAMONIFICAÇÃO UTILIZANDO BACTÉRIAS COM ATIVIDADE ANAMMOX

### Marina C. De Prá

Engenheira Ambiental pela Universidade do Contestado – UnC. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com ênfase em Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos voltados ao Tratamento Biológico de Resíduos. Doutoranda em Engenharia Química pela UFSC exercendo atividades conjuntas de projeto com a Embrapa Suínos e Aves.

### Airton Kunz

Químico Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria, doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor do programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

### Marcelo Bortoli

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Contestado – UnC. Mestre e doutor em Engenharia Química pela UFSC com ênfase em Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos voltados ao Tratamento Biológico de Resíduos. Professor Adjunto do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus de Francisco Beltrão (UTFPR-FB).

### Lucas Antunes Scussiato

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Contestado – UnC. Mestrando em Engenharia Agrícola na Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, onde exerce atividades conjuntas de projeto com a Embrapa Suínos e Aves.

### Hugo Moreira Soares

Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), mestrado em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado em Engenharia Ambiental - University of Massachusetts, EUA e Pós-doutorado na Universidade de Aachen, Alemanha. Atualmente é professor associado da UFSC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Romano Anselmo Fontana, 288 - Centro - Concórdia - SC - CEP: 89700-000 - Brasil - Tel: (49) 9951-2722 - e-mail: [marinacdepra@gmail.com](mailto:marinacdepra@gmail.com)

## RESUMO

O processo de desamonificação trata-se da combinação do processo de nitrificação parcial com o processo ANAMMOX, ambos operando em conjunto em dois ou em um único reator. Em termos de reação, consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das bactérias oxidadoras de amônia – BOA) sob condições de oxigênio limitado e, subsequentemente, na conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias ANAMMOX), formando uma pequena quantidade de nitrato. Usualmente, as pesquisas relacionadas a esses processo têm sido conduzidas a elevadas temperaturas (30-35 °C), no entanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a partida e o estabelecimento do processo de desamonificação em um reator de escala laboratorial para a remoção de nitrogênio à temperatura ambiente (25°C).

O reator foi inoculado com 58 mL de biomassa nitrificante e 200 mL de biomassa com atividade ANAMMOX, totalizando uma concentração celular de 2400 mgSSV L<sup>-1</sup>. Foram coletadas amostras diárias da entrada e saída do reator, e realizadas análises de alcalinidade total, N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

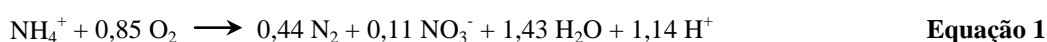
O reator apresentou rápida partida e estabilidade do processo de desamonificação. O aumento da concentração no sistema elucidou a sensibilidade das bactérias com atividade ANAMMOX a aplicação de cargas superiores a 0,6 kgN m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Durante o período de estabilidade, o reator removeu 0,24 kgN m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> e operou a 24,5 °C com eficiência média de remoção de nitrogênio total de 57,93%, o que se mostra mais atrativo e estratégico do que trabalhar com temperaturas superiores. Os coeficientes estequiométricos confirmaram a ocorrência do processo de desamonificação, demonstrando ser natural a ocorrência de variações nos valores numéricos padrões em função das diferentes espécies de bactérias operantes no reator.

**PALAVRAS-CHAVE:** ANAMMOX, Nitrificação Parcial, Remoção de nitrogênio, Desamonificação, Concentração de substrato.

## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da oxidação anaeróbia de amônia (ANAMMOX) vários processos utilizando bactérias com atividade ANAMMOX têm sido implementados para otimizar a remoção autotrófica de nitrogênio em águas residuárias. Neste contexto, o processo de desamonificação foi recentemente proposto contemplando um consórcio para o tratamento de efluentes com baixa relação C/N oriundos da indústria, agropecuária ou de origem doméstica.

O processo de desamonificação trata-se da combinação do processo de nitrificação parcial com o processo ANAMMOX, ambos operando em conjunto em dois ou em um único reator. Em termos de reação, consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das bactérias oxidadoras de amônia – BOA) sob condições de oxigênio limitado e, subsequentemente, na conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias ANAMMOX), formando uma pequena quantidade de nitrato. A combinação reacional resulta na reação global de remoção de nitrogênio descrita pela Equação 1 (Third et al., 2005).



Considerando que bactérias ANAMMOX são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio, para que esse processo possa ocorrer em um único reator, a oxidação aeróbia do amônio deve remover todo o oxigênio do líquido (Sliekers et al., 2002). Para tanto, o fluxo de entrada de amônio no reator deve ser mantido acima do fluxo de entrada de oxigênio (Jetten et al., 2003).

A grande vantagem desse sistema reside na completa remoção de nitrogênio via nitrito e na utilização do carbono inorgânico como fonte para o crescimento celular, o que torna o processo completamente autotrófico. Ainda, pode reduzir em até 58% a demanda por oxigênio durante a nitrificação parcial, reduzindo os custos com tratamento quando comparado ao processo convencional de nitrificação/desnitrificação (Sliekers et al., 2002).

Usualmente, as pesquisas relacionadas a esses processo têm sido conduzidas a elevadas temperaturas (30-35 °C) (Casagrande et al., 2013; Veys et al., 2010), pois as mesmas favorecem a atividade de ambas as bactérias. No entanto, estudos recentes vêm tornando economicamente atrativa a possibilidade de operar o processo em temperaturas mais baixas (25 °C), mesmo que a eficiência de remoção de nitrogênio seja reduzida. Sabendo disso, este trabalho tem por objetivo avaliar a partida e o estabelecimento do processo de desamonificação em um reator de escala laboratorial para a remoção de nitrogênio à temperatura ambiente.

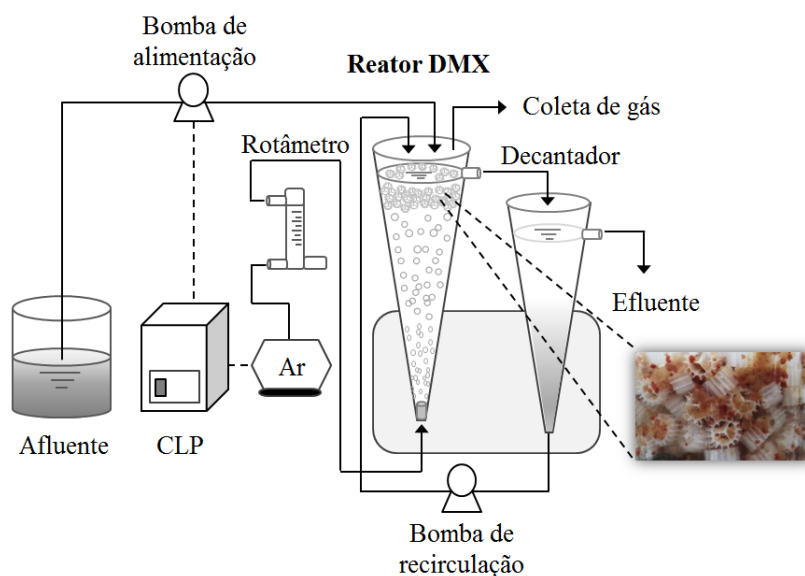
## MATERIAL E MÉTODOS

### Sistema experimental

O processo de desamonificação foi implantado em um reator contínuo de fluxo ascendente com aeração intermitente denominado reator DMX. O sistema experimental (Figura 1) foi composto por uma unidade reacional construída a partir de um cone de Imhoff com volume de reação de 1,1 litros. O reator foi mantido a temperatura ambiente (25°C) e provido de sistema de aeração: compressor de ar de 2,5 W (A230, Big Air) acoplado a um rotâmetro (Gilmont, GF-9260) com difusores de pedra porosa submersos, que teve a vazão de ar alternada de 10 a 100 mL min<sup>-1</sup> em função do comportamento do reator. Os sais inorgânicos contidos no afluente sintético (NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eram responsáveis pelo tamponamento do meio a pH de 7,5 a 8,0, que por sua vez era somente monitorado (e não controlado) no reator.

A alimentação e recirculação do efluente foram realizadas de forma controlada utilizando-se bombas peristálticas (Milan, BP-200) a uma vazão entre 2 – 3,3 L d<sup>-1</sup> e 5 – 8,2 L d<sup>-1</sup>, respectivamente, em função da carga do sistema. O meio suporte utilizado constituiu-se de polietileno, tecnologia denominada “*kaldnes*” (Aktan et al., 2012) que serviu como barreira física para proteção da tensão de cisalhamento da biomassa causada pela fluidização da aeração e foi adicionado numa proporção de 30% do volume total do reator. Na saída do reator foi utilizado um cone de Imhoff com capacidade de 1 litro como decantador de lodo.

O controle de todo o sistema foi automatizado através do uso de um CLP (Dexter, modelo µDX série 100), regido pelo software de programação gráfica PG v6.8 (Dexter).



**Figura 1** – Fluxograma do reator em escala de laboratório utilizado durante o experimento.

#### Afluente sintético

Foi utilizado como meio de alimentação do reator DMX um afluente sintético inorgânico composto majoritariamente por amônio e microelementos, preparado inicialmente a uma concentração de  $200 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$  e posteriormente  $300 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ .

O meio sintético foi preparado duas vezes por semana e era mantido em uma bombona de 50 L sob agitação intermitente (30 minutos agitando a cada 7 horas) com o objetivo de evitar a ocorrência de precipitação do material não dissolvido.

**Tabela 1** – Composição do afluente sintético e solução de microelementos utilizados para o cultivo da biomassa nitrificante.

Composto químico inorgânico	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1145,7*
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	100
$\text{NaHCO}_3$	2911
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	391,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8
Solução de microelementos	$0,1 \text{ mL L}^{-1}$
Solução de microelementos	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1247
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1119
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	44
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	201,5
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	129
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
KCl	100
EDTA	975

\*Variável conforme aumento da concentração.

Fonte: Magrí et al., 2012, adaptado.

### Operação e monitoramento analítico

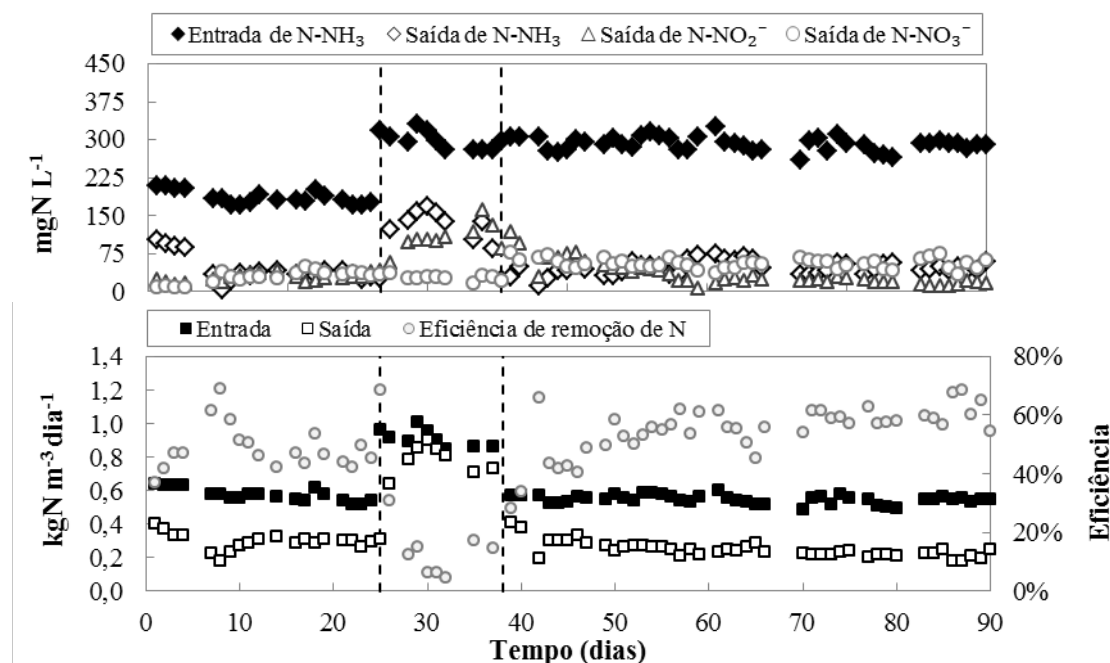
O reator foi inoculado com 58 mL de biomassa nitrificante e 200 mL de biomassa com atividade ANAMMOX, totalizando uma concentração celular de  $2400 \text{ mgSSV L}^{-1}$ . A aeração foi intermitente e controlada via CLP com ciclos de 30 minutos, sendo destes 22 minutos destinados ao ciclo óxico e 8 minutos destinados ao ciclo anóxico. Foram coletadas amostras diárias da entrada e saída do reator, e realizadas análises de alcalinidade total,  $\text{N-NH}_3$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  e  $\text{N-NO}_3^-$ , todas seguindo metodologia estabelecida em APHA, 2012.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator foi operado por 90 dias sem interrupção e dividido em três etapas (Fase I, II e III), de acordo com a carga de nitrogênio aplicada no sistema. O desempenho do reator em termos de conversão de nitrogênio durante a partida e sua relação com as cargas aplicadas e removidas são mostrados na Figura 2.

Durante a Fase I (1-24 dias), o reator foi operado com uma concentração de  $200 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ , TRH de 8 h e temperatura ambiente de  $24,4^\circ \text{C}$  (Desvio Padrão = 0,6). Após um período de adaptação da biomassa de aproximadamente 7 dias, as concentrações de  $\text{N-NH}_3$ ,  $\text{N-NO}_2^-$  e  $\text{N-NO}_3^-$  se encontravam significativamente reduzidas na saída do reator (Figura 2a), demonstrando a gradual interação e aumento na atividade das bactérias responsáveis pelo processo de desamonificação.

Assim, trabalhando com uma carga de nitrogênio aplicada de  $0,59 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (DP = 0,09) e removido de  $0,32 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (DP = 0,09) (Figura 2b), foi atingida uma remoção de  $\text{N-NH}_3$  de 82,54% (DP = 0,05) e nitrogênio total de 50,34% (DP = 0,07), o que deu margem para o aumento da concentração de alimentação do sistema de 200 para  $300 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$  e deu início a segunda fase de operação (Fase II, 25-37 dias).



**Figura 2** – Desempenho do reator durante o experimento. a: Acompanhamento das concentrações das formas nitrogenadas. b: Acompanhamento das cargas de nitrogênio total na entrada e na saída do reator.

Com o aumento da concentração de  $\text{N-NH}_3$  no 25º dia de operação, a carga do sistema passou de  $0,573 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (DP = 0,03) para  $0,917 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (DP = 0,05), ocasionando um aumento de aproximadamente 60% na carga aplicada ao reator e causando um desequilíbrio no processo de desamonificação. Como consequência desta progressão, o processo de oxidação anaeróbia da amônia foi inibido, aumentando as concentrações de  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{N-NO}_2^-$  na saída do sistema, conforme pode ser observado na Figura 2a a partir do dia 25. Para rapidamente contornar essa situação desfavorável, a carga do reator foi reduzida no 37º dia de operação,

mantendo a concentração de  $\text{N-NH}_3$  em  $300 \text{ mg L}^{-1}$  e ajustando as vazões de alimentação e recirculação de 3,3 para  $2,02 \text{ L d}^{-1}$  e 8,25 para  $5,04 \text{ L d}^{-1}$ , respectivamente.

Após um período de readaptação de aproximadamente 7 dias, o reator voltou a apresentar baixas concentrações de  $\text{N-NH}_3$  e  $\text{N-NO}_2^-$ , indicando a recuperação na atividade das bactérias ANAMMOX e gradualmente tornando estável o processo de desamonificação. Assim, a Fase III (37-89 dias, Figura 2) caracterizou o período de maior estabilidade do reator. Durante esse intervalo, a temperatura manteve uma média de  $24,5^\circ\text{C}$  ( $\text{DP} = 0,7$ ) e o reator foi operado com uma concentração de  $300 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$  e TRH de 0,55 d, totalizando uma carga de nitrogênio aplicado de  $0,55 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  e removido de  $0,24 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  ( $\text{DP} = 0,02$ ). Sob essas condições, o reator atingiu uma eficiência média de remoção de amônia de 83,38% ( $\text{DP} = 0,04$ ) e remoção de nitrogênio total de 68,54%, com valor médio de 57,93% ( $\text{DP} = 0,05$ ).

Third et al. (2005), trabalhando o processo de desamonificação em um reator de batelada sequencial atingiram uma carga de  $0,08 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , enquanto Sliekers et al. (2002) alcançaram  $0,16 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para o mesmo sistema, o que faz o presente trabalho ter removido de 1,5 a 3 vezes mais nitrogênio em relação aos valores encontrados pela literatura mesmo trabalhando com temperaturas menores de operação.

A Figura 3 apresenta o acompanhamento dos coeficientes estequiométricos no reator durante o experimento. É claramente perceptível o afastamento do coeficiente estequiométrico do oxigênio durante o período de instabilidade (Fase II, Figura 3) do reator, haja vista que elevadas cargas de nitrogênio exigem uma demanda maior de oxigênio para realizar sua oxidação. No entanto, após a readaptação do sistema às condições operacionais, os coeficientes estequiométricos voltaram a se aproximar aos valores encontrados pela literatura (Sliekers et al., 2002; Third et al., 2005), comprovando o reestabelecimento do processo de desamonificação no reator após o 52º dia de operação do mesmo.

Através desses resultados, pôde ser representada a estequiometria apresentada pela Equação 2, com base nas médias dos valores encontrados durante a Fase III:



Os resultados indicam que, apesar de não se igualarem, os valores obtidos no reator foram consistentes com a teoria do processo de desamonificação descrito pela Equação 1, combinando os processos de nitrificação parcial e ANAMMOX em um único reator.

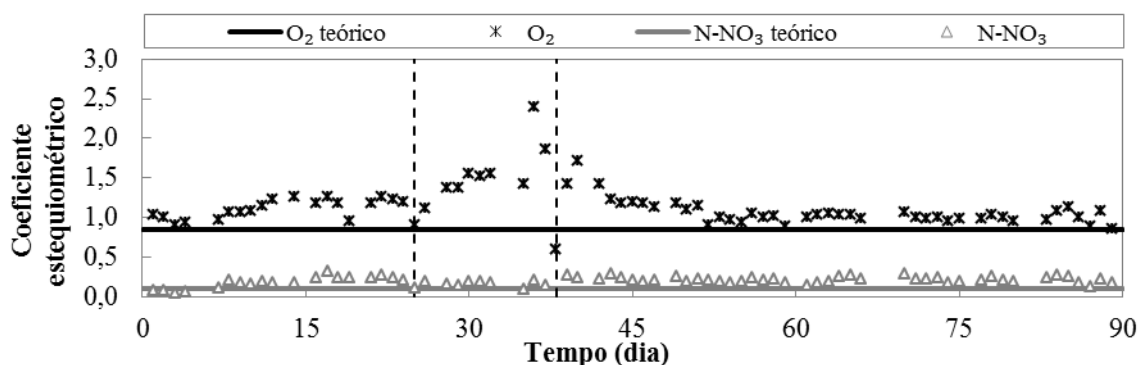


Figura 3 – Acompanhamento dos coeficientes estequiométricos do reator durante o experimento.

## CONCLUSÕES

O reator apresentou rápida partida e estabilidade do processo de desamonificação. O aumento da concentração no sistema elucidou a sensibilidade das bactérias com atividade ANAMMOX a aplicação de cargas superiores a  $0,6 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Durante o período de estabilidade, o reator removeu  $0,24 \text{ kgN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  e operou a  $24,5^\circ\text{C}$  com eficiência média de remoção de nitrogênio total de 57,93%, o que se mostra mais atrativo e estratégico do que trabalhar com temperaturas superiores.

Os coeficientes estequiométricos confirmaram a ocorrência do processo de desamonificação, demonstrando ser natural a ocorrência de variações nos valores numéricos padrões em função das diferentes espécies de bactérias operantes no reator. Essas variações estão diretamente relacionadas com a adaptação e atividade dos microrganismos presentes no meio reacional, que podem aumentar ou reduzir a eficiência de remoção de nitrogênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKTAN, C. K., YAPSAKLI, K., MERTOGLU, B. **Inhibitory effects of free ammonia on ANAMMOX bacteria.** Biodegradation, v.23, p. 751-762, 2012.
2. APHA – **American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
3. CASAGRANDE, C. G. et al. **High nitrogen removal rate using ANAMMOX process at short hydraulic retention time.** Water Science & Technology, 968-975, 2013.
4. MAGRÍ, A., et al. **Partial Nitrification of Swine Wastewater in View of its Coupling with the ANAMMOX Process.** Journal of Environmental Quality, v. 41, p. 1989-2000, 2012.
5. SLIEKERS, A. O. et al. **Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor.** Water Res., v. 36, p. 2475-2482, 2002.
6. THIRD K. A. et al. **Treatment of nitrogen-rich wastewater using partial nitrification and ANAMMOX in the CANON process,** Water Science and Technology, v. 52, p. 47-54, 2005.
7. VEYS, P. et al. **Performance analysis and optimization of auto-trophic nitrogen removal in different reactor configurations: a modelling study.** Environmental Technology, vol. 31, p. 1311-1324, 2010.