

II-1203 - PERDENDO O MEDO DO ANAMMOX: PARTIDA E OPERAÇÃO DE UM REATOR NITRAMMOX® PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO

Bruno Venturin⁽¹⁾, Camila Ester Hollas⁽¹⁾, Jadiane Paola Cavaler⁽¹⁾, Fabiane Goldschmidt Antes⁽²⁾, Airtón Kunz^{(1,2)*}

Endereço⁽¹⁾: UNIOESTE - R. Universitária, 1619 – Universitário - Cascavel - PR - CEP: 85819-110 - Brasil – Tel: (54) 999-594-224, (46) 999-055-830, (45) 999-947-038 – e-mail: brunoventurin583@gmail.com, camila.hollas@gmail.com, jadianecavaler.ea@gmail.com

Endereço⁽²⁾: EMBRAPA – Suínos e Aves - BR153 - km 110 - Concórdia - SC – CEP: 89715-899 – Brasil - Tel: (49) 998-008-969, (49) 991-654-297 - e-mail: fabiane.antes@embrapa.br, airton.kunz@embrapa.br

RESUMO

A cadeia produtora de suínos é uma das mais relevantes do ponto de vista econômico no Brasil. A criação de suínos de maneira confinada e com alta densidade de animais proporcionou a diminuição de custos de produção e melhorias no controle sanitário. No entanto, geram-se muitos dejetos, e dentre as tecnologias mais utilizadas para gerenciamento de tais resíduos está a digestão anaeróbia. Tal processo vem sendo amplamente aplicado no país para a diminuição da matéria orgânica presente no dejetos destes animais. Apesar da relativa eficiência na remoção da matéria orgânica, significativas concentrações de nitrogênio amoniacal e carbono orgânico ainda permanecem no digestato. Entre os processos para remoção deste nitrogênio, a nitrificação parcial associada a oxidação anaeróbia da amônia (anammox) e a desnitrificação são um dos que proporciona maiores eficiências e menores custos no tratamento de efluentes, sobretudo aqueles com alta concentração de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica residual. Existem ainda muitos desafios relacionados à aplicabilidade de tal processo em granjas de produção de suínos, após o tratamento de dejetos em biodigestores. Em função disso, o presente trabalho visou o estudo da aplicabilidade em um reator de desamonificação para tratamento de digestatos. Os experimentos foram conduzidos em reator piloto por meio do processo NITRAMMOX®, operando com digestato suíno pré-tratado de forma contínua. A escolha pelo pré-tratamento anaeróbio, realizado por um sistema contendo decantadores e reator anaeróbio se mostrou adequada para o preparo do digestato. O processo NITRAMMOX®, operando em escala piloto, novamente comprovou ser capaz de realizar a remoção de compostos nitrogenados de digestatos suínos. O processo apresentou características estáveis e robustas para trabalhar com cargas de nitrogênio superiores aos processos biológicos convencionais. Realizou-se o tratamento de digestatos da suinocultura correspondendo a carga de nitrogênio aplicada de até 2 gN L⁻¹ d⁻¹. As eficiências de remoção de nitrogênio foram em média de 80%, quando o processo apresentava estabilidade e um tempo de duplicação teórico de 6 d foi estimado para as bactérias anammox.

PALAVRAS-CHAVE: Águas residuárias da suinocultura, carbono orgânico, remoção de nitrogênio.

INTRODUÇÃO

A oxidação anaeróbia da amônia (anammox) possui grande destaque como uma alternativa eficaz para remoção de nitrogênio de digestatos com alta concentração. Essa tecnologia de tratamento pode ser empregada em um único reator ou reatores separados, sendo que a utilização de somente um reator para ambos os processos, proporciona economia ao mesmo, e maior controle operacional, reduzindo-se também com esta rota de gerenciamento de digestatos, as emissões de dióxido de carbono e quantidade de lodo produzido (DE PRÁ et al., 2021; DRIESSEN; HENDRICKX, 2021).

Por meio de consórcio de microrganismos há a oxidação parcial da amônia presente nos efluentes a nitrito, em condições limitadas de oxigênio e via atividade das bactérias oxidadoras de amônia (BOA). Subsequentemente o nitrito produzido juntamente ao nitrogênio amoniacal remanescente são convertidos a nitrogênio gasoso, pela atividade das bactérias anammox (BOAnA). O nitrato residual, produzido pelas BOAnA, pode ser convertido também a nitrogênio gasoso pelas bactérias desnitrificantes, utilizando o carbono orgânico biodisponível presente no digestato (QIAO et al., 2018; SINGH et al., 2022).

BOAnA são organismos quimiolitotróficos que usam NH_4^+ como fonte de energia para converter diretamente NO_2^- em N_2 (quase 90%), produzindo NO_3^- como subproduto (~11%) em pequenas proporções (CHINI et al., 2020a). Com isso, essas bactérias não utilizam fontes orgânicas de carbono. As BOAnA podem crescer em simbiose com as bactérias oxidantes de amônia (BOA) e podem tolerar a presença de bactérias oxidadoras de nitrito (BON), bactérias heterotróficas anóxicas (BHetAnx), e bactérias heterotróficas aeróbias (BHetAer) (BONASSA et al., 2021).

Recentemente desenvolveu-se e validou-se um protótipo de reator para remoção de nitrogênio denominado NITRAMMOX® (BONASSA et al., 2022; DE PRÁ et al., 2021). Este reator foi concebido para operação em única fase, baseando-se nos conceitos de reator *airlift*. Entretanto, mais estudos devem ser realizados a respeito da aplicabilidade de digestatos suínicos em processos de desamonificação no Brasil, devido à instabilidade das características físico-químicas que ele possui, e elevada concentração de nitrogênio ($1500 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$) e matéria orgânica residual de até 3000 mg L^{-1} de carbono orgânico total.

O presente trabalho, visou estudar a eficiência do processo de remoção biológica de nitrogênio via desamonificação tratando digestato de efluente da suinocultura advindo de biodigestores em escala piloto, utilizando o reator NITRAMMOX®. Buscou-se técnicas que proporcionem o controle rígido do processo de desamonificação, para ampliação de escala deste processo e seu emprego massivo no tratamento de digestatos no Brasil utilizando o reator NITRAMMOX®.

Objetivou-se dimensionar e operar o processo em escala piloto utilizando-se o reator NITRAMMOX®, otimizando as variáveis fundamentais para remoção de nitrogênio. Sendo esta remoção realizada pelo processo anammox, de remoção autotrófica de nitrogênio, o qual pode coexistir e funcionar como rota dominante de tratamento de efluentes oriundos da digestão anaeróbia, provenientes da suinocultura, operando de forma contínua, sem que haja inibição dos microrganismos responsáveis pelo tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema piloto de tratamento foi montado anexo a estação de tratamento de dejetos suínos (ETDS) na Embrapa Suínos e Aves – Concórdia/SC – Brasil (KUNZ; MIELE; STEINMETZ, 2009). O sistema piloto pode ser dividido em dois módulos distintos, sendo seu núcleo a remoção de nitrogênio, composto pelo reator NITRAMMOX®, em uma etapa posterior ao módulo de preparo do efluente. O reator piloto foi construído com um volume útil de 143,5 litros, para operar em fase única, com alimentação, recirculação e homogeneização pneumática (via injeção de ar) contínua. O sistema experimental pode ser visto na Figura 1.



Figura 1: Imagem do aparato experimental em operação, no detalhe em vermelho o reator NITRAMMOX®.

O reator NITRAMMOX® é mantido em temperatura de aproximadamente 35 °C, utilizando a vazão de recirculação que passa por um banho termostático. A aeração contínua é provida por um compressor de ar acoplado a um rotâmetro (Gilmont, GF-9260) com difusão via pedra porosa submersa. A vazão de ar alterna entre 2000 e 30000 mL min⁻¹ em função da oxidação de íon amônio (NH₄⁺). Sendo que o ajuste de vazão de ar é feito de forma automática por um sistema autônomo, que toma decisão em função do pH, que é medido em tempo real. Baseando-se em estudos prévios, o reator foi mantido com tempo de retenção hidráulico (TRH) fixo em 6 horas, alimentação e recirculação de efluente controladas a uma vazão de 574 e 1148 L d⁻¹, respectivamente.

O reator foi inoculado com biomassa nitrificante (1 L) e anammox (15 L) previamente aclimatadas em biorreatores com efluente sintético (Concórdia, Santa Catarina, Brasil – BRMSA 00323) (VIANCELLI et al., 2011). Para alimentação do reator NITRAMMOX® utiliza-se como substrato digestatos de origem suínica proveniente de reator UASB com concentrações médias de amônia (N-NH₃) e carbono orgânico total (COT) de 1500 mg L⁻¹ e 300 mg L⁻¹, respectivamente. Este digestato foi diluído a uma concentração variável de 100 a 500 mg L⁻¹ N-NH₃ de forma contínua.

Nitrogênio amoniacal total (expresso como N-NH₃), nitrito (N-NO₂⁻) e nitrato (N-NO₃⁻) foram determinados via método colorimétrico em sistema de análise por injeção em fluxo (modelo 2500, Fialab Instruments, Seattle, USA (APHA/AWWA/WEF, 2012). A quantificação da alcalinidade, expressa em mg CaCO₃ L⁻¹, foi determinada via titulação automática (modelo 848 Titrino plus, Metrohm, Herisau, Switzerland).

RESULTADOS

O desempenho das espécies nitrogenadas e a eficiência de remoção de N é mostrado na Figuras 2 e 3, respectivamente. Os primeiros 200 dias apresentaram grande variação na concentração de entrada de amônia, e quase nenhum consumo de N, sendo estes suprimidos para melhor estudar o comportamento do reator.

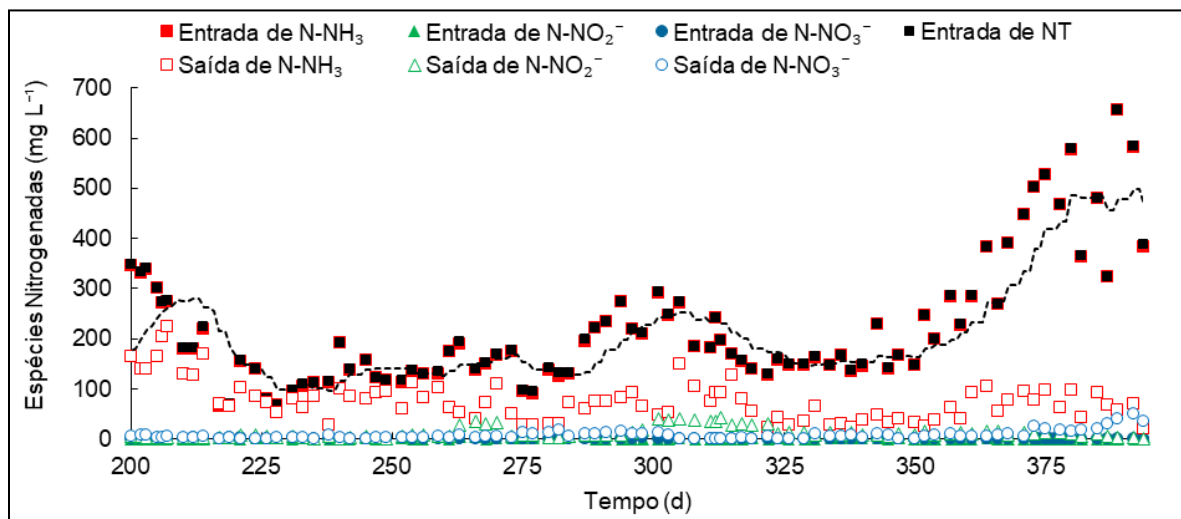


Figura 2: Acompanhamento das principais espécies nitrogenadas envolvidas no processo de desamonificação dia 200 até o dia 394. Linha pontilhada é a média móvel de 14 dias da concentração de NT na entrada.

No dia 309 do experimento, ocorreu o rompimento da peneira estática, a qual havia sido instalada para reter a biomassa granular e evitar que estes fossem lavados do sistema. Este evento causou a diminuição da quantidade de lodo granular para apenas 1,1% do volume de líquido do reator. Entretanto, mesmo enfrentando diversos problemas, como a destruição de boa parte dos grânulos anammox, após o dia 350, conseguiu-se

aumentar a carga de nitrogênio fornecida e removida, de forma exponencial, atingindo até um estado estacionário de operação.

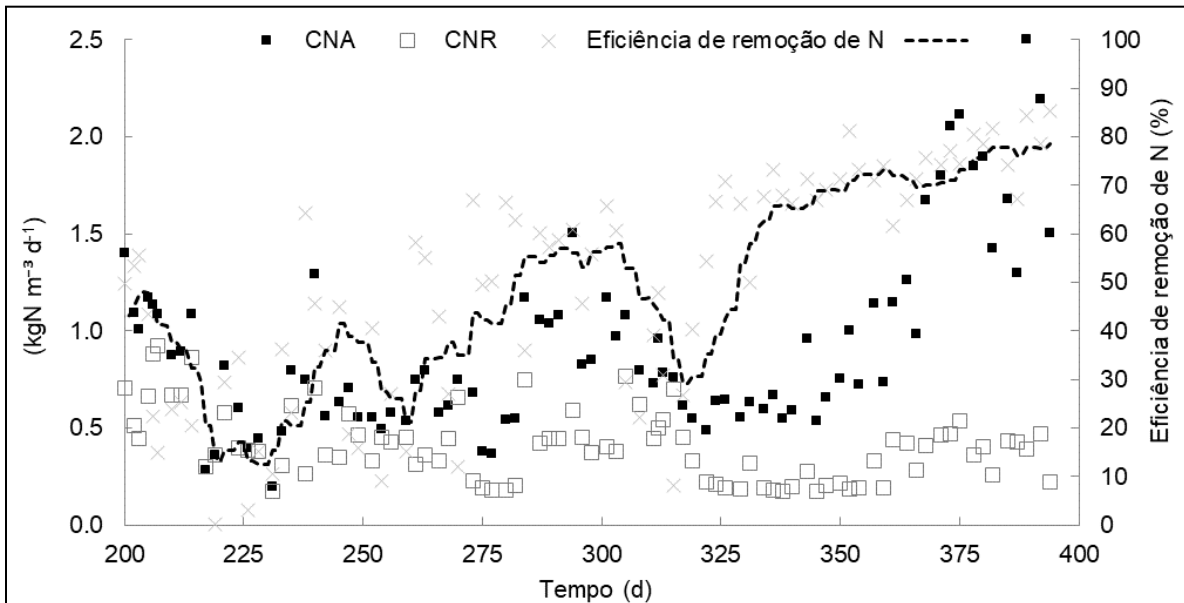


Figura 3: Variação da carga de nitrogênio aplicada (CNA) e carga de nitrogênio removida (CNR) no reator NITRAMMOX® e sua eficiência diária de remoção de N. Linha pontilhada é a média móvel de 14 dias.

Após o período de repartida do reator (310 - 320 dias), devido ao rompimento da peneira estática voltou-se a realizar o incremento da CNA e a eficiência de remoção de nitrogênio (ERN) continuou subindo. Após um curto período, o processo de desamonificação encontrou-se novamente em equilíbrio e reestabeleceu eficiência satisfatória de remoção de nitrogênio (~ 80%). A operação do reator a uma CNA de 2 kgN m⁻³ d⁻¹ foi alcançada sem acúmulo de nitrito ou nitrato (Figura 2), uma eficiência média de remoção de 80%, sem a presença de amônia livre ou ácido nitroso livre, espécies nitrogenadas que poderiam causar inibição dos microrganismos envolvidos no processo.

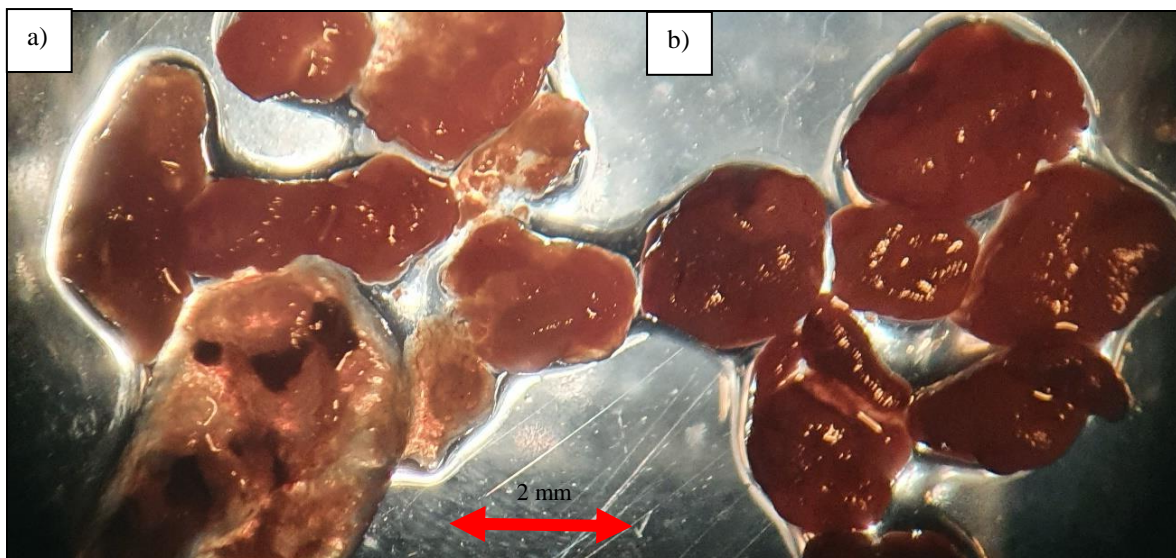


Figura 1: a) Grânulos anammox sendo alimentado com meio de cultura sintético (DE PRÁ et al., 2016) b) Grânulos anammox do reator NITRAMMOX®, após 373 dias de operação. Observado com lupa, aumento de 3x.

Os grânulos à esquerda foram coletados de um reator anammox operando com efluente sintético, contendo 100 mg de $\text{N-NO}_2^- \text{L}^{-1}$ e 100 $\text{mgN-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ Operando com TRH de 6 h e carga de $1 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (DE PRÁ et al., 2016). Já os grânulos a direita mostram os grânulos presentes no reator NITRAMMOX® após 373 dias de operação. Pode-se observar o aumento da densidade celular dos grânulos, onde a luz da lupa, não é capaz de atravessar os grânulos. Também pode-se notar o aumento da esfericidade dos grânulos e o aparecimento de superfícies convexas. Fato provavelmente causado pela alta tensão de cisalhamento que a biomassa é submetida.

No processo de remoção de nitrogênio, em estudos realizados por BONASSA et al., (2022), foi aplicada na operação do reator em escala de bancada também uma concentração de entrada de $500 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$. Os pesquisadores operaram com uma CNA de $2 \text{ g N L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, sendo que a ERN foi em média de 83%. BONASSA et al., (2022) realizaram progressões de cargas abruptas no reator, variando a CNA em aproximadamente 50% em cada mudança de fase. Em função disso, após esta progressão a ERN apresentava quedas, seguidas de um período de aclimação do sistema. Já no reator piloto quando se realizou progressões de carga, estas foram realizadas de forma gradual, não havendo incrementos intencionais maiores que 5% da CNA. Este incremento constante, porém, menor de CNA, possibilitava, condições mais brandas para aclimação das BOAnA.

A CNA aplicada no último período deste estudo é superior ao que é usualmente aplicado nos processos de desamonificação para remoção biológica de nitrogênio. Entretanto, a operação de reatores de desamonificação com altas concentrações de amônia ($500 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$) não é comumente realizada, devido a problemas inibitórios que podem ser causados. Não sendo recomendado a partida de reatores nestas concentrações.

Neste caso, é possível graças ao regime de operação contínuo do reator. Ao encontrar-se em um estado estacionário não há acúmulo de amônia dentro do reator, e seu regime hidráulico (tempo de mistura de 30 s - (DE PRÁ et al., 2021)) produz uma rápida homogeneização e consequente rápido consumo do nitrogênio amoniacal que entra no reator. Posteriormente o nitrito oxidado pelas BOA é consumido pelas BOAnA sem que haja acúmulo, queda de pH e formação de ácido nitroso livre.

Esta rápida repartida é explicado pelos microrganismos já estarem aclimatados às condições impostas ao sistema, seja de concentração de substrato e fornecimento constante de oxigênio, diferente da primeira partida, onde os microrganismos anammox eram alimentados com meio de cultura sintético, sem a presença de matéria orgânica. Conforme relatado em trabalhos anteriores do grupo a presença de matéria orgânica, presente em digestatos, exerce uma pressão seletiva, para que haja a mudança na população predominante de BOAnA. Havendo a substituição de *Ca.Jettenia* para *Ca. Brocadia*, espécie que apresenta maior capacidade de tolerar a presença de matéria orgânica (BONASSA et al., 2022; CHINI et al., 2020b).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O rápido aumento da ERN foi inseparável da formação e crescimento dos grânulos de anammox. Sendo que o processo de granulação é importante para melhorar a retenção de biomassa anammox (WANG et al., 2020). Isto posto, deve-se buscar formas de aumentar ligeiramente o tamanho médio dos grânulos presentes no reator NITRAMMOX®, para maximizar a remoção de LIN et al., (2022) descrevem que a adição de Ca (54 mg L^{-1}) e P (25 mg L^{-1}) em reatores anammox auxiliou no aumento dos grânulos. Foi relatado que a precipitação inorgânica promoveu o enriquecimento da biomassa anammox, servindo como meio suporte à biomassa, dando início ao processo de granulação, conseguido com a introdução de Ca e P para gerar hidroxiapatita a partir precipitação de ambos (LIN et al., 2022). O efluente tratado no reator NITRAMMOX® continha uma concentração média de Ca de 14 mg L^{-1} e de P de 10 mg L^{-1} no dia 373 de operação.

O sistema de preparo do efluente e remoção da matéria orgânica foi capaz de fornecer um efluente estabilizado e de forma constante. Além do sistema autônomo de controle de vazão de ar, realizou-se o controle automático do suprimento de oxigênio.

O reator NITRAMMOX® comprovou ser capaz de realizar a remoção de compostos nitrogenados de digestatos suínícolas, com características bastante estáveis e robustas para trabalhar com CNAs até 10 vezes superiores aos processos biológicos convencionais de nitrificação/desnitrificação.

Realizou-se o tratamento de digestatos da suinocultura correspondendo a uma CNA de até $2 \text{ gN L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. As eficiências de remoção de amônia foram em média de 80%, quando o processo apresentava estabilidade. Em períodos de remoção exponencial obteve-se um tempo de duplicação teórico de 6 d, para as BOAnA.

A remoção de N ocorreu predominantemente por meio de bactérias anammox, sendo esta remoção complementada por bactérias heterotróficas. Este consórcio microbiano responsável pelo processo operou em simbiose e com robustez.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABPA. Relatório anual 2022. **Brazilian Association of Animal Protein**, p. 144, 2022.
2. APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, p. 541, 2012
3. BONASSA, G. et al. Organic carbon bioavailability: Is it a good driver to choose the best biological nitrogen removal process? **Science of The Total Environment**, v. 786, p. 147390, set. 2021.
4. BONASSA, G. et al. Performance and microbial features of Anammox in a single-phase reactor under progressive nitrogen loading rates for wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107028, fev. 2022.
5. CHINI, A. et al. Process performance and anammox community diversity in a deammonification reactor under progressive nitrogen loading rates for swine wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123521, set. 2020a.
6. CHINI, A. et al. Process performance and anammox community diversity in a deammonification reactor under progressive nitrogen loading rates for swine wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123521, set. 2020b.
7. DE PRÁ, M. C. et al. Novel one-stage reactor configuration for deammonification process: Hydrodynamic evaluation and fast start-up of NITRAMMOX® reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 171, p. 108005, jul. 2021.
8. DRIESSEN, W.; HENDRICKX, T. Two Decades of Experience with the Granular Sludge-Based ANAMMOX® Process Treating Municipal and Industrial Effluents. **Processes**, v. 9, n. 7, p. 1207, 13 jul. 2021.
9. LIN, L. et al. Fast formation of anammox granules using a nitrification-denitrification sludge and transformation of microbial community. **Water Research**, v. 221, p. 118751, 1 ago. 2022.
10. QIAO, S. et al. Integrating anammox with the autotrophic denitrification process via electrochemistry technology. **Chemosphere**, v. 195, p. 817–824, 2018.
11. ROUSSEAU, A. N.; LABERGE, B. ScienceDirect Rethinking environment control strategy of confined animal housing systems through precision livestock farming. v. 5, 2016.
12. SINGH, V. et al. Simultaneous partial Nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) – A review of critical operating parameters and reactor configurations. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 133677, 1 abr. 2022.
13. WANG, W. et al. Characterization of stratified EPS and their role in the initial adhesion of anammox consortia. **Water Research**, v. 169, p. 115223, 1 fev. 2020.