

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA
CAMPUS CHAPECÓ

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**REMOÇÃO HIDROGENOTRÓFICA DE FOSFATO:
EXPLORANDO O IMPACTO DA REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
INICIAL DE FOSFATO**

ALUNO: Felipe Ruiz Candolo Vilas Boas de Oliveira
ORIENTADOR: Prof. Alexandre Augusto Moreira Lapis

Dezembro – 2019

FELIPE RUIZ CANDOLO VILAS BOAS DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO HIDROGENOTRÓFICA DE FOSFATO:
EXPLORANDO O IMPACTO DA REDUÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FOSFATO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: **Prof. Alexandre Augusto Moreira Lapis**

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 03 / 12 / 2019

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alexandre Augusto Moreira Lapis- UFFS



Prof. Dr. Guilherme Martinez Mibielli- UFFS



Prof. Dr. João Paulo Bender - UFFS

Remoção hidrogenotrófica de fosfato: Explorando o impacto da redução da concentração inicial de fosfato

Felipe Ruiz Candolo Vilas Boas de Oliveira

Resumo

A manutenção da qualidade das águas superficiais é assunto recorrente e de suma importância. As tecnologias existentes para remoção de nutrientes apresentam boa performance, porém limitações. A tecnologia biológica autotrófica surge como possível concorrente das tecnologias atuais pois utiliza-se de gases para a manutenção e crescimento do biofilme, tornando-se mais ecológica e sustentável e o produto final é facilmente recuperável.

O intuito do estudo é testar a flexibilidade do reator percolador hidrogenotrófico para diferentes concentrações de fosfato adicionado ao efluente sintético através do monitoramento do fosfato residual e da composição da biomassa. Níveis de fosfato atingiram em média $7 \pm 1,3 \mu\text{gPO}_4^{3-}/\text{L}$ em 3 horas e a composição da biomassa se demonstrou estável para as concentrações testadas.

Palavras-chave: qualidade das águas superficiais, reator percolador hidrogenotrófico, remoção de fosfato.

Abstract

The maintenance of the surface water quality is a well spread topic and also a very importante one. Existing Technologies for nutriente removal has a good performance but they present limitations. Autotrophic biological technologies appear as a possible competitor for the current ones because it uses gases for the biofilm growth and maintenance, becoming more ecological and sustainable and the final product is easily recoverable.

The goal of the study is to test the flexibility of the hydrogenotrophic reactor for different initial phosphate concentrations by monitoring the residual phosphate levels and the biomass composition. Phosphate concentrations reached an average of $7 \pm 1,3 \mu\text{gPO}_4^{3-}/\text{L}$ within 3 hours and the biomass composition were stable throughout the tests.

Keywords: superficial water quality, hydrogenotrophic reactor, phosphate removal.

1. Introdução

Fosfato é essencial para a manutenção da vida, pois está presente em diversos âmbitos como o DNA, ATP, dentes, ossos e também é necessário na produção de alimentos (KUMAR, LOOSDRECHT, WITKAMP, 2019). Porém o excesso deste nutriente pode acarretar em complicações para as águas superficiais. A eutrofização é o maior problema relacionada a isto e é definida por Thomann e Mueller (1987) como sendo o crescimento exacerbado de plantas aquáticas em uma dimensão que interfira nos usos do corpo hídrico. Dentre essas interferências podemos citar: condições anaeróbias no fundo do corpo d'água ou até no todo, mortandade de peixes, dificuldade e elevação nos custos de tratamento da água (ARCEIVALA, 1981; THOMMAN; MUELLER, 1987; VON SPERLING, 1994).

O aumento de fosfato nos corpos hídricos está principalmente relacionado a duas causas, fontes pontuais como a descarga de efluentes industriais e fontes difusas como o escoamento de nutrientes provenientes da agricultura (WHITE; HAMMOND, 2009). As fontes pontuais são controladas facilmente, enquanto as fontes difusas tem difícil controle ativo (HENDRIKS, LANGEVELD, 2017; JÖBGEN, MELKONIAN, 2004).

As tecnologias mais importantes atualmente para a remoção de fosfato incluem as químicas, como precipitação ou adsorção. O Phoslock por exemplo, é utilizado em suspensão em águas superficiais, onde reage e se une ao fosfato, formando um precipitado (OOSTERHOUT, LÜRLING, 2012). Necessita de altas razões do composto para o fosfato (200:1) para atingir concentrações abaixo de $0,01 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ (REITZEL et al., 2013). Diferentes condições da água, como o pH, podem afetar a capacidade de adsorção com o fosfato (ROSS, HAGHSERESHT,

CLOETE, 2008), acarretando na liberação do fosfato e a liberação do composto, que dependendo da concentração pode causar problemas a alguns seres aquáticos. (PETERSON et al., 1974). A adsorção utiliza materiais chamados de adsorventes para a remoção do fosfato, porém ainda há poucas informações quanto a aplicação em escalas reais e quanto a viabilidade financeira desta tecnologia. Alta especificidade e a reutilização também são pontos importantes. (KUMAR, LOOSDRECHT, WITKAMP, 2019).

Neste sentido é preciso uma tecnologia que mantenha uma boa remoção, que gere o mínimo de resíduos e que o fósforo seja facilmente recuperável, considerando a sua fonte finita (KUMAR, LOOSDRECHT, WITKAMP, 2019). A tecnologia biológica com seres autotróficos, mais especificamente as bactérias oxidantes de hidrogênio, são uma boa resposta a essas limitações pois elas utilizam hidrogênio como fonte de energia e fixam o dióxido de carbono (ARAGNO, SCHLEGEL, 1981). Essa biomassa é comumente utilizada como fertilizantes dependendo dos níveis de patogênicos e metais pesados (BOELEE, 2013).

Optou-se pelo filtro biológico percolador para comportar o meio biológico pois é uma tecnologia antiga, de fácil construção e operação, com isso é facilmente adaptado a escala real (MANAHAN, 2010). O design permite que a biomassa permaneça fixa no meio suporte, evitando que seja perdida. Permite também assegurar que os gases não estão limitando a remoção e o único nutriente limitante é o fosfato, devido ao fato do cilindro estar preenchido por gases e garantir grande área de contato entre líquido e gases.

Barbosa et al (em preparação) testou a prova de conceito com lodo ativado enriquecido com nutrientes, utilizando concentração inicial de $1 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{L}$, diretriz europeia para descarga de efluentes. Concentrações abaixo de $0,01 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ foram atingidas em aproximadamente duas horas. Tendo a prova de conceito realizada, o objetivo do presente estudo foi testar a flexibilidade do sistema para diferentes concentrações iniciais de fosfato através do monitoramento do fosfato residual durante o tempo e também a composição elementar da biomassa para as diferentes concentrações iniciais de fosfato.

2. Materiais e métodos

2.1 Configuração do sistema

O sistema é composto por um cilindro de plástico com diâmetro interno de 5,9 cm, diâmetro externo de 6,3 cm e altura de 44 cm. Este cilindro apresenta o seu interior preenchido por peças de plástico com elevada área de superfície (AqWise, área superfície específica $900\text{m}^2/\text{m}^3$), que tem a função de meio suporte para o biofilme. Líquido é introduzido na parte superior do reator e recirculado a uma vazão de 1 L/min. Mistura de gases é adicionada em modo contínuo na parte inferior. O líquido é homogeneizado a 500 RPM de modo que as amostras sejam representativas. A figura 1 retrata o sistema utilizado nas experiências.

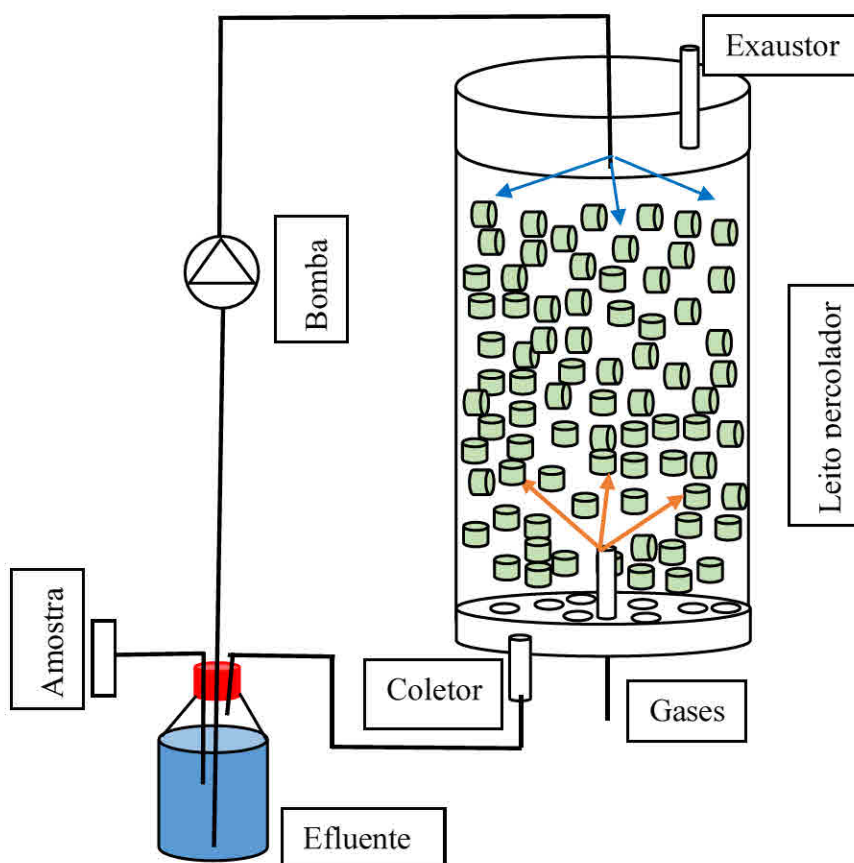


Figura 1. Representação do sistema utilizado nos experimentos.

Fonte: (Barbosa et al, em preparação)

2.2 Composição do efluente sintético e gases

As corridas experimentais foram efetuadas com um volume de líquido de 2 L. O líquido foi preparado com água da torneira enriquecida com nitrogênio (adicionado como NH_4Cl); fosfato (adicionado como KH_2PO_4); carbono (adicionado como NaHCO_3); elementos traço (adicionado como H_3BO_3 , CoCl_2 , ZnSO_4 , MnCl_2 , NaMoO_4 , NiCl_2 e CuSO_4) e ferro (adicionado como $\text{C}_6\text{H}_8\text{FeNO}_7$). NaHCO_3 foi adicionado na forma granular, enquanto para os demais nutrientes foram preparadas soluções concentradas (NH_4Cl 15,3g NH_4 /L; KH_2PO_4 1,94g/L; $\text{C}_6\text{H}_8\text{FeNO}_7$ 533 $\mu\text{g/L}$), as concentrações dos elementos traço seguiram valores conforme a tabela a seguir:

Tabela 1. Composição e concentração dos elementos contidos na solução concentrada de elementos traço.

Composto	H_3BO_3	CoCl_2	ZnSO_4	MnCl_2	NaMoO_4	NiCl_2	CuSO_4
Concentração $\mu\text{g/L}$	21	36	9	3	6	4	1

Foi utilizado para a preparação do líquido de recirculação a proporção estequiométrica + 20% de nutrientes (assumindo que todo o fosfato adicionado foi convertido a biomassa, que apresenta 1% de P em sua composição e possui fórmula empírica $\text{CH}_{1.74}\text{O}_{0.46}\text{N}_{0.185}$ (MATASSA, 2016)).

Foram testadas três concentrações iniciais de fosfato, 0,7, 0,5 e 0,3 mg/L em que para cada concentração foram realizadas 6 corridas em duplicata. As proporções teóricas entre nutrientes se mantiveram conforme a seguir: C:N=7 mol/mol, C:P=285 mol/mol, N:P=39 mol/mol, Fe:P=0,2 mol/mol

A mistura de gases era composta por H_2 (6,3 ml/min), O_2 (8,3 ml/min) e CO_2 (2,4 ml/min) com um fluxo total de 16,9 ml/min.

2.3 Coleta da biomassa

Ao final da sexta corrida de cada concentração uma amostra da biomassa era coletada. O meio suporte era retirado e lavado, de modo a ainda ter resquícios para posteriores experimentos. Essa mistura de água e biofilme foi centrifugada e resuspendida 3 vezes com água da torneira. Posteriormente foi separado para diferentes finalidades, composição elementar, composição de fosfato e para possível inoculação caso haja a necessidade. Para as duas primeiras finalidades, as amostras foram centrifugadas novamente, tiveram o sobrenadante descartados e o precipitado mantido a -20°C com glicerol, enquanto que para a outra foi apenas mantido a 4°C .

2.4 Métodos analíticos

Amostras foram coletadas do tempo inicial e a cada 30 minutos. Mediu-se Oxigênio dissolvido (InPro 6050/120, Mettler Toledo, Suíça) e pH (SevenExcellence S470, Mettler Toledo, EUA) logo após a coleta. Posteriormente as amostras foram filtradas duplamente por filtros com poros de $0.45\mu\text{m}$ (Millex-LCR, Merck Millipore, EUA) e filtrado novamente com filtros de poros $0.22\mu\text{m}$ (Millex-GP, Merck Millipore, EUA). O fosfato foi medido por Espectrometria de emissão ótica com acoplamento indutivo de plasma (ICP-OES)(Optima 5300 DV, Perkin Elmer, EUA), devido ao fato da máquina ter o limite de detecção até $0,02\text{mg/L}$, duas amostras aleatórias do ponto final de cada concentração foram enviadas para empresa WLN- Groningen para ter os valores abaixo de $0,02\text{mg/L}$. Gases (H_2 , O_2 , CO_2 , N_2) foram analisados antes de entrar no reator e na saída por cromatografia gasosa(GC) (CP-4900, Varian, EUA). A amostra de biomassa utilizada para a análise da concentração de fosfato primeiro foi mantida a -80°C e posteriormente liofilizada (BK-FD10S, BIOBASE, China), posteriormente foi adicionado 10 ml de $\text{HNO}_3 \geq 69\%$, digerida (Ethos easy, Milestone, Itália) e por fim utilizou-se do ICP-OES para a determinação deste elemento. Enquanto que para a composição elementar a amostra foi enviada a universidade de Wageningen para ser analisada.

2.5 Cálculos

Fosfato removido foi calculado:

$$P_{removido}[\frac{mg}{L}] = P_{início}[\frac{mg}{L}] - P_{fim}[\frac{mg}{L}]$$

Os cálculos para a taxa de remoção de fosfato seguiram a seguinte fórmula:

$$Taxa\ de\ remoção\ [\frac{mg}{L.d}] = \frac{P_{removido}[mg/L]}{tempo[d]}$$

3. Resultados e discussão

3.1 Remoção de fosfato para concentrações abaixo do limite de detecção independe da concentração inicial de fosfato

Para averiguar a flexibilidade do reator para baixas concentrações iniciais de fosfato, acompanhou-se o fosfato residual no sistema a cada 30 minutos.

A Figura 2 apresenta os resultados do fosfato residual em função do tempo para as três concentrações testadas. É possível observar que para menores valores iniciais de fosfato o sistema ainda assim removeu a níveis inferiores a 0,01 mg/L na terceira hora, com valor médio de $0,007 \pm 0,0013$ mg/L.

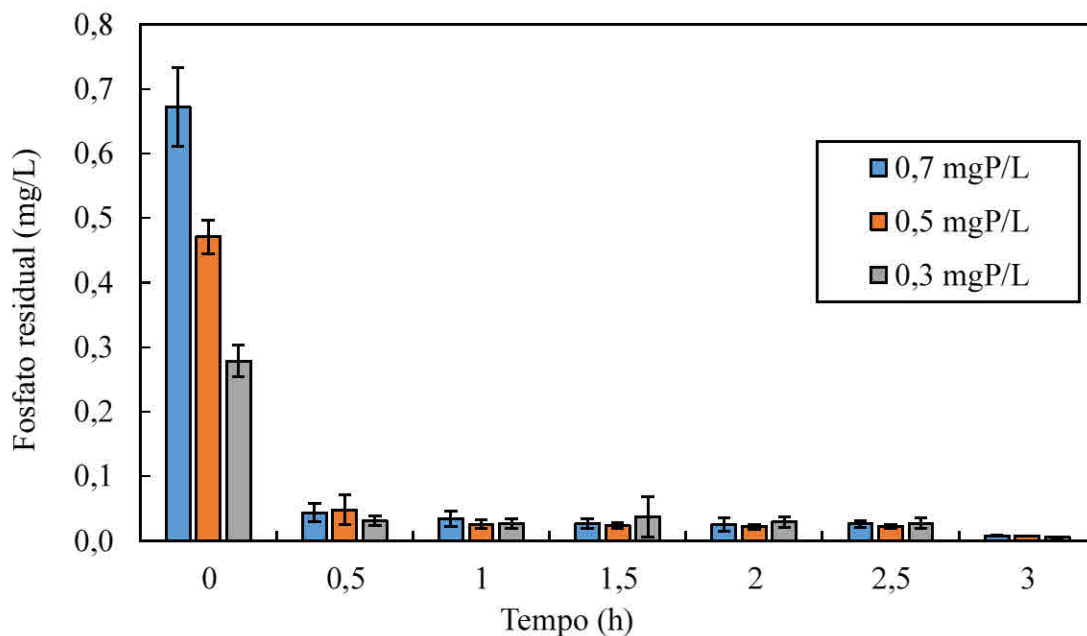


Figura 2. Fosfato residual (PO_4^{3-} mg/L) em função do tempo operacional para três concentrações iniciais de fosfato (0,7; 0,5; 0,3 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$). Ensaios foram efetuados por um período de 3 horas com amostras a cada 30 min ($n=12$). Barras de erro correspondem ao desvio padrão.

Valores de fosfato residual abaixo de 0,01 mg/L também foram obtidos com outras tecnologias como o Phoslock (REITZEL et al 2013) e adsorventes (KUMAR, LOOSDRECHT, WITKAMP, 2019) atingindo 0,005 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$. Mostrando que o sistema proposto apresenta performance de remoção competitiva.

Não há consenso no valor exato da quantidade de fosfato capaz de causar eutrofização, porém autores sugerem que acima de 0,1 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ é capaz de causar problemas, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) sugere que valores acima de 0,01 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ ainda sim pode causar eutrofização. Carvalho et al (2013) diz que concentrações entre 0,02-0,1 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ é o suficiente de acarretar no grande aumento de cianobactérias. Com isso, os valores atingidos pelo efluente tratado garantem a segurança do corpo hídrico.

3.2 Taxa de remoção decresce com a diminuição da concentração inicial de PO_4^{3-}

Com base nos resultados obtidos de fosfato residual em função do tempo operacional e da fórmula citada no item 2.5, foi possível obter a taxa de remoção de fosfato.

A figura 3 apresenta a taxa de remoção em mg/L.d em função da concentração inicial de fosfato. O tempo final foi considerado quando a concentração de PO_4^{3-} era menor que 0,02 mg/L, limite de detecção apresentado pelo ICP.

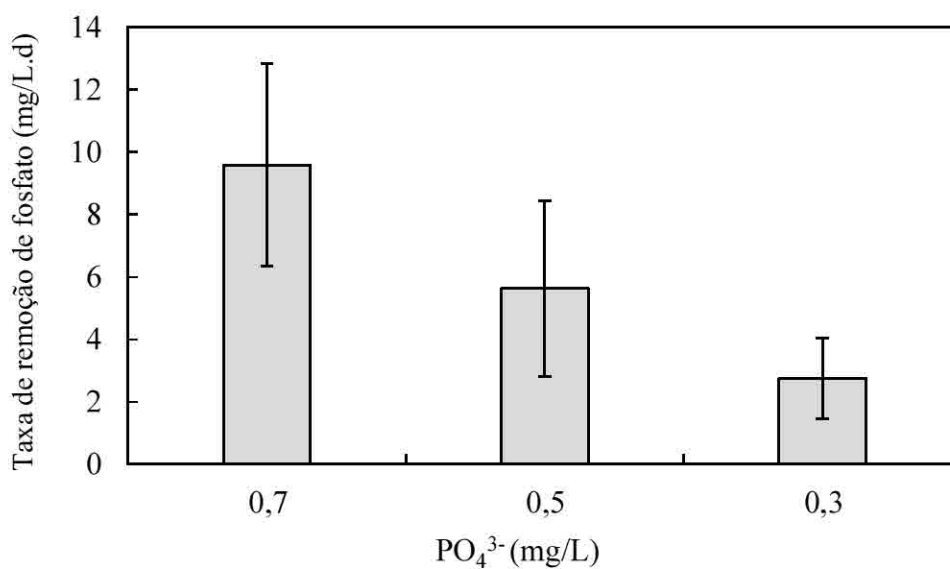


Figura 3. Taxa de remoção de fosfato (mg/L.d) por concentração inicial de fosfato (0,7; 0,5; 0,3 mg/L) (n=12). Barras de erro correspondem ao desvio padrão.

Já a tabela 2 mostra a taxa de remoção considerando o tempo final de 0,5h. Demonstrando que é possível remover em média 90% do fosfato adicionado.

Tabela 2. Taxa de remoção de fosfato (mg/L.d) para os primeiros 30 minutos de operação do reator.

Fosfato inicial [mg/L]	t=0,5h [mg/L]	Fosfato removido [mg/L]	Taxa remoção de PO_4^{3-} [mg/L.d]	Remoção [%]
0,67	0,04	0,63	30,14	93,49

0,47	0,05	0,42	20,30	89,81
0,28	0,03	0,25	11,89	88,86

É possível observar diferença considerável entre a taxa de remoção de fosfato para os primeiros 30 minutos e para tempos posteriores, isto provavelmente se dá devido a redução de nutriente (PO_4^{3-}) disponível e consequentemente a diminuição das reações.

3.3 Composição elementar da biomassa apresentou valores dentro do esperado

Informações sobre a composição da biomassa são de grande valia, pois permitem criar hipóteses sobre os mecanismos de remoção das bactérias.

Para a análise elementar da biomassa foram analisadas cinco amostras, sendo duas da concentração 0,7, duas da concentração 0,5 e uma da concentração de 0,3 $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$. Os resultados estão organizados de forma que foram feito médias entre cada um dos elementos, conforme indicado abaixo.

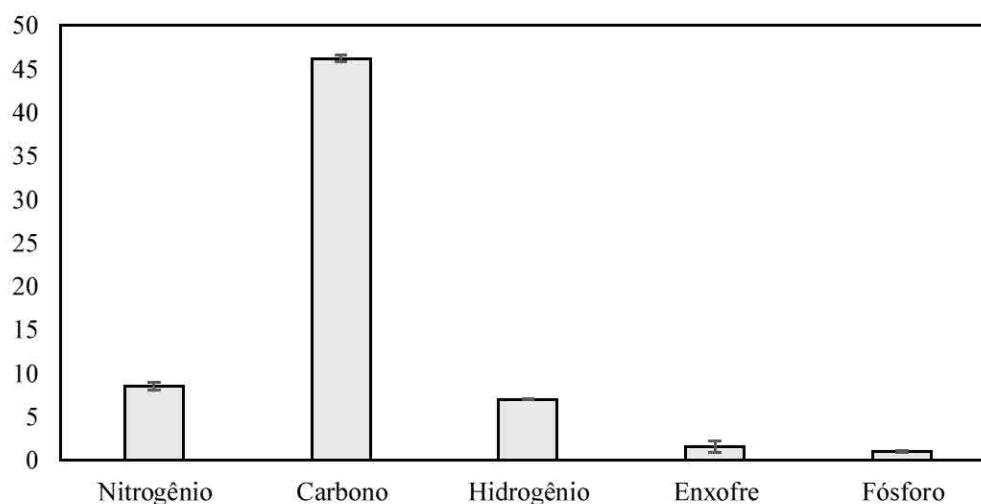


Figura 4. Composição da biomassa (%) por elemento químico. Barras de erro correspondem ao desvio padrão.

É possível observar que não houve grande variação na quantidade dos elementos com relação as diferentes concentrações de nutrientes. No que se refere ao fosfato, a sua composição se manteve em torno de 1%.

Considerando o fato que a composição da biomassa permaneceu estável, a hipótese é que a remoção do fosfato estava relacionada ao seu metabolismo e não ao acúmulo deste nutriente

4. Conclusão

O presente estudo demonstrou que o sistema de remoção hidrogenotrófica de fosfato é uma tecnologia capaz de atingir concentrações abaixo de $0,01 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{L}$ em 3 horas para cenários com menor carga de nutrientes, provando ser competitivo com as tecnologias existentes. Por utilizar um design já conhecido, é mais fácil de ampliar para escala real. Demais estudos são necessários para estudar mais usos para a biomassa.

Referências

White, P. J., & Hammond, J. P. (2009). *The Sources of Phosphorus in the Waters of Great Britain*. **Journal of Environment Quality**, 38(1), 13. doi:10.2134/jeq2007.0658

Hendriks, A., Langeveld, J., (2017). *Rethinking Wastewater Treatment Plant Effluent Standards: Nutrient Reduction or Nutrient Control?* **Environmental science and technology**.

Jöbgen, A., Palm, A., & Melkonian, M. (2004). *Phosphorus removal from eutrophic lakes using periphyton on submerged artificial substrata*. **Hydrobiologia**, 528(1-3), 123–142. doi:10.1007/s10750-004-2337-5

Kumar, P. S., Korving, L., van Loosdrecht, M. C. M., & Witkamp, G.-J. (2019). *Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis*. **Water Research X**, 100029. doi:10.1016/j.wroa.2019.100029

Thomann, R. V.; Mueller, J. A., 1987. **Principles of Surface Water Quality Modeling and Control**. Harper Collins Publishers.

Arceivala, S.J.,(1981). **Wastewater Treatment and Disposal**. Marcel Dekker Inc, New York.

Sperling, E. V, 1994. Avaliação do estado trófico de reservatórios tropicais. **Revista Bio**.

Reitzel, K., Andersen, F. Ø., Egemose, S., & Jensen, H. S. (2013). *Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water*. **Water Research**, 47(8), 2787–2796. doi:10.1016/j.watres.2013.02.051

Carvalho, L., McDonald, C., de Hoyos, C., Mischke, U., Phillips, G., Borics, G., ... Cardoso, A. C. (2013). *Sustaining recreational quality of European lakes: minimizing the health risks from algal blooms through phosphorus control*. **Journal of Applied Ecology**, 50(2), 315–323. doi:10.1111/1365-2664.12059

Ross, G., Haghseresht, F., & Cloete, T. E. (2008). *The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock®, a phosphorus binding clay*. **Harmful Algae**, 7(4), 545–550. doi:10.1016/j.hal.2007.12.007

Van Oosterhout, F., & Lürling, M. (2012). *The effect of phosphorus binding clay (Phoslock®) in mitigating cyanobacterial nuisance: a laboratory study on the effects on water quality variables and plankton*. **Hydrobiologia**, 710(1), 265–277. doi:10.1007/s10750-012-1206-x

Matassa, S. (2016) **Exploring protein production by hydrogen-oxidizing microbiomes**. PhD thesis, Ghent University, Belgium.

Manahan, S. E. (2010). **Environmental Chemistry**. 9th edition. Boca Raton

Aragno, M., Schlegel, H. G. (1981). **The hydrogen-oxidizing bacteria**. Springer-Verlag, New York, N.Y.

Boelee, NC. (2013). **Microalgal Biofilms for Wastewater Treatment**. PhD Dissertation. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.

Peterson S.A., Sanville W.D., Stay F.S. and Powers C.F. (1974). **Nutrient Inactivation as a Lake Restoration Procedure - Laboratory Investigations**. National Environmental Research Center. US EPA, Carvallis, Oregon. Report number: EPA-660/3-74- 032.

Barbosa et al. (em preparação)