

## II-308 - SISTEMA BIOELETROQUÍMICO (MICROBIAL FUEL CELL - MFC) COMO ALTERNATIVA PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

**Adriana Yukie Tomita Nakagama<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pelo Centro Universitário SENAC. Mestranda em Recursos Minerais e Hidrogeologia no IGc - USP. Colaboradora na COBRAPE - Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos.

**Alexandra Vieira Suhogusoff**

Geóloga, Profa. Dra. Titular do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc - USP), Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental.

**Rodrigo de Freitas Bueno**

Engenheiro Ambiental e Biólogo. Prof. Doutor do Centro de Engenharia, Modelagem Aplicada e Ciências Sociais da Universidade Federal do ABC – UFABC.

**Ricardo Hirata**

Geólogo, Vice Diretor do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS|USP) e Professor Titular do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc - USP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Persépolis, 30 Cidade Dutra - São Paulo - SP – CEP: 04805-200 - Brasil - Tel: (11) 98925-7759 - e-mail: adriananakagama@usp.br

### RESUMO

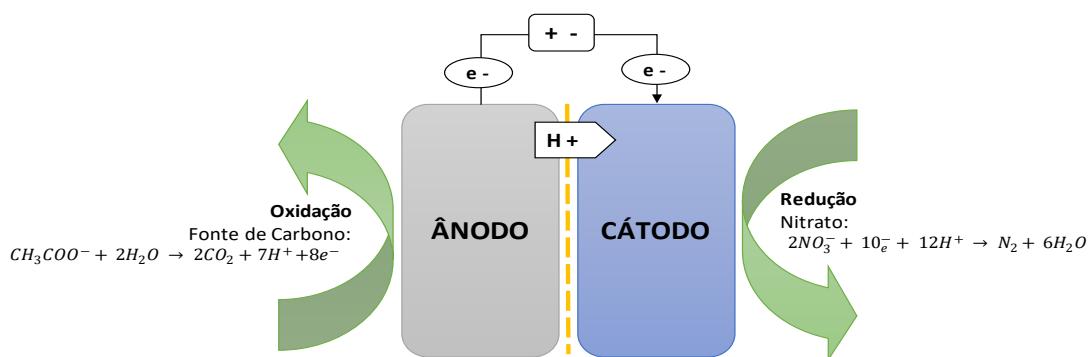
O nitrato nas águas subterrâneas é considerado um dos principais problemas com relação aos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011, tendo em vista que a ingestão de altas concentrações de nitrato ou nitrito estão associados a doenças como a metahemoglobinemia. Concentrações insidiosas e persistentes têm sido detectadas na rede de monitoramento das águas subterrâneas da CETESB (2016), além dos registros de aumento da concentração em poços de abastecimento público (SABESP, 2015). Os tratamentos existentes consistem, em sua maioria, em processos físico-químicos estes ainda apresentam como característica altos custos atrelados, o presente trabalho estudou um processo alternativo para remoção de nitrato, trata-se de um sistema bioeletroquímico, também conhecido como MFC (Microbial Fuel Cells), que utiliza de microorganismos para desnitrificação. O tratamento consiste no uso de processos biológicos potencializados pelo processo de eletrolise, onde é aproveitado os principais pontos característicos de cada processo de forma combinada. O sistema foi testado em escala de bancada, onde avaliou-se a remoção de nitrato frente a uma taxa de aplicação de 1 mL/min com uma concentração 15 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Os resultados iniciais no período de 63 dias atingiram 94% de eficiência.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microbial Fuel Cells, MFC, Sistema Bioeletroquímico, remoção de nitrato, águas subterrâneas.

### INTRODUÇÃO

O nitrato é tido como o principal indicador dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011 correlacionado a contaminação de águas subterrâneas, levando em consideração que a ingestão de altas concentrações de nitrato e/ou nitrito estão associados a doenças como a metahemoglobinemia. Concentrações insidiosas e persistentes têm sido detectadas na rede de monitoramento das águas subterrâneas da CETESB desde a primeira campanha em 1990-1994 até a atual campanha publicada (2013-2015), além dos registros de aumento da concentração em poços de abastecimento público (SABESP, 2015). Os principais tratamentos existentes para remoção de nitrato baseiam-se em processos físico-químicos através de técnicas como osmose reversa, membranas de troca iônica e técnicas de eletrodiálise, tais processos têm como principal desvantagem os custos atrelados e produção de subprodutos (MOHSENI-BANDPI *et al.*, 2013). O presente trabalho estudou um processo alternativo para remoção de nitrato, trata-se de um sistema bioeletroquímico, também conhecido como MFC (Microbial Fuel Cells), que utiliza de microorganismos para desnitrificação. De modo geral o interesse pelos processos bioeletroquímicos surgiu inicialmente devido ao seu potencial de geração de energia. A ideia advém da produção de células combustíveis com capacidade de utilizar microrganismos para oxidar matéria orgânica e liberar elétrons no ânodo, sem a necessidade de realizar o processo de oxidação catalítica através de catalisadores metálicos,

como ocorre em processos que utilizam células de combustível convencionais (LOGAN, 2009). A partir dos estudos iniciais foram propostas diversas aplicações para o processo como produção de produtos químicos, biosensores e tratamento de efluentes. A reação de oxidação microbiana na câmara do ânodo é o princípio comum para quase todos os reatores que utilizam este sistema. O sistema estudado consiste basicamente em uma câmara anódica onde ocorre a oxidação da matéria orgânica e uma câmara catódica onde ocorre o processo de redução do nitrato à nitrogênio gasoso, entre as câmaras é utilizada uma membrana de troca iônica de forma a permitir somente a passagem de prótons da câmara anódica para a catódica, além de impedir a difusão de oxigênio para a câmara catódica. A Figura 1 mostra de forma resumida o processo bioeletroquímico utilizado nesse estudo.



**Figura 1: Representação do processo no Sistema Bioeletroquímico**

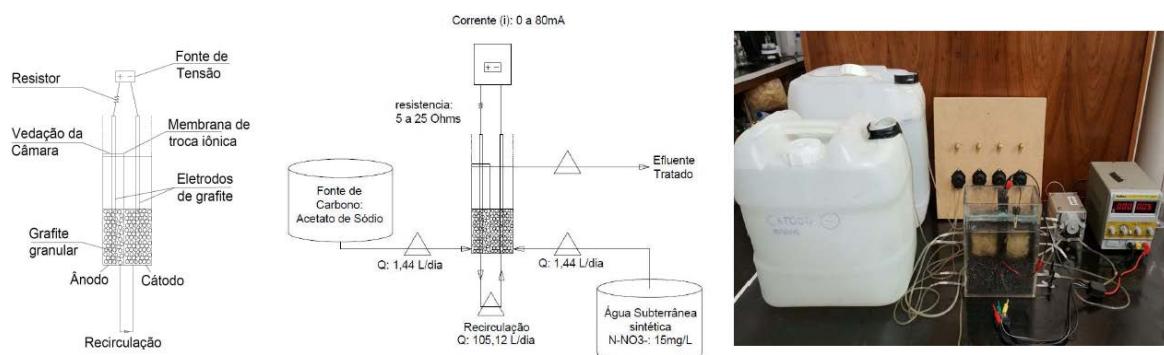
O processo de oxidação da matéria orgânica no ânodo pode gerar energia através dos elétrons excedentes da reação, que são transferidos pelos eletrodos para o cátodo. A pesquisa visa avaliar a performance do sistema em condições climáticas regionais, através da eficiência de remoção de nitrato e da eficiência de Coulomb utilizada para avaliar sistemas de remoção de nitrato. A pesquisa foi desenvolvida em escala de bancada, os ensaios e análises foram realizados em parceria com o Laboratório de Hidráulica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a membrana de troca iônica utilizada fora doada pela Membranes International Inc.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Construção, enriquecimento e operação da célula de combustível microbiana

Um sistema bioeletroquímico (MFC) com dois compartimentos foi construída em acrílico, sendo um compartimento utilizado como câmara anódica com volume total de 450 cm<sup>3</sup> e outro como câmara catódica tendo volume total de 600 cm<sup>3</sup>. As câmaras foram preenchidas com grafite granular da marca SUPERGRAF 08, (Graphitas Com. e Rep. Ltda, Brasil) com diâmetro entre 1,0-1,7 mm, deixando um volume de líquido por cada compartimento de aproximadamente 200 cm<sup>3</sup>. Dois eletrodos de grafite em formato de "placa" (200 x 20 x 5 mm, Graphitas Com. e Rep. Ltda, Brasil) foram ligados à resistência externa regulável para fechar o circuito elétrico. Uma membrana de troca catiônica (CEM) (Ultrex CMI-7000, Membrane International, EUA) foi utilizada para separar os compartimentos. Conforme especificações técnicas do fabricante, a membrana foi previamente imergida em uma solução de 5% de cloreto de sódio (NaCl) por 12 horas, de forma a promover a hidratação e expansão da membrana. Um resistor variável (ajustado em 5 Ohms) conectou ânodo e cátodo e a corrente foi determinada usando a lei de Ohm. A alimentação do sistema teve vazão constante a uma taxa de 1,44 L/dia (1mL/min) nos compartimentos anódico e catódico. Um *loop* de recirculação interna de 105 L/dia (73mL/min) foi colocado entre os compartimentos para manter boas condições de mistura, evitar gradientes de concentração e o entupimento da matriz granular. O sistema operou em temperatura ambiente (22 a 25°C). A Figura 1 mostra a configuração e componentes do sistema de MFC utilizado nesse estudo.

**Figura 1: Configuração e componentes do sistema de MFC**



O ânodo e o cátodo foram inoculados com um consórcio microbiano “lodo biológico” de uma estação de tratamento de esgoto doméstico que opera com remoção de material orgânico e nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) (SABESP, São Paulo, Brasil). Foi adicionado um volume de aproximadamente 30% do volume útil de cada câmara, a concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) do inóculo foi de aproximadamente de 3,0 g/L. Após a inoculação a MFC (câmaras anódica e catódica) foram alimentadas com a água sintética de modo a diminuir as variáveis e permitir a aclimatação do sistema e estabilidade do processo. Na fase de aclimatação e modo MFC, o sistema foi alimentado com água subterrânea sintética com concentração de nitrito de 15,0 mgNO<sub>3</sub>-N/L, com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 8,75 h

**Tabela 1: Resumo das condições da investigação experimental**

Testes:	Vazão de alimentação (cátodo/ânodo)	Vazão de recirculação (cátodo/ânodo)	TDH (horas)	Modo de operação	Tempo de operação
Aclimatação	1,44 L/dia	105 L/dia	8,75	Círculo aberto	30 dias
Teste 1	1,44 L/dia	105 L/dia	8,75	Círculo aberto	63 dias

#### **Características da solução fonte de carbono (ânodo) e da água subterrânea sintética (cátodo)**

A alimentação do ânodo foi feita através de uma solução com acetato enriquecido com as seguintes características (Puig et al., 2012): 450 mg/L CH<sub>3</sub>COONa, 152,5 mg/L NaHCO<sub>3</sub>, 9,55 mg/L NH<sub>4</sub>Cl, 340,7 mg/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 150 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 1,75 mg/L CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 11,25 mg/L, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 1,62 mg/L KCl, e 0,1 mL/L de solução de microelementos (1 g/L EDTA, 1 g/L FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 70 mg/L ZnCl<sub>2</sub>, 100 mg/L MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 6 mg/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 130 mg/L CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 2 mg/L CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 24 mg/L NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 36 mg/L Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 238 mg/L CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, [adaptado de Rabaey, K., 2005]). A água subterrânea sintética que alimentou o cátodo teve as seguintes características: 244 mg/L NaHCO<sub>3</sub>, 15 mg/L NaNO<sub>3</sub>-N, 545 mg/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 240 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 2,8 mg/L CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 18 mg/L MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 2,6 mg/L KCl, e 0,1 mL/L da solução de microelementos.

#### **Métodos analíticos**

Foram realizadas regularmente análises de demanda química de oxigênio (DQO), pH, temperatura, série nitrogenada (NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>3</sub>-N), carbono orgânico total (COT), cloreto e condutividade elétrica. A coleta e análise dos parâmetros seguiram a metodologia de procedimentos conforme descritas no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2005). As análises de NO<sub>3</sub>-N e NO<sub>2</sub>-N foram realizadas em um cromatógrafo de íons (Dionex-100, coluna ASCR2\_mm e CSCR2\_mm).

## RESULTADOS OBTIDOS

### FASE DE ACLIMATAÇÃO

A Fase de aclimatação teve duração de 30 dias e durante esse período foi realizado ajustes operacionais. Os resultados iniciais, mostraram uma boa adaptação do lodo biológico e estabilidade à condição operacional proposta no estudo, após esse período foi considerado o término da fase de aclimatação e início na investigação experimental com suas devidas fases.

### REMOÇÃO DE NITRATO

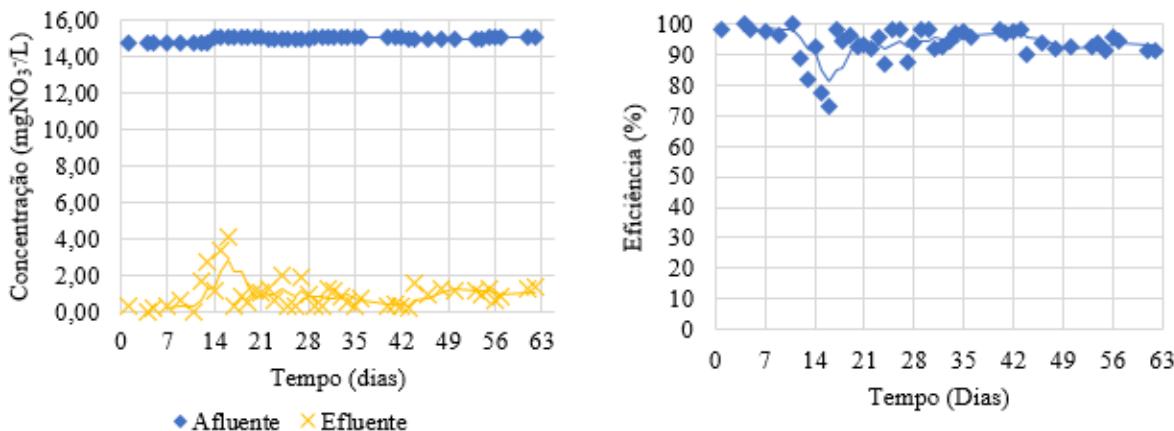
Na Tabela 2 apresentam-se os resultados das concentrações de nitrato e a eficiência média de remoção obtida durante os testes de operação do sistema bioeletroquímico. Nota-se que para um a concentração média de 14,94 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L no afluente se obteve uma remoção média de nitrato de 93,6% o que resultou em um efluente com 0,96 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, valor dentro do recomendado pela Portaria MS nº 2914/2011.

**Tabela 2: Resultados das concentrações de nitrato e eficiência de remoção obtidos na Fase I do estudo**

VARIÁVEIS	Resultados		
	Afluente (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	Efluente (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	Efic. (%)
<b>MÉDIA</b>	14,94	0,96	93,60
<b>MÁXIMO</b>	15,02	0,00	100,00
<b>MÍNIMO</b>	14,75	4,07	72,90
<b>DP</b>	0,10	0,82	5,50
<b>CV</b>	0,01	0,86	0,10
<b>n</b>	46	46	46

A Figura 3 apresenta os resultados da série temporal com média móveis de 4 termos das concentrações de nitrato e a eficiência de remoção obtidos durante a Fase I. Nota-se que o processo se manteve estável durante todo o tempo de avaliação. No período houve picos de 4,0 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (dia 14), no entanto ainda dentro do limite estabelecido pela portaria MS nº 2914/2011 que é de 10,0 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L.

**Figura 3: Resultados da série histórica das concentrações de nitrato e eficiência de remoção**



## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

Os resultados obtidos até o momento (Fase I), demonstraram que o sistema teve uma boa eficiência em termos de remoção de nitrato. Espera-se durante o desenvolvimento da pesquisa atingir altas eficiências de remoção

de nitrato com baixos tempos de detenção hidráulica e se verificar o potencial uso de uma fonte de energia externa de modo a se otimizar ainda mais a performance do sistema bioeletroquímico. Em síntese é possível realizar um tratamento com excelentes propriedades técnicas, em sistemas mais compactos e econômicos em comparação com as diversas opções disponíveis para a remoção de nitrato em águas subterrâneas, de forma que se entende ser oportuno o reconhecimento das condições necessárias de operação e suas propriedades relativas à remoção desse composto, de modo a difundir essa tecnologia no país.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário oficial da União, 2011.
2. COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP. Tratamento de Água / Poços Profundos. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=34>>. Acesso em 19/11/2015.
3. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Relatório, 2013-2015. São Paulo Brasil, 2016.
4. FEDERATION, W. E., & AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, Dc, USA, 2005.
5. LOGAN, B. E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews / Microbiology* Vol. 7, 2009.
6. MOHSENI-BANDPI, A.; ELLIOTT, D. J.; ZAZOULI, M. A.. Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 11, n. 1, p. 35, 2013.
7. POUS, N.; PUIG, S.; COMA, M.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J.. Bioremediation of nitrate-polluted groundwater in a microbial fuel cell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 9, p. 1690-1696, 2013.
8. PUIG, S.; COMA, M.; DESLOOVER, J.; BOON, N.; COLPRIM, J.; BALAGUER, M. D.. Autotrophic denitrification in microbial fuel cells treating low ionic strength waters. *Environmental science & technology*, 46(4), 2309-2315, 2012.
9. VIRDIS, B.; RABAHEY, K.; YUAN, Z.; KELLER, J.. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. *Water research*, v. 42, n. 12, p. 3013-3024, 2008.