

II-569 - LEDS PARA OTIMIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE MICROALGAS VISANDO A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE EFLUENTES

Ludymyla Marcelle Lima Silva⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Mestranda em Engenharia Ambiental na UFOP.

Gabriela Marangon Zuccari da Silva⁽²⁾

Graduanda em Ciências Biológicas pela UFOP.

Anibal da Fonseca Santiago⁽³⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. Doutor em Engenharia Civil pela UFV. Professor do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas da UFOP.

Deyse Almeida dos Reis⁽⁴⁾

Bióloga, mestre e doutoranda em Engenharia Ambiental na UFOP.

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário, Morro do Cruzeiro– Ouro Preto - MG - CEP: 35400-000 - Brasil - Tel: (31) 3559 1359 - e-mail: ludymyla.marcelle@gmail.com

RESUMO

A remoção de nitrogênio dos efluentes é necessária, pois esse nutriente pode causar quando em excesso impactos ambientais negativos, como a eutrofização e a toxicidade para ictiofauna e outros organismos. Os fotobiorreatores com microalgas são uma opção de tratamento de efluentes para remover nutrientes e outros poluentes, e quando aliados aos LEDs apresentam baixo consumo energético. O presente trabalho avaliou a eficiência de cinco fotobiorreatores, em escala de laboratório, para tratar efluente doméstico. O ensaio foi realizado em batelada, com um volume de 24 L. Todos os fotobiorreatores mostraram-se eficientes para a remoção de nitrogênio, atingindo valores acima de 50%, e para crescimento de biomassa algal, que atingiu valores superiores a 150 mg/L para todos os reatores a partir do quarto dia.

PALAVRAS-CHAVE: LED, Microalgas, Fotobiorreator, Nitrogênio, Tratamento de Efluente.

INTRODUÇÃO

O aumento da população teve como consequência o aumento do volume de efluentes domésticos, esses apresentam em sua composição: água, matéria orgânica, macro e micronutrientes, patógenos, etc. Dentre os nutrientes encontrados nos esgotos, o nitrogênio é de fundamental importância ambiental em virtude de ser indispensável ao crescimento dos seres vivos. Porém seu lançamento em corpos d'água pode desencadear o crescimento de algas e macrófitas aquáticas, que leva à ocorrência da eutrofização. O N nos corpos d'água ainda pode ser tóxico, em algumas formas, para organismos vivos.

O nitrogênio deve ser removido dos efluentes para evitar impactos ambientais negativos. Além disso, avanços em direção às estações de tratamento de esgotos (ETEs) sustentáveis apontam para a necessidade de seu reaproveitamento. A recuperação traz benefícios ambientais e econômicos, visto que a fixação de nitrogênio atmosférico (processo *Haber-Bosch*) tem um elevado consumo energético. Pesquisas mostraram que aproximadamente 30% dos fertilizantes nitrogenados acabam no esgoto doméstico (BLEKEN e BAKKEN, 1997; MULDER, 2003). Assim, estima-se que a recuperação de nitrogênio presente no esgoto doméstico seja capaz de suprir ~ 30% da demanda atual desse elemento na agricultura, minimizando a produção antrópica de fertilizantes e seus impactos ambientais negativos.

Uma nova concepção de sistemas de tratamento de efluentes sustentável estabelece o aproveitamento dos subprodutos gerados (Figura 1). Alguns países de alta renda já têm utilizado essa nova concepção de tratamento, entretanto os países de baixa renda estão distantes dessa realidade. Por exemplo, no Brasil somente 37,5% do volume de esgotos recebe algum tipo de tratamento antes de sua disposição final (SNIS, 2011). Dos locais onde existe tratamento, apenas 57,1% apresentam tratamento secundário e 9,0% tratamento terciário (IBGE, 2008). Sabe-se que mesmo após o tratamento secundário, o esgoto doméstico pode apresentar elevadas concentrações de nutrientes.

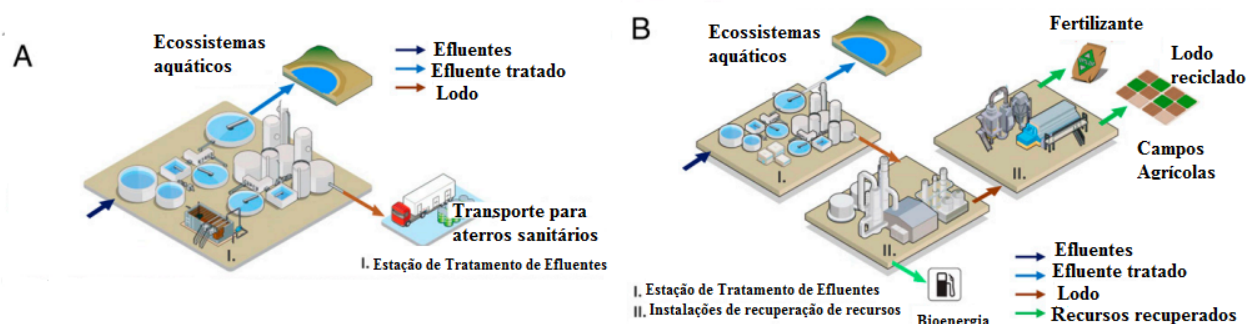


Figura 1A -Estações de tratamento de efluente convencional; 1B - Nova concepção de estações de tratamento de efluentes. Fonte: adaptado de Wang et al. (2014).

As microalgas podem ser utilizadas para remover e recuperar o nitrogênio dos efluentes. Esses microorganismos podem ser cultivados em sistemas abertos, como em lagoas de alta taxa (LAT), ou em fotobiorreatores, que apresentam como vantagem a maior produção de biomassa. Os fotobiorreatores podem ser definidos como um recipiente fechado (ou parcialmente fechado) que visam de maneira fototrófica (crescimento de um ser vivo orientado sob a influência da luz) fornecer energia a partir de iluminação solar ou artificial (Figura 2). Podem ser construídos com diferentes materiais: policloreto de vinila (PVC), vidro, fibra de vidro, poliuretano, tijolos (CHISTI, 2005).

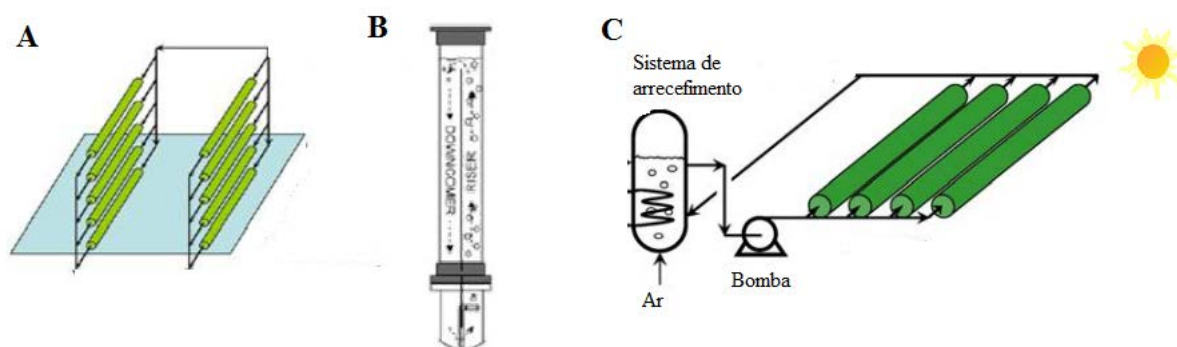


Figura 2 –Fotobiorreatores (A- Tubular vertical, B- Airflit, C- Tubular horizontal). Fonte: A e C- Chisti, (2007); B- Guimarães, (2012).

O sucesso no crescimento de microalgas pode ser alcançado com uma quantidade suficiente de gás carbônico (CO_2), e um meio de cultivo que contenha os macronutrientes (nitrogênio e fósforo), ambos presentes no esgoto (CHEN et al., 2013). Enquanto crescem, as microalgas removem os nutrientes do efluente e fornecem oxigênio para a degradação aeróbia da matéria orgânica pelas bactérias. Essas por sua vez produzem o CO_2 que é um produto da respiração, e serve como fonte de carbono para as microalgas. Diversos estudos afirmam que as microalgas podem apresentar taxa de crescimento elevada quando cultivadas em efluentes (YUN et al., 1997; CHO et al., 2011; MUTANDA et al., 2011).

A energia utilizada pelas microalgas pode vir de radiação luminosa (solar ou artificial) ou de ligações químicas de compostos orgânicos. A luz solar é um recurso natural gratuito, mas varia com o ciclo diário (em média, dez horas de luz por dia, variando ainda o ângulo de ataque do fluxo luminoso sobre a superfície terrestre), estação do ano (equinócio tem radiação média uniforme, solstício tem radiação média concentrada em um hemisfério) e latitude (equador é, em geral, mais iluminado), fatores esses que limitam o crescimento da biomassa algal. Além disso o excesso de iluminação pode causar o fenômeno de fotoinibição dinâmica ou crônica.

Para contornar essas limitações em luz natural, pode-se socorrer à iluminação artificial. Ela possibilita produção diária contínua, pois assume o papel da radiação solar. Os Diodos Emissores de Luz (LEDs) vem de encontro com a necessidade desta iluminação, visto que tem baixo consumo energético, baixa geração de calor e alta durabilidade. Além disso, são livres de substâncias tóxicas ou poluentes (CHEVREMONT, 2012).

Os LEDs são constituídos por duas camadas diferentes de semicondutores em estado sólido, que convertem energia elétrica em luz monocromática, formando uma junção denominada P-N. O lado P contém lacunas (falta de elétrons) enquanto o lado N contém cargas negativas em excesso (excesso de elétrons). Quando polarizado diretamente, os elétrons e lacunas movimentam-se em direção ao mesmo ponto. A combinação entre esses elementos resulta na emissão de fótons (Figura 3).

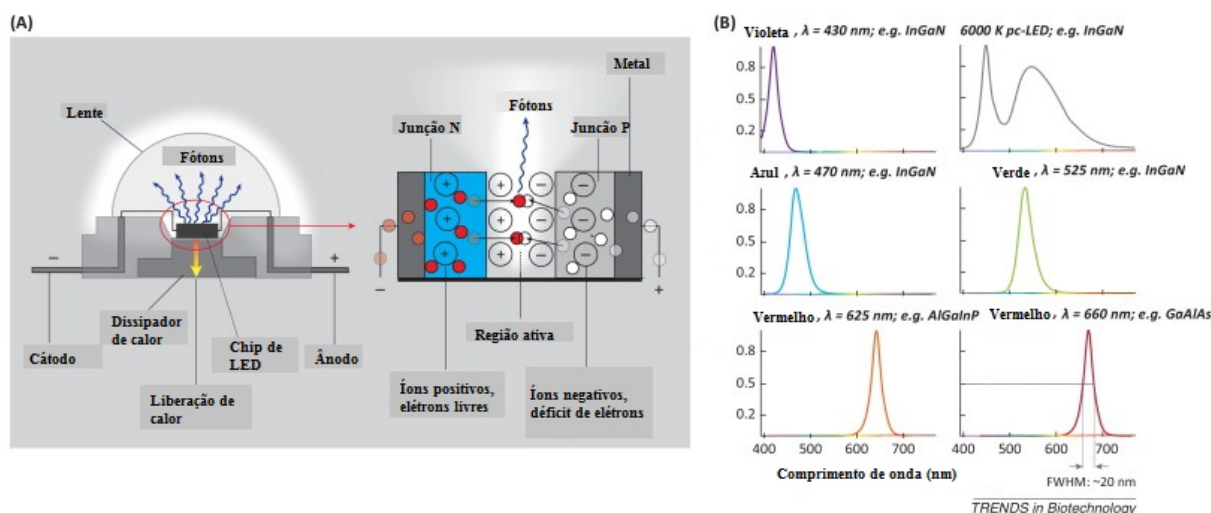


Figura 3A- Diagrama simplificado de como um Led emite luz; 3B- Espectro de luz emitido por diferentes cores de LED. Fonte: SCHULZE et al. (2014).

De acordo com Yan et al. (2013), Wang et al. (2007) e Amini et al. (2014) a eficiência de remoção de nutrientes é significativamente afetada pelo comprimento de onda e intensidade do fluxo luminoso e pelas espécies de microalgas. Chen et al. (2010) estimaram que para um fotobiorreator de 40L o consumo em kW/h com o uso de lâmpadas fluorescentes era de 40,32, enquanto que para o mesmo fotobiorreator com lâmpadas de LED o consumo foi de 20,16. Ou seja, uma redução de 50% no consumo o que torna o uso de LEDs atrativo, visto seus benefícios citados anteriormente.

Para garantir um melhor aproveitamento energético pode se selecionar um intervalo específico de comprimento de onda que promove melhor crescimento das algas, ou remoção de determinado nutriente. Wang et al. (2007) verificaram que os LEDs na cor vermelha com fluxo luminoso de $1500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ promovem melhores taxas de crescimento de *Spirulina platensis*, cerca de 70 – 110 mg/L.

Yan et al. (2013) avaliaram o tratamento de efluente sintético doméstico com o uso de microalgas da espécie *Chlorella vulgaris*, e concluíram que o LED na cor vermelha apresenta melhores taxas de crescimento da biomassa (acima de 100%) e de remoção de nitrogênio (> 88%). O fluxo luminoso ótimo depende da densidade populacional de microalgas, sendo que intensidades melhores estão na faixa de 1000 a $2500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Ao utilizarem uma cultura de *C. vulgaris* para tratar um efluente resultante da fermentação anaeróbia de esgotos, onde foram utilizados LEDs como fonte de energia, Yan et al. (2013) alcançaram eficiências semelhantes para as cores vermelha e amarela na remoção de nitrogênio e matéria orgânica. Segundo esses autores, o efeito de remoção da cor azul foi inferior as demais, devido ao fato que as bandas de absorção da clorofila a não estarem presentes no comprimento de onda desta cor. A luz branca apresentou um efeito de remoção intermediário entre o vermelho e amarelo. As melhores taxas de crescimento também foram as o vermelho e amarelo.

Katsuda et al. (2004) propôs que a iluminação com LED vermelho é adequado para o crescimento de células de microalgas, enquanto a mudança para iluminação com LED azul pode melhorar a produção do corante astaxantina por *Haematococcus pluvialis*. Além do potencial para tratar efluentes as microalgas e LEDs podem gerar produtos para a indústria alimentícia, farmacêutica, cosméticos, etc.

Atualmente buscam-se sistemas de tratamento que aliem a sustentabilidade e que tenham baixo consumo energético, nesse contexto o uso de fotobiorreatores com microalgas e iluminados por LEDs apresenta-se como uma alternativa tecnológica. Esses sistemas podem ter baixo custo operacional, simples operação e produzir biomassa algal, que pode ser convertida em novos produtos, como biofertilizantes e biodiesel. A partir disso, esse trabalho objetiva avaliar a remoção de nitrogênio das microalgas cultivadas em esgoto doméstico sintético sob diferentes intensidades de luz com o uso do LED na cor branca.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) na cidade de Ouro Preto/MG. Foi avaliada a remoção de nitrogênio de efluentes em cinco fotobiorreatores de microalgas iluminados por LEDs.

Fotobiorreatores

Os fotobiorreatores foram construídos em polietileno com um volume útil de 24 L; uma bomba de aquário submersa, Salor Better (SB1000A) e uma placa luminosa. A bomba promoveu uma agitação lenta, objetivando uniformizar o contato da biomassa com a luz artificial disponibilizada na superfície do líquido. A placa luminosa foi construída em uma estrutura de madeira para ficar a 10 cm da lâmina d'água. Foram testados LEDs com fluxos luminosos e características distintas, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Características dos LEDs

Modelo	Fluxo luminoso medido abaixo da lâmpada	Fluxo luminoso distribuído na superfície do reator	Potência de consumo (W)	Temperatura de cor (K)
Lâmpada LED PAR 30/E27	4500 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	390 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	34,0	3000
Lâmpada LED PAR 650h03-D-65K	1500 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	52 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	20,0	6500
Fita de LED 3528 IP20 3M	160 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	160 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	20,6	2700

Fonte: autores (2015).

Foram realizados dois experimentos, com três configurações diferentes de LEDs (Figuras 4, 5 e 6). Na Tabela 2 está o fluxo luminoso de cada fotobiorreator utilizado.

Tabela 2 - Fluxo luminoso dos fotobiorreatores

	Experimento 1	Experimento 2
Reator 1	390 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	390 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Reator 2	160 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	52 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Reator 3	---	160 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Fonte: autores (2015).

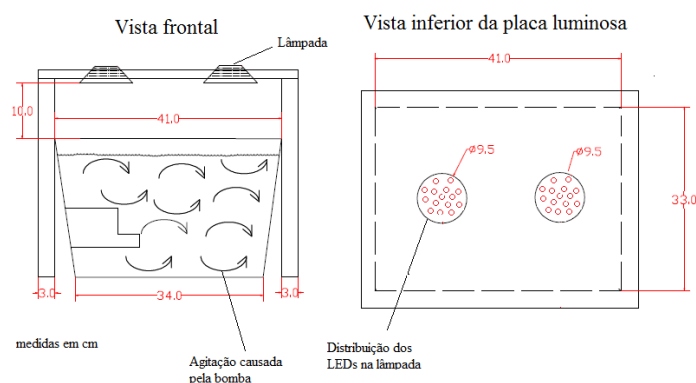


Figura 4 - Reator com Lâmpada LED PAR 30/E27. Fonte: autores (2015).

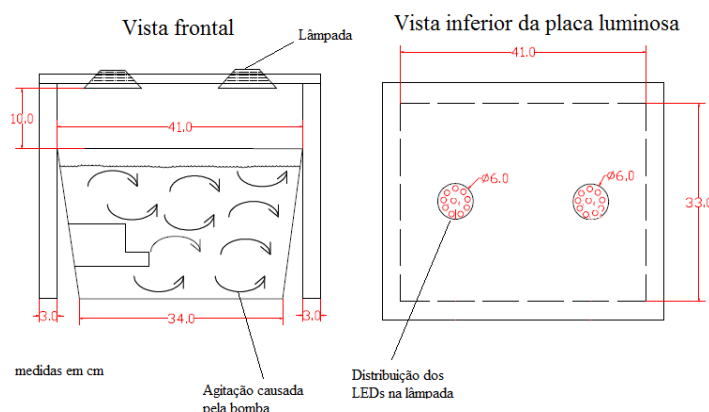


Figura 5 – Reator com Lâmpada LED PAR 650h03-D-65K. Fonte: autores (2015).

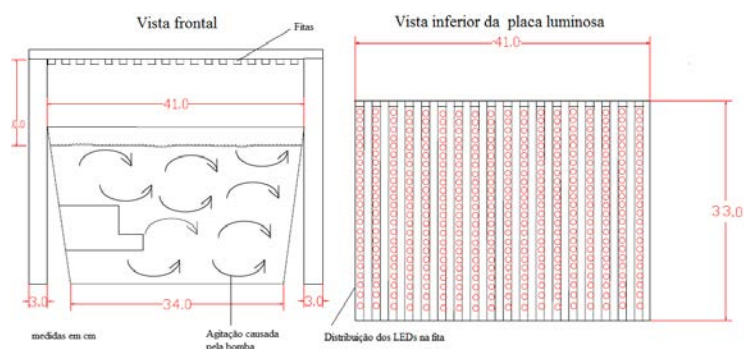


Figura 6- Reator Fita de LED 3528 IP20 3M. Fonte: autores (2015).

Em cada fotobiorreator foi adicionado 20,4 L de efluente e 3,6 L de inóculo. A placa luminosa fornecia iluminação constante, garantindo um fluxo luminoso às microalgas para a realização da fotossíntese. Com intuito de não haver interferência externa de luminosidade, os fotobiorreatores foram operados dentro de uma estrutura que não permitia a passagem de luz externa.

Efluente

No primeiro experimento foi utilizado efluente sintético, elaborado segundo Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) (1996), pesquisas anteriores que utilizaram microalgas e LEDs para

tratamento de efluentes também o elaboraram segundo essa fonte. Esse efluente apresenta menores riscos à saúde e segurança dos pesquisadores. Houve um acréscimo do reagente extrato de carne em pó (Himedia - RM003) ao efluente. A modificação foi necessária para que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentasse valores similares aos do efluente doméstico real, que se apresenta na faixa de 450- 800mg/L de acordo com Von Sperling (2005).

No segundo experimento foi utilizado efluente de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Itabirito/MG (Figura 7).



Figura 7 - Reator UASB ETE Itabirito (A- Topo do reator; B- Caixa receptora do efluente após a saída do UASB; Momento da coleta do efluente). Fonte: autores (2015).

Inóculo

O inóculo foi produzido a partir de três litros de amostra (que continha um consórcio de espécies de microalgas) proveniente de um tanque de criação de tilápias, localizado no Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da UFOP. A escolha deste ambiente para a amostra deu-se por ser um ambiente com acúmulo de nutrientes, o que favorece o crescimento de microalgas.

Com o intuito de fornecer as condições necessárias para o crescimento das microalgas, a amostra do tanque foi misturada com 17 L de efluente doméstico, conforme descrito no item anterior. Para fornecer energia luminosa para o crescimento das microalgas, o inóculo foi cultivado com LEDs, no primeiro experimento esse processo foi realizado com a Fita de LED autoadesiva 3M, no experimento dois o crescimento do inóculo foi com a lâmpada LED PAR 650h03-D-65K.

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) é a medida indireta utilizada para quantificar a presença biomassa. Quando os SSV apresentaram concentração de 300 mg/L, os fotobiorreatores foram inoculados. Ressalta-se que o inóculo apresentava pH de 8,7 e oxigênio dissolvido (OD) de 9 mg/L.

Monitoramento

O experimento teve duração de 16 dias e as análises de pH, Oxigênio Dissolvido (OD), temperatura e Demanda Química de Oxigênio (DQO) filtrada foram realizadas diariamente, sendo utilizado para as três primeiras o multiparâmetro HACH HQ40d, com as sondas de Luminescência ótica para Oxigênio Dissolvido (LDO101) e pH (pHC101). Para a temperatura padronizou-se o uso do valor indicado pelo termômetro do eletrodo de pH.

As análises de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Total Kjeldahl filtrado (NTK_f), Nitrogênio Amoniacal, Nitrito, Nitrato, Clorofila *a* (membrana de 1,2 µm), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Suspensos Totais (SST) foram feitas a cada dois dias. A metodologia utilizada nas análises estão descritas na Tabela 1. Para as análises filtradas as amostras foram submetidas ao processo de filtração a vácuo com membrana de nitrocelulose com porosidade de 0,45 µm.

Tabela 1- Metodologias

Análise	Metodologia
Clorofila <i>a</i>	Nush, 1981
DQO _f	APHA (2012) 5220 D
NTK	APHA (2012) 4500 D
NTK _f	APHA (2012) 4500 D
Nitrogênio Amoniacal	APHA (2012) 4500 C
Nitrito	HACH 8507
Nitrato	HACH 8171
SSV	APHA (2012) 2540 B
SST	APHA (2012) 2540 A
OD	Eletrodo LDO 101
pH	Eletrodo pH 101
Temperatura	Eletrodo pH 101

Fonte: autores (2015).

Balanco de massa do nitrogênio

Para estimar a proporção de nitrogênio na biomassa algal e bacteriana dos fotobiorreatores foi utilizado o modelo proposto por Park e Craggs (2011). A partir da equação 1, estimou-se a concentração de nitrogênio algal e bacteriano.

$$\text{NTK} = \text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{PON} (\text{AON} + \text{BON}) + \text{DON} \quad (\text{equação 1})$$

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ = nitrogênio amoniacal

PON= nitrogênio orgânico particulado

BON= nitrogênio orgânico bacteriano

DON = nitrogênio orgânico dissolvido

AON= nitrogênio orgânico algal

Nesse método a análise de NTK que consiste na soma do nitrogênio amoniacal e do nitrogênio orgânico, pode ser separado em duas frações – nitrogênio orgânico particulado (PON) e nitrogênio orgânico dissolvido (DON). Considerando que nos fotobiorreatores existe um consórcio de bactérias e microalgas, o PON representa o nitrogênio que estava contido nesses microorganismos, logo o PON pode ser subdividido em nitrogênio orgânico algal (AON) e nitrogênio orgânico bacteriano (BON). O DON representa o nitrogênio que estava no líquido e que podia ser assimilado pelas microalgas, esse foi calculado pela diferença entre o NTK_f e o $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. PON foi calculado pela diferença entre o NTK e o DON.

De acordo com Tillett (1998 apud Park e Craggs, 2011) as microalgas que crescem em efluentes domésticos não tem restrições de nutrientes, com isso pode se assumir que a porcentagem de nitrogênio nas células é de 9,2%, a partir dessa premissa foi calculado o AON.

$$\text{AON (mg/L)} = \text{Biomassa algal (mg/L)} \times 9,2\% \quad (\text{equação 2})$$

A biomassa algal foi estimada a partir premissa que as microalgas tem em sua composição 1,5% de clorofila *a* em seu peso seco (equação 3).

$$\text{Biomassa algal (mg/L)} = (\text{Clorofila } a / 1,5) \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

De acordo com a equação 3, a clorofila *a* representa 1,5% da biomassa algal (peso seco), sendo essa proporção constante. Entretanto, sabe-se que tal relação não é constante e varia de acordo com as espécies, densidade das células e disponibilidade da luz (PARCK e CRAGGS, 2011). Sob limitação de luz, determinadas espécies de

algas podem produzir mais pigmentos, como a clorofila *a* (TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 2008), portanto a concentração dessa não pode representar em si o crescimento da biomassa algal. Apesar dessas limitações esse modelo proposto por Parck e Craggs (2011) é uma forma de estimar a concentração de nitrogênio algal e bacteriano, que pode ser útil para o entendimento da dinâmica do crescimento de biomassa em fotobiorreatores como os experimentados nesta pesquisa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5 apresenta as características iniciais dos efluentes utilizados nos experimentos. No experimento dois o efluente foi coletado na ETE Itabirito, entretanto a característica inicial apresentou diferenças principalmente quanto a matéria orgânica. A DQO de entrada foi de 990 mg/L, que é mais próximo a DQO do esgoto bruto, e não de um efluente que passou pelo tratamento de um reator UASB.

Tabela 5- Características iniciais dos efluentes

Parâmetros	Experimento 1 Efluente Sintético	Experimento 2 Efluente Real
DQO (mg/L)	818	991
pH	6,9	6,18
Nitrogênio amoniacal (mg/L de N _{org})	14	25
Nitrogênio orgânico (mg/L de NH ₄ ⁺ -N)	133	35
Nitrito (mg/L de NO ₂ ⁻ -N)	0,05	0,010
Nitrato (mg/L de NO ₃ ⁻ -N)	0,8	1,7
SSV (mg/L)	100	260
OD (mg/L)	7,50	0,12

Fonte: autores (2015).

Para facilitar a compreensão dos resultados será utilizada a seguinte legenda, Tabela 6:

Tabela 6- Nomenclatura fotobiorreatores

	Experimento 1	Experimento 2
Reator 1	R ₁₁	R ₂₁
Reator 2	R ₁₂	R ₂₂
Reator 3	---	R ₂₃

Fonte: autores (2015).

No experimento um notou-se o aumento dos valores de clorofila *a* nos dois fotobiorreatores durante o experimento (Figura 8). A maior concentração ocorreu no dia 16, com 2,53 e 2,73 mg/L para o R₁₁ e R₁₂ respectivamente. Nos SSV entre o primeiro e quarto dia notou-se um aumento, Figura 8, nos dois fotobiorreatores, porém entre o quarto e sétimo houve um declínio nos valores no R₁₂, esse comportamento segue até o décimo dia para o R₁₁, e a partir desses dias o aumento é gradual.

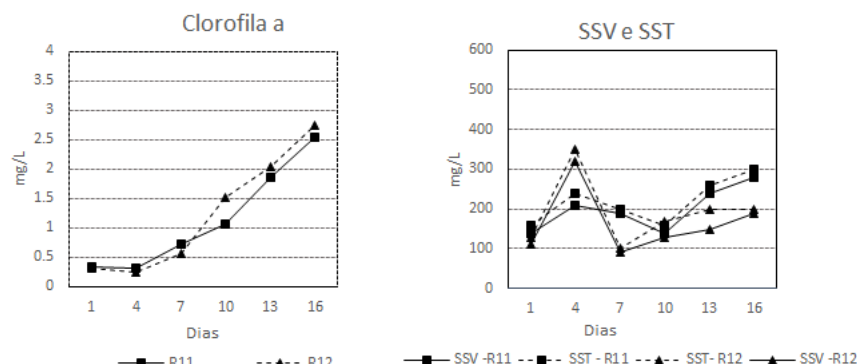


Figura 8- Clorofila, SSV, SST do Experimento 1. Fonte: autores (2015).

No experimento dois os valores de clorofila *a* teve um aumento a partir do sétimo dia (Figura 9). Porém foi notada uma queda nos valores para o R₂₃ entre o décimo e décimo terceiro dia, e no R₂₁ e R₂₂ isso ocorre a partir do décimo sexto dia. O R₂₂ apresentou maior concentração de clorofila *a*, 2,59 mg/L no décimo dia.

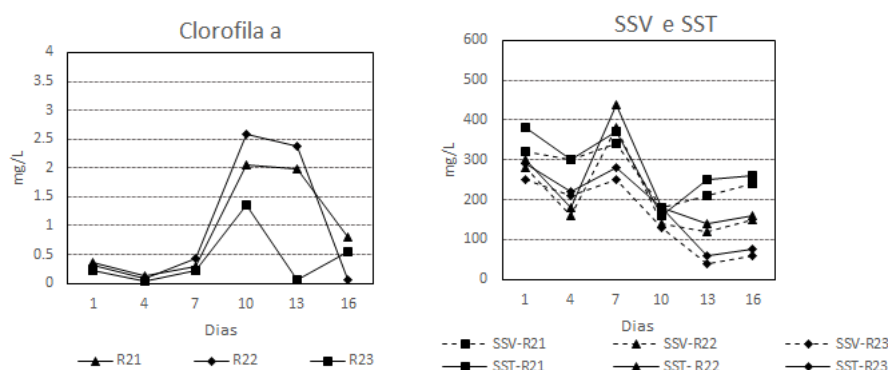


Figura 9- Clorofila, SSV, SST do Experimento 2. Fonte: autores (2015).

Wang et al. (2007) obteve a maior concentração de biomassa para a luz branca com fluxo de $3000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ no quinto dia, com uma concentração na faixa de 300 a 400 mg/L. Yan et al. (2012) obteve melhores resultados (300 a 350 mg/L) com um fluxo luminoso de $2800 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ em sete dias. Podemos observar que os experimentos realizados nessa pesquisa atingiram resultados similares com os estudos citados, mesmo com menores fluxos luminosos.

Assemany et al. (2014) em estudos com LAT em escala piloto, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de quatro dias, obtiveram 148 mg/L de SSV como a maior concentração de biomassa. O valor médio de SSV no quarto dia dos fotobiorreatores nesse estudo foi de 200 mg/L, o que indica que o uso de LEDs pode favorecer o crescimento de biomassa. Apesar da diferença entre sistemas de LAT e fotobiorreatores fechados que utilizam LEDs, destaca-se o potencial da tecnologia.

O pH monitorado nos fotobiorreatores é apresentado na Figura 10, pode-se observar que ocorreu um aumento do pH durante os experimentos, tornando o meio mais básico. Isso deve-se as baixas concentrações dos íons carbonato e bicarbonato, que ocorreu devido ao consumo de CO_2 pelas microalgas, que é a sua fonte de carbono.

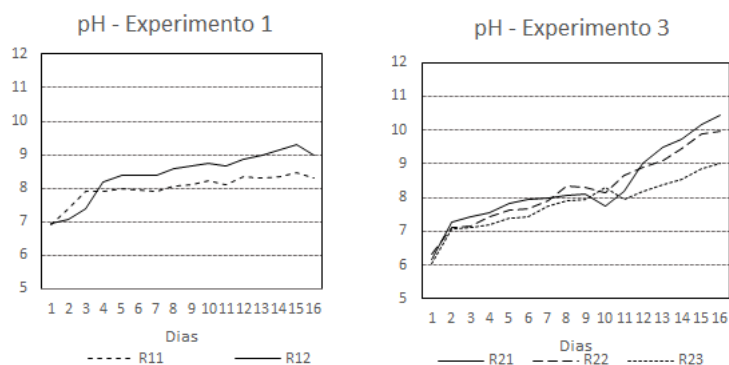


Figura 10- Comportamento do pH durante os experimentos. Fonte: autores (2015).

No experimento de Yan et al. (2012) o pH do meio ficou na média de 7,42, durante os 10 dias de experimento. Nota-se que o pH aumentou gradativamente em função do tempo, que foi o mesmo comportamento notado nos experimentos realizados nesta pesquisa.

Parck e Craggs (2011) em seus estudos com LAT e acréscimo de CO₂, verificaram que a adição deste ao meio para que o pH ficasse abaixo de 8 favoreceu o crescimento algal e a remoção de nitrogênio amoniacal no meio.

A temperatura nos fotobiorreatores ficou dentro da faixa considerada ótima para o crescimento de microalgas de acordo com Lourenço (2006), que é entre 20- 30°C (Figura 11). Ressalta-se que há uma diferença entre os fotobiorreatores nos dois experimentos, fato que ocorreu possivelmente devido ao uso de diferentes fontes de LEDs. Ou seja, as fitas fornecem menos calor que as lâmpadas de 10 W e estas que as de 17 W.

Nos trabalhos de Yan et al. (2013), Yan et al. (2012), Katsuda et al. (2004) e Wang et al. (2007) as temperaturas do experimento foram controladas em 25, 25, 20 e 30°C respectivamente. Os valores utilizados nesses trabalhos estão na faixa de temperatura encontrada nos experimentos realizados.

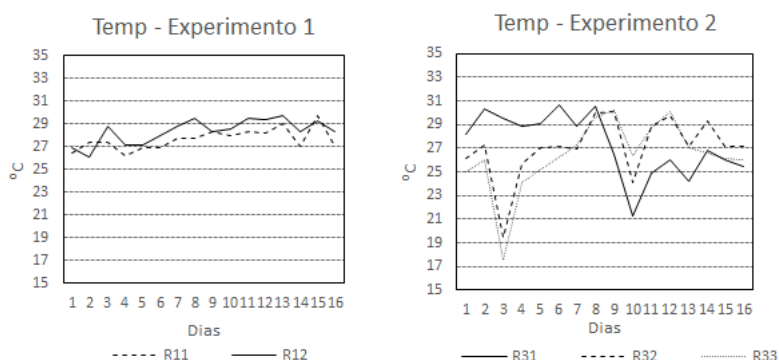


Figura 11- Comportamento da temperatura (°C) durante os experimentos. Fonte: autores (2015).

No experimento um o OD começou com valores maiores do que no experimento dois, fato que pode ser explicado pela utilização da água de torneira para a preparação do efluente sintético. Entretanto há uma queda abrupta a partir do segundo dia. No R₁₁ o OD aumenta a partir do segundo dia, e o R₁₂ esse acréscimo só é notado a partir do sétimo dia. O aumento do OD indica o crescimento de biomassa algal, visto que a fotossíntese tem como subproduto o oxigênio (O₂).

No experimento dois realizado com efluente real o OD nos primeiros dias estava com valores baixos, próximos a zero, o acréscimo é notado somente após o sétimo dia (Figura 12).

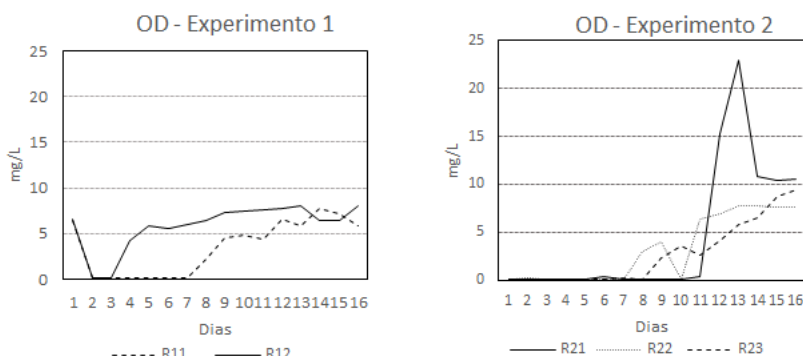


Figura 12- Comportamento do Oxigênio dissolvido durante os experimentos. Fonte: autores (2015).

No efluente sintético, usado no experimento um, a forma predominante de nitrogênio foi a orgânica, e para que este pudesse ser assimilado pelos microorganismos foi necessário que ocorresse a transformação para a forma de nitrogênio amoniacal, pelo processo de amonificação (Figura 13). Sabe-se que a amônia é mais viável energeticamente, visto que a outra forma de assimilação é a de nitrato, porém este necessita se converter em amônia (NELSON e COX, 2006), o que foi observado neste experimento. O processo de nitrificação neste experimento foi mínimo (Figura 13). O que pode indicar baixa presença de bactérias nitrificantes, o que faz sentido por se tratar de um efluente sintético.

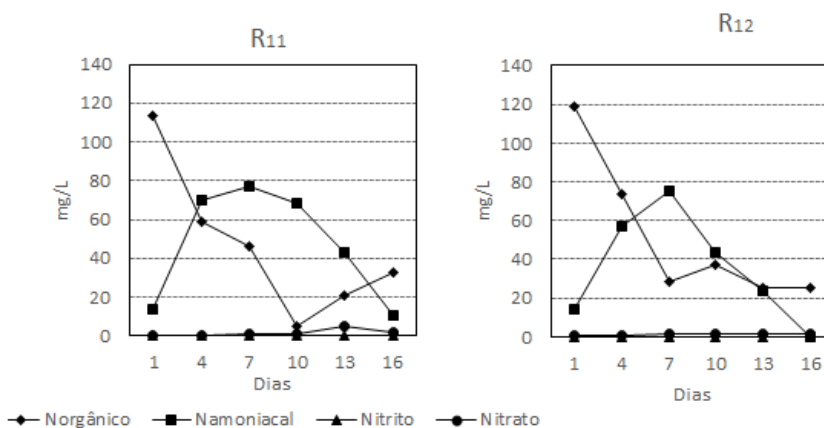


Figura 13 - Formas de nitrogênio no experimento 1. Fonte: autores (2015).

No experimento dois o efluente do UASB apresentou composição atípica, pois a concentração da DQO estava na faixa de concentração usual para efluente bruto (1000 mg/L). Além disso, a forma de nitrogênio predominante foi a orgânica, o que não é usual para efluentes da saída de UASB (CHERNICHARO, 1997) (Figura 14).

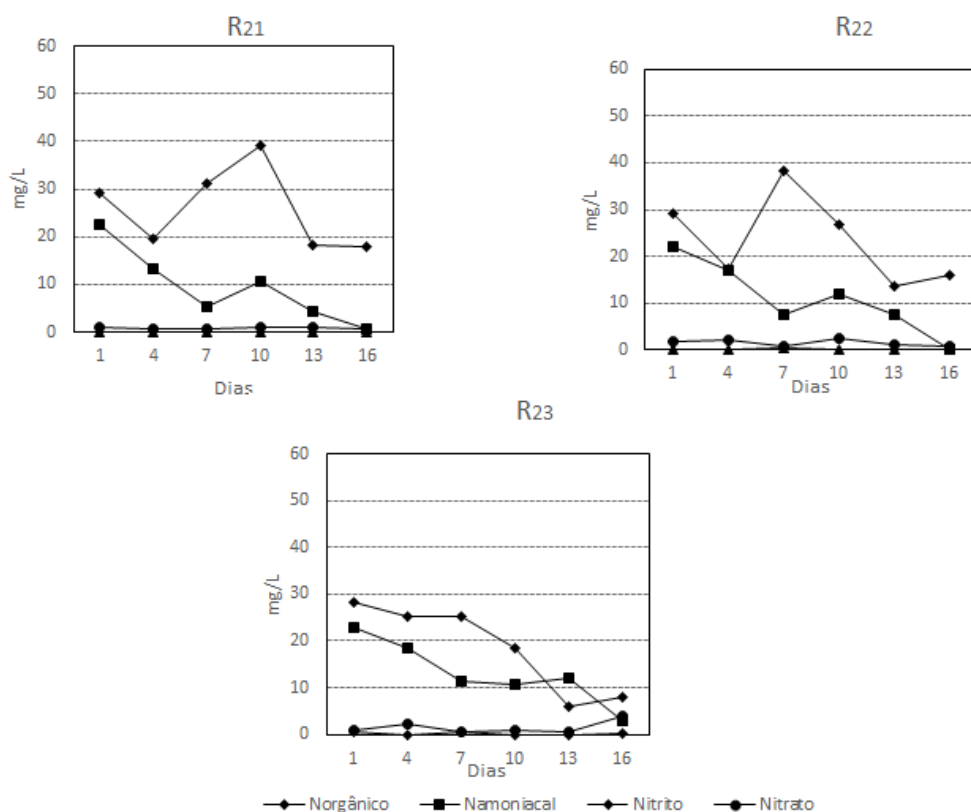


Figura 14 - Formas de nitrogênio no experimento 2. Fonte: autores (2015).

Devido a toxicidade, o lançamento de nitrogênio amoniacoal total é regulado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução nº 430/2011, que determina a concentração máxima de lançamento em 20 mg/L. No dia 16 todos os fotobiorreatores apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacoal dentro dos padrões determinados pela CONAMA (Figura 15).

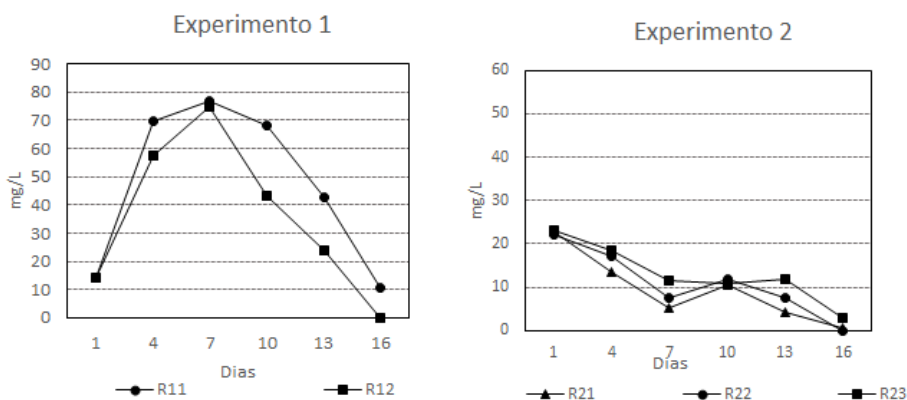


Figura 15 – Decaimento nitrogênio amoniacoal. Fonte: autores (2015).

Todos os fotobiorreatores mostraram-se eficientes para a remoção de NTK (Figura 16) e esta pode ser explicada pela ocorrência do processo de volatilização, fixação biológica e sedimentação da matéria orgânica (REED, 1985; GARCIA et al., 2006). Ressalta-se que os gráficos se encontram em escalas diferentes para

melhor visualização. O R₁₂ apresentou uma eficiência de remoção de 81%, enquanto que o R₂₁ apresentou o menor desempenho (55%) (Tabela 7).

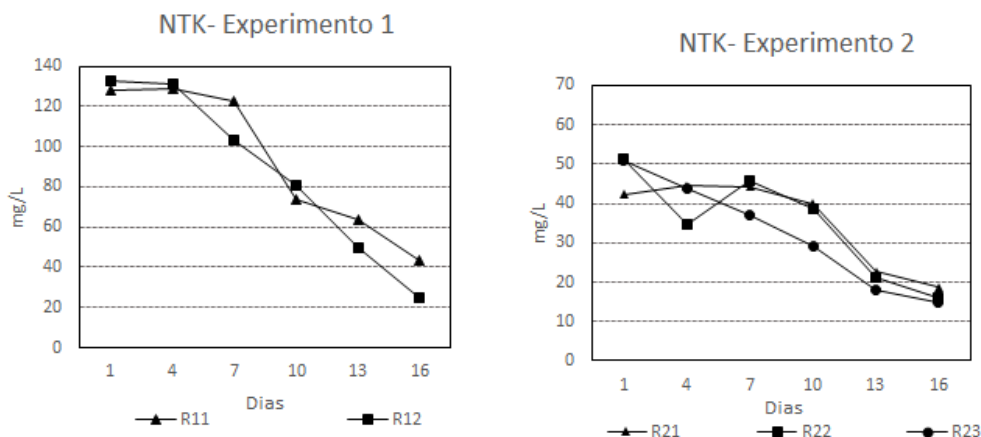


Figura 16 – Remoção de NTK. Fonte: autores (2015).

Tabela 7 - Remoção de NTK

Fotobiorreator	% de remoção de NTK
R ₁₁	66
R ₁₂	81
R ₂₁	55
R ₂₂	62
R ₂₃	71

Fonte: autores (2015).

Devido ao sistema de agitação lenta do fotobiorreator o processo de volatilização pode ter sido favorecido, devido ao maior contato do efluente com o ar, semelhante ao que ocorre nas torres de air stripping. No experimento um o valor do pH do último dia foi de 8,3 para o R₁₁ e 8,99 para o R₁₂, valor que não favorece a formação de amônia livre (R₁₁: 11,5% de NH₃ e 88,5% de NH₄⁺ para a temperatura de 27,1°C; R₁₂: 41,0% de NH₃ e 59% de NH₄⁺ para a temperatura de 28,4°C). No experimento dois o valor do pH do último dia foi de 10,42 para o R₂₁ e 9,97 para o R₂₂ e 9,01 para o R₂₃ valores que favorecem a formação de amônia livre (R₂₁: 93,81% de NH₃ e 6,18% de NH₄⁺ para a temperatura de 25,4°C; R₂₂: 85,94% de NH₃ e 14,06 % de NH₄⁺ para a temperatura de 27,2°C e R₂₃: 38,12% de NH₃ e 61,87 % de NH₄⁺ para a temperatura de 26°C).

Nos fotobiorreatores observou-se o crescimento de biomassa dispersa no meio e aderida nas paredes do fotobiorreator. Ao realizar as análises de NTK a biomassa aderida não foi contabilizada, tal fato contribuiu para a remoção de NTK e não foi representado nos resultados.

Estudos anteriores que utilizaram configuração semelhante de fotobiorreator, (YAN et al, 2013; WANG et al, 2007) obtiveram melhor eficiência com um fluxo luminoso de 2000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, sendo que a remoção foi de 72,51% de nitrogênio. Neste trabalho o fotobiorreator que apresentou melhor resultado foi o R₁₁, o que pode ter sido devido a distribuição homogênea dos LEDs, visto que os outros fotobiorreatores os LEDs estavam concentrados em dois pontos.

O sistema de agitação lenta permitiu que toda a biomassa que cresceu dispersa no meio entrasse em contato uniforme com a luz. Não havendo possibilidade de determinada espécie ficar na superfície e impedir a passagem de luz para as camadas inferiores do fotobiorreator, isso pode ser uma das causas de um fluxo luminoso menor do que os utilizados nos trabalhos de Yan et al. (2012), Yan et al. (2013) e Wang et al. (2007), ter atingido resultados semelhantes ou melhores, Tabela 7.

Percebe-se na Figura 16, que nos experimentos um e dois o nitrogênio bacteriano (BON) é maior do que o nitrogênio algal (AON) nos primeiros dias. Quando o AON aumentou, houve uma diminuição do BON. Nos fotobiorreatores R₁₁, R₂₁ e R₂₂ notou-se que o BON aumentou no último dia de experimento e seus valores ficaram superiores ao AON, o que pode indicar a presença de uma quantidade maior de bactérias do que de microalgas.

A maior concentração de AON foi no fotobiorreator R₁₂ com 17 mg/L de AON, e a menor foi no R₂₃ com 3 mg/L. Parck e Craggs (2011) em seu estudo com LATs, com tempo de detenção hidráulica de oito dias, obtiveram uma concentração de AON de 17,3 mg/L e 5,9 mg/L de BON.

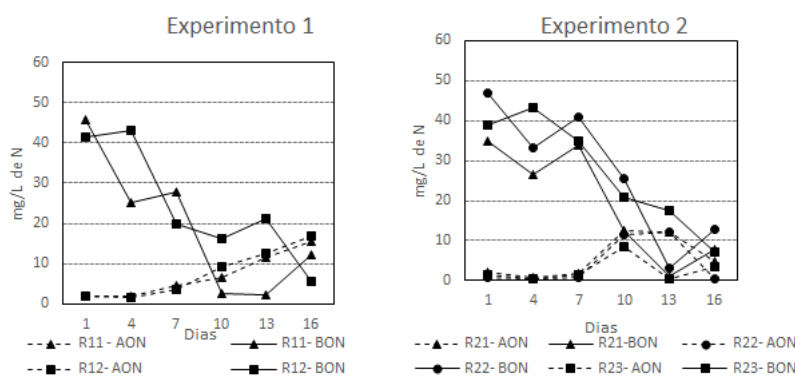


Figura 16 – Nitrogênio Algal e Bacteriano. Fonte: autores (2015).

É possível relacionar as Figuras 8, 9, 12 e 16. Ocorreu um aumento na concentração do AON, o OD e a concentração de clorofila a também aumentaram, o que demonstra a atuação das microalgas nos fotobiorreatores. O aumento da concentração de OD resultou do fato de que as bactérias heterotróficas não degradam a matéria orgânica na mesma velocidade que as microalgas, com isso o processo de respiração que consome o OD não supera a produção desse pelas microalgas, o que proporciona um acréscimo no meio.

Conforme dito anteriormente a biomassa aderida nas paredes dos fotobiorreatores não foi contabilizada no resultado, isso pode ter feito com que o AON tenha sido subestimado.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que fotobiorreatores, como os avaliados nesta pesquisa, podem ser eficientes para a remoção de nitrogênio de efluentes domésticos. Os melhores resultados de remoção de nitrogênio (NTK) foram de 81% para o R₁₂, seguido do R₂₃ com 71%.

O R₁₂ apresentou maior valor de clorofila *a* foi com 2,73 mg/L no décimo sexto dia, e o R₂₂ apresentou maior concentração de SSV (380 mg/L). O OD teve no décimo terceiro dia de experimento a maior concentração de 23 mg/L no R₂₁.

As fitas de LED proporcionam a distribuição homogênea de luz, o que pode ter favorecido a melhor remoção de nitrogênio.

Os LEDs otimizaram o crescimento de biomassa algal, que atingiram valores superiores a 150 mg/L para todos os reatores a partir do quarto dia

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro obtido para o desenvolvimento desta pesquisa à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Gorceix.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMINI, S. R.; NAJAFABADY N. M.; SHAKER, S.; SAFARI, A.; KAZEMI, A.; MOUSAVI, P. **Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using**. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 126-131.2014.
2. ASSEMANY, P. P.; CALIJURI, M. L.; SANTIAGO, A. F.; COUTO, E. A.; LEITE, M. O.; e SIERRA, J. J. B. **Effect of solar radiation on the lipid characterization of biomass cultivated in high-rate algal ponds using domestic sewage**, Environmental Technology, DOI: 10.1080/09593330.2014.902111. 2014.
3. BLEKEN M. A, e BAKKEN L.R. **The nitrogen cost of food production**: Norwegian society. Ambio 26(3): 134-142.1997.
4. APHA. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. Washington: American Water Work Association, Water Environmental Federation, 2012.
5. CHEN, K.L.Y. e CHUN Y. **Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel**. Bioresource Technology, Pags. 71 -81. 2013.
6. CHERNICHARO, C, A. **Reatores anaeróbios**. UFMG. Belo Horizonte, vol. 5, 1997.
7. CHEVREMONT, A.C.; FARNET, A. M.; COULOMB, B.; e BOUDENNE, J. **Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters**. DOI: 10.1016/j.scitotenv; 2012.
8. CHISTI, Y. **Biodiesel from microalgae**. Science Direct. Biotechnology Advances, pag 294- 306. 2007.
9. CHO, S., LUONG, T. T., LEE, D., OH, Y. K., LEE, T. **Reuse of effluent water from a municipal wastewater treatment plant in microalgae cultivation for biofuel production**. Bioresource. Technol. 102: 8639–8645. 2011.
10. GARCIA J. et al. **Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater**. Bioresource Technology Vol. 97. p. 1709–1715. 2006.
11. GUIMARÃES, L. P. **Projeto e construção de um fotobiorreator para o crescimento acelerado de microalgas**. Tese Universidade de Mirlo Portugal, 2012.
12. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas do Saneamento**. Brasília, 2008. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/publicacao.html
13. KATSUDA, T.; LABABPOUR, A.; S HIMAHARA, K.; KATOH, S. **Astaxanthin production by Haematococcus pluvialis**. Science Direct, 81-86. 2004.
14. LOURENÇO, S.O. **Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações**. São Carlos-SP: Editora RiMa, 588p. 2006.
15. MULDER, A., **The quest for sustainable nitrogen removal technologies**, Water Science and Technology, 48 (1), pag. 67-75, 2003.
16. MUTANDA, T., KARTHIKEYAN, S., BUX, F. **The utilization of post-chlorinated municipal domestic wastewater for biomass and lipid production by Chlorella spp. under batch conditions**. Appl. Biochem. Biotechnol. vol. 164, pp 1126–1138. 2011.
17. NELSON, D. L.; COX, M. M; **Lehninger: Princípios de Bioquímica**. 4 ed. Sarvier. São Paulo, 2006.
18. OEDC: **Guidelines for testing of chemicals simulation teste-Aerobic sewage treatment. Technical Report**. Organization for Economic Co-operation and Development (OEDC), Paris, 1996.
19. PARCK, J. B. K.; CRAGGS, R. J. **Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition**. Water Science. 2011.
20. REED S.C. **Nitrogen removal in wastewater stabilization ponds**. Journal Water Pollution Control Federation. Vol 57 n^o1. p. 39-45.1985.
21. SCHULZE, P. S. C.; BARREIRA, L. A.; PEREIRA, H.G. C.; PARELES, J. A.; e VARELA, J. C.S. **Light emitting diodes (LEDs) applied to microalgal production**. Trends in Biotechnology, vol. 32, 422-430. 2014.
22. SNIS: **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2011**. Brasília, 2011.
23. TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
24. VON SPERLING, M. **Tratamento de Esgotos**. Volume 1. Belo Horizonte: UFMG.2002.

25. WANG C. Y.; FU, C. C.; e LIU Y. C. **Effects of using light-emitting diodes on the cultivation of *Spirulina platensis*.** Biochemical Engineering Journal. pag. 21–25, Ed. 37. 2007.
26. YAN, C.; LUO, X.; ZHENG, Z. **Performance of purifying anaerobic fermentation slurry using microalgae in response to various LED light wavelengths and intensities.** Journal Chemical Technol Biotechnology. 2012.
27. YAN, C.; ZHANG, L.; LUO, X.; ZHENG, Z. **Effects of various LED light wavelengths and intensities on the performance of purifying synthetic domestic sewage by microalgae at different influent C/N.** Ecological Engineering. 51, pag 24-32. 2013.
28. YUN, Y. S.; LEE, S.B; PARK J.M; LEE C.I; YANG J.W. **Carbon dioxide fixation by algal cultivation using wastewater nutrients.** J Chem Technol Biotechnol 1997.