

I-338 - UTILIZAÇÃO DE REATOR FOTOCATALÍTICO TIPO PTR NA REMOÇÃO DE *MICROCYSTIS AERUGINOSA* EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

Wilton Silva Lopes⁽¹⁾

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. Professor Doutor B (DE) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

Simone Mendes Cabral

Bióloga pela Universidade Estadual da Paraíba, Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Beatriz Susana Ovruski de Ceballos

Doutora em Ciências Biológicas (Microbiologia) pela Universidade de São Paulo. Professora Doutora B (DE) do Departamento de Biologia da Universidade Estadual da Paraíba.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo. Professor Doutor C da Universidade Estadual da Paraíba.

Josué da Silva Buriti

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba, Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Endereço⁽¹⁾: Av das Baraúnas, 351, Campus universitário, Bodocongó, CEP: 58109-753, Campina Grande, Paraíba, Brasil. Tel: (83) 3315-3311 E-mail: wiltonuepb@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de fotocatalise heterogênea usando um reator tipo cilíndrico parabólico – PTR na remoção de *Microcystis aeruginosa* de águas. A água utilizada foi preparada com adição de células de *Microcystis aeruginosa*. Foram utilizados 3L de amostra, que continham 300 mL da cultura e o catalisador foi o TiO₂ (0,5%). Foram estudados dois fatores que podem influenciar na remoção da matéria orgânica durante o processo fotocatalítico: tempo de exposição à intensidade de radiação UV e pH inicial da amostra. Observando os resultados obtidos, todos os tratamentos se mostraram eficientes, mas o T3, com 2 horas de duração e pH 9,0 foi melhor, principalmente pela maior eficiência de remoção de DQO, clorofila *a* e *M. aeruginosa*. Dos fatores estudados nenhum apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção dos parâmetros em estudo, com exceção do tratamento T2.

PALAVRAS-CHAVE: *Microcystis aeruginosa*, reator PTR, fotocatalise heterogênea.

INTRODUÇÃO

A água representa papel essencial para sobrevivência humana e para o desenvolvimento das civilizações. Contudo, a sua disponibilidade na natureza tem sido insuficiente para atender à demanda em muitas regiões do planeta, fenômeno que vem se agravando. A degradação dos recursos hídricos aumenta rapidamente devido ao crescimento populacional e desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, que causam a eutrofização das águas, ou seja, o enriquecimento com nutrientes que estimulam o crescimento massivo de cianobactérias e algas. Em consequência, crescem as descargas nos sistemas aquáticos, com diminuição da disponibilidade de água de boa qualidade para consumo humano. A eutrofização ou enriquecimento dos corpos d'água por nutrientes em excesso, principalmente, o nitrogênio e o fósforo, favorece o crescimento exacerbado de algas e cianobactérias, algumas potenciais produtoras de toxinas (cianotoxinas). Uma das espécies mais frequentes de cianobactérias nos mananciais de todo o mundo é *Microcystis aeruginosa*, que pode produzir microcistinas (cianotoxinas).

No Brasil, a legislação que regula a densidade máxima de cianobactérias no ambiente aquático para a utilização da água é a Resolução CONAMA 357/05 e a Portaria do Ministério da Saúde nº 518/04 contemplam como parâmetro de controle de qualidade da água potável, as análises de cianobactérias e cianotoxinas na água.

Nesse contexto, a aplicação de tecnologias inovadoras, simples, sustentáveis e de baixo custo pode ser solução alternativa para o tratamento das águas destinadas ao consumo humano, na redução ou eliminação da contaminação por cianobactérias e cianotoxinas.

Uma das alternativas de tratamento que é alvo de vários estudos é o processo de fotocatalise heterogênea, que faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes tem recebido grande atenção, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, como gás carbônico e água, ou seja, pode causar a mineralização total do poluente orgânico (TEXEIRA e JARDIM, 2004). A fotocatalise heterogênea se mostra interessante devido à sua eficiência na oxidação de poluentes. No processo um semicondutor é utilizado na fotooxidação de poluentes orgânicos. Muitos semicondutores podem ser empregados como catalisadores, por exemplo TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , caulim, SiO_2 e Al_2O_3 . Dentre eles o TiO_2 é o mais empregado, pois apresenta várias vantagens, como o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação por luz solar e, ainda, porque pode ser recuperado e reutilizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos, foram realizados estudos em escala de bancada, em regime de batelada. Para realização dos ensaios foi utilizada água proveniente do sistema de abastecimento, na qual era adicionada células de *Microcystis aeruginosa*.

Os ensaios foram realizados utilizando um reator do tipo PTR e fotocatalise com luz artificial para determinar a influência do pH e do tempo para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa*.

A água que serviu de base para realização dos experimentos com fotocatalise heterogênea foi do próprio sistema de abastecimento público, na qual houve a adição de células de cianobactérias da espécie *Microcystis aeruginosa*. Para sua obtenção foi realizado cultivo de células em câmaras de cultura.

Os inóculos para cultura foram fornecidos pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos. Para a realização do cultivo foram considerados fatores físicos, como luz, temperatura e aeração; fatores de nutrição, macronutrientes e micronutrientes, fatores químicos, principalmente o pH (TAVARES E ROCHA, 2003).

Foi usado o TiO_2 fornecido pelo LABSYNTH, com 98,5 % de pureza e com perda por secagem de 0,5 %. A porcentagem usada foi de 0,5 % na forma de suspensão na solução. As formas alotrópicas utilizadas foram anatase e rutilo, na proporção de 70:30. A forma anatase é a mais reativa, e de acordo com Liteer (1999), isso é devido à maior energia de "band-gap" da forma anatase (3,23 eV, 384 nm) em relação a rutilo (3,02 eV, 411 nm), o que dificulta o processo de recombinação entre o elétron e a lacuna gerada.

Para a recuperação do catalisador, as amostras foram centrifugadas após o tratamento em centrífuga Damon com velocidade de 3500 RPM durante 10 minutos.

O sistema experimental constou do reator fotocatalítico (tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor), uma bomba centrífuga, um tanque de decantação, um regulador de tensão (VARIAC), uma câmara de madeira, na qual ficavam acopladas as lâmpadas e que foi utilizada durante o processo fotocatalítico com radiação artificial e um filtro de areia.

Foram estudados dois fatores que podem influenciar na remoção da matéria orgânica durante o processo fotocatalítico: tempo de exposição à intensidade de radiação UV e pH inicial da amostra.

Durante essa etapa foi montado um sistema experimental, no qual foi utilizada uma câmara de madeira de 0,65 m de altura, 1 m de comprimento e 0,60 m de largura, na qual foram acopladas nove lâmpadas fluorescentes germicidas tubulares do tipo FL T8 de 15W cada, que emitem radiação UV com pico de 254 nm. A distância entre as lâmpadas e o reator foi de 35cm. Foi utilizado no sistema o reator tipo PTR. O sistema operou em batelada e a amostra, com células de *M. aeruginosa*, recirculou durante tempo pré-estabelecido em cada batelada, de 2h e 4h. A vazão foi de 1,94 L/min, a velocidade de recirculação foi de 0,375 m/s e a amostra recirculou pelo reator 66 vezes/hora.

A concentração do catalisador (TiO_2) foi de 0,5%, a intensidade de radiação foi de $5,75 \text{ mW/cm}^2$. Esses valores foram definidos de acordo com estudos anteriores realizados por Brito (2009), que determinou as maiores eficiência de remoção de cor, clorofila *a*, DQO e outros parâmetros para essa concentração de catalisador (0,5%). No entanto, as intensidades de radiação usadas, de $4,94 \text{ mW/cm}^2$ e $7,70 \text{ mW/cm}^2$ não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

No início e término de cada batelada foram feitas análises físicas, químicas e análises biológicas (contagem de *M. aeruginosa*). Na Figura 1, pode-se observar um esquema do reator utilizado durante essa etapa.

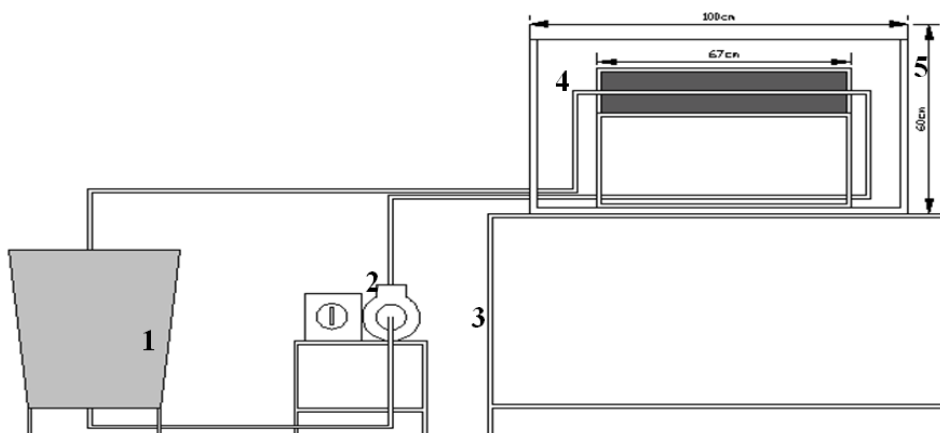


Figura 1: Reator de fotocatalise com luz artificial: 1-reservatório, 2-Variac, 3-bomba centrífuga, 4-câmara de madeira, 5-reator fotocatalítico.

Foram utilizados 3L de amostra, que continham 300 mL da cultura de *M. aeruginosa*. Desta, retirou-se 1 L para análises e adicionou-se o catalisador TiO_2 (0,5%) aos 2 L restantes, que foram submetidos à fotocatalise com luz artificial. A preparação das amostras durante a etapa I é apresentada na Figura 2.

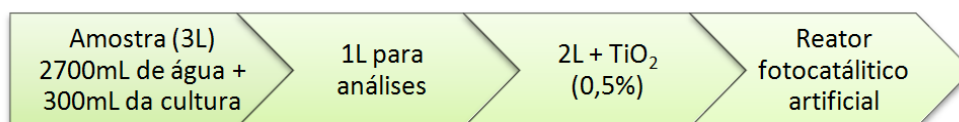


Figura 2: Sequência da preparação da amostra.

Realizou-se um planejamento fatorial 2^2 , o qual apresenta dois fatores: tempo de cada batelada e pH. Cada fator apresentou dois níveis: tempo de 2 e de 4h, e pH de 6,0 e de 9,0, portanto foram 4 experimentos, realizados em triplicatas, totalizando 12 experimentos. Para obtenção dos valores de pH houve ajuste com a utilização de soluções de NaOH e HSO_4 a 0,1%. O planejamento e o tratamento estatístico dos dados foram realizados com o auxílio do software estatístico Minitab 15. Esse planejamento é apresentado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Planejamento experimental

Fatores	Níveis	
Tempo (h)	2	4
pH	6,0	9,0

Tabela 2: Tratamentos estudados.

Tratamento	Tempo (h)	pH
T1	2	6,0
T2	4	6,0
T3	2	9,0
T4	4	9,0

Os parâmetros estudados foram: alcalinidade, turbidez, DQO, cor, Clorofila *a* e *M. aeruginosa*. Foram usados os métodos preconizados por APHA (1998), com exceção da clorofila *a*, que foi obtida pelo método de extração a quente com metanol (JONES, 1979).

RESULTADOS

VALORES DE ALCALINIDADE, TURBIDEZ E DQO

Os valores médios de entrada e saída de alcalinidade, turbidez e DQO e as médias das eficiências de remoção são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores médios de entrada e saída de alcalinidade, turbidez e DQO

Tratamento	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)		Turbidez (UTN)			DQO (mg/L)		
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	% Remoção	Entrada	Saída	% Remoção
T1	43	44	60	35	41,7	57	32	43,8
T2	43	40	64	25	61,0	55	31	44,0
T3	105	89	56	21	62,5	95	26	72,6
T4	106	85	52	19	63,5	74	35	52,7

A alcalinidade pode influenciar no processo, pois os íons CO₃²⁻ e HCO₃⁻ podem ser adsorvidos na superfície do TiO₂, competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxilas e consumi-los. Dessa forma se compromete a eficiência do processo uma vez que esses radicais são os oxidantes envolvidos e não apresentaram grandes variações (BEKBÖLET et al., 1996)

Em todos os tratamentos houve boa eficiência de remoção de turbidez e de DQO. O melhor resultado de remoção de DQO ocorreu com o tratamento T3 (menor tempo de exposição à radiação e maior pH) o qual removeu 72,6%, enquanto que o tratamento T1 (menor tempo e menor pH) apresentou eficiência de 43,8%. A remoção de turbidez foi considerada melhor no T4 com 63,5%, quando se utilizou maior tempo e maior valor de pH.

VALORES DE COR VERDADEIRA, CLOROFILA A E MICROCYSTIS AERUGINOSA

Na Tabela 4 são apresentadas os valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*. Na Tabela 5 se apresentou as médias de eficiência de remoção.

Tabela 4: Valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*.

Tratamento	Cor (uH)		Clorofila <i>a</i> (mg/L)		<i>M. aeruginosa</i> (cel/mL)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
T1	47	15	250	79	85.157	15.931
T2	67	13	244	116	826.044	30.227
T3	50	15	224	51	40.842	894
T4	43	12	240	60	72.613	19.302

Tabela 5: Médias da eficiência de remoção de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Tratamento	% Remoção cor	% Remoção clorofila <i>a</i>	% Remoção <i>M. aeruginosa</i>
T1	68,1	68,4	81,3
T2	80,6	52,5	96,3
T3	70,0	77,2	97,8
T4	62,1	75,0	73,4

A presença de cor na água pode ser de origem vegetal ou mineral associada à substâncias como ferro, manganês, matérias húmicas, algas, protozoários e plantas aquáticas, ou ainda, por resíduos de indústrias. A cor, também pode ser um indicador da presença de cianobactérias. De acordo com Yogi et al. (2008), a cor pode ser causada pela presença de sólidos dissolvidos, principalmente por materiais coloidais orgânicos e inorgânicos.

Observa-se nos resultados que todos os tratamentos apresentaram eficiência de remoção de cor, e a maior eficiência ocorreu com o tratamento T2 com 80,6%. O resultado indica que para maior tempo de exposição à radiação UV e pH=6 há maior eficiência na remoção de cor. De forma geral o processo foi eficiente na remoção de cor. Diversos trabalhos relatam a elevada eficiência dos processos oxidativos avançados na descoloração, como os corantes índigo carmim (VAUTIER et al., 2001), ácido Orange 7 (AZAN e HAMID, 2006), reativo orange 16, entre outros (BILGI e DEMIR, 2005).

As maiores eficiências de remoção de clorofila *a* e células de *Microcystis* ocorreram no tratamento T3. A remoção foi de 97,8% para *M. aeruginosa* e de 77,2% para clorofila *a*. A clorofila *a* utilizada para estimar a concentração de biomassa do fitoplâncton, em média 1% da biomassa de algas é clorofila *a*.

Observa-se também que com exceção do tratamento T2, os demais tratamentos atingiram os VMP estabelecidos pela Portaria N°518/2004 do Ministério da Saúde para a densidade de células de cianobactérias.

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

• Remoção de clorofila *a*

A Figura 3 representa o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2². A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de $p = 2,306$ indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

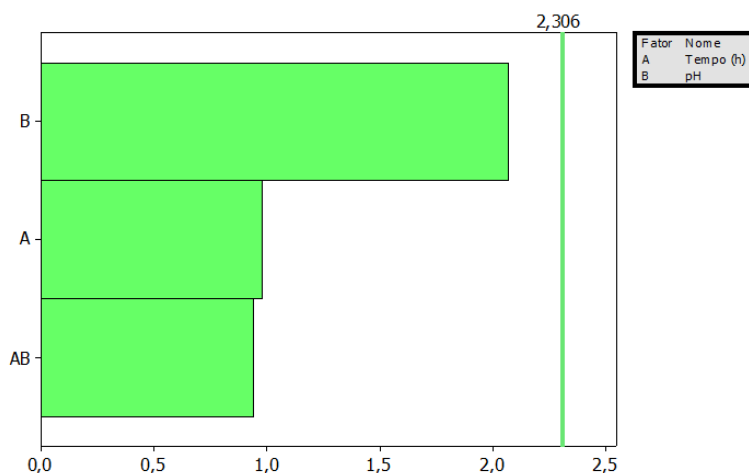


Figura 3: Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*.

Na Figura 3 verifica-se que nas condições estudadas nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de clorofila *a*. O fator que mais influenciou isoladamente no processo foi o pH e o que menos influenciou foi a interação entre o pH e o tempo.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico da interação para remoção de clorofila *a*.

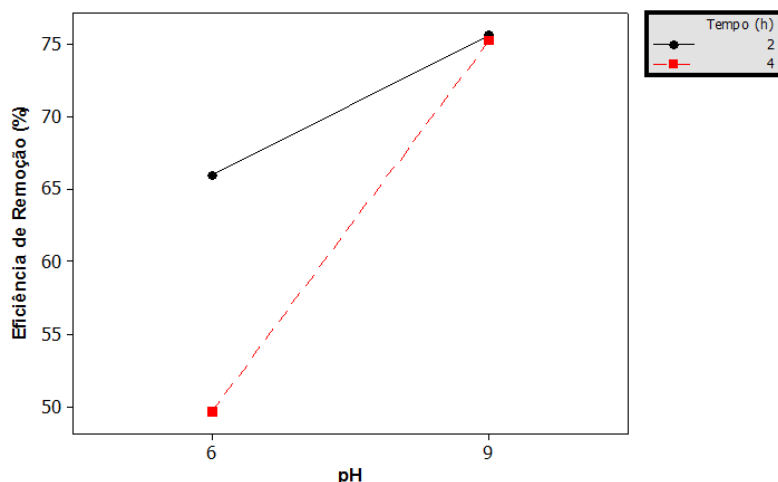


Figura 4: Gráfico de interação para remoção de clorofila *a*.

O gráfico da Figura 4 mostra que o fator que apresentou maior efeito significativo na remoção de clorofila *a* foi o pH, confirmando os resultados observados no diagrama de pareto (Figura 3).

De acordo com valores calculados para os efeitos se observa que nenhuma variável influenciou estatisticamente na eficiência de remoção de clorofila *a*, a qual se apresenta elevada para todas as condições ensaiadas. Houve maior eficiência quando foi adotado pH 9,0 (76%) e tempo de 2 horas, ou seja, no T3. A menor eficiência foi de 49% quando se aplicou pH 6,0 e tempo de 4h, que corresponde ao T2. A literatura mostra que se utilizando pH ácido há maior eficiência, no entanto, deve ser considerado que são tratamentos diferentes e os efluentes estudados também. Bekbölet et al. (1996) em estudo para o tratamento do chorume através do processo fotocatalítico com o TiO_2 verificaram que a maior taxa de degradação ocorreu com pH igual a 5,0 e que em pH mais elevado (9,0 e 11) a taxa de degradação foi muito menor. Em trabalho realizado por Sauer (2002) a porcentagem de descoloração do corante safira e de um corante industrial foi maior em pH igual a 5,0, enquanto que para pH de 9,0 e 11 a porcentagem de descoloração foi menor, concluindo que em pH ácido ocorre uma maior porcentagem de descoloração através do processo fotocatalítico.

• Remoção de *Microcystis aeruginosa*

Na Figura 5 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de *Microcystis aeruginosa*, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2^2 .

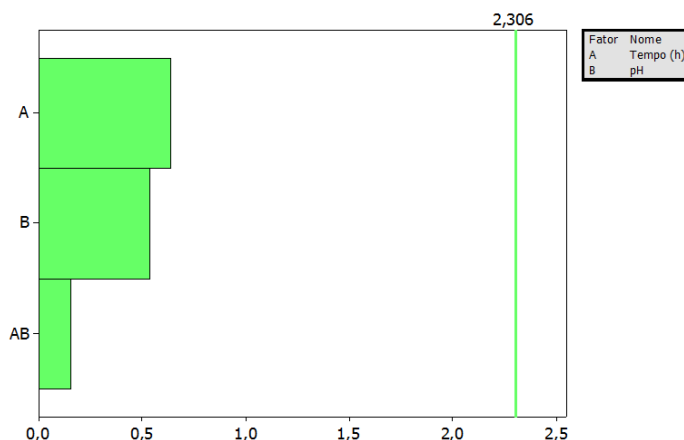


Figura 5: Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de *Microcystis aeruginosa*.

Observando o diagrama de pareto, pode-se afirmar que da mesma forma que na remoção de clorofila *a*, nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de *Microcystis aeruginosa*. No entanto, o fator tempo isolado foi o que mais influenciou e a interação entre os dois fatores (tempo e pH) foi o que menos influenciou.

O gráfico de interação para remoção de *Microcystis aeruginosa* é apresentado na Figuras 6.

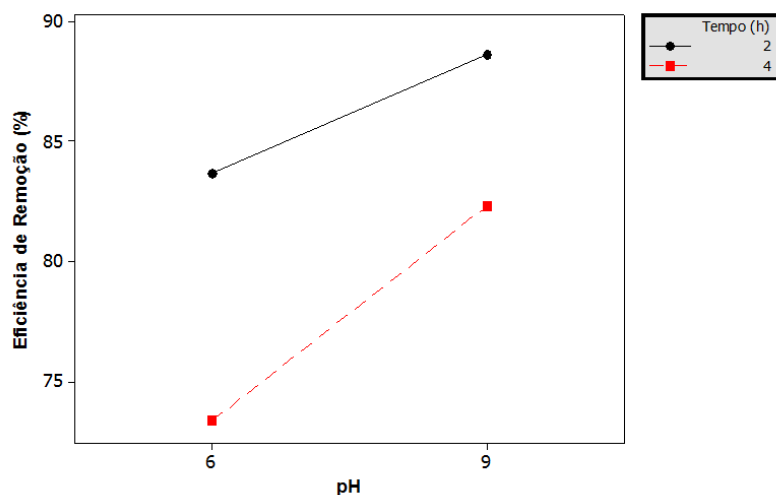


Figura 6: Gráfico de interação para remoção de *Microcystis aeruginosa*.

Na Figura 6 observa-se que em 2 horas a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* é maior para ambos os valores de pH. Percebe-se também que em pH 9,0 a eficiência de remoção foi maior nos dois tempos utilizados. A maior eficiência de remoção de *M. aeruginosa* foi de 89%, obtida com pH 9,0 e tempo de 2 horas, que corresponde ao tratamento T3.

• Remoção de Cor Verdadeira

Pode-se observar na Figura 7 o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor.

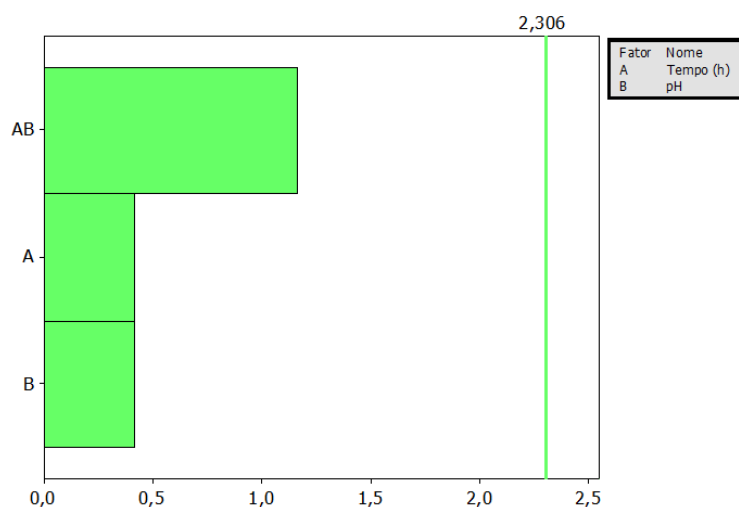


Figura 7: Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de cor

O diagrama de Pareto (Figura 7) indica que nas condições estudadas não houve efeito estatisticamente significativo na remoção de cor verdadeira com nenhum dos fatores e também na interação dos mesmos. No entanto, a interação entre os dois fatores foi a que mais influenciou no processo de remoção de cor verdadeira, mesmo assim, não houve efeitos estatísticos significativos.

Na Figura 8 é apresentado o gráfico de interação para remoção de cor verdadeira.

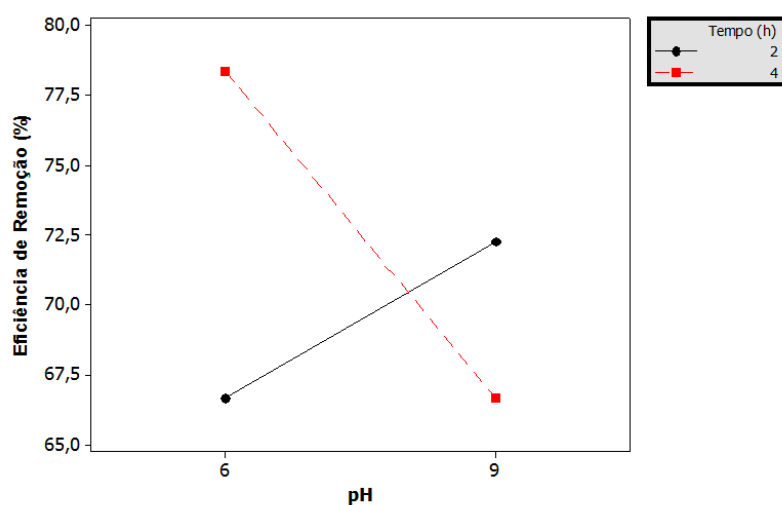


Figura 8: Gráfico de interação para remoção de cor.

Na Figura 8 observa-se que a maior eficiência de remoção de cor ocorre quando se utiliza o menor valor de pH e o maior valor de tempo. Quando se aplica tempo de 2 horas, a maior eficiência de remoção é alcançada com o maior valor de pH.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O processo de fotocatalise heterogênea com luz artificial foi eficiente na remoção de DQO, cor verdadeira, clorofila *a*, de células de *M. aeruginosa* e turbidez. Todos os tratamentos se mostraram eficientes, mas o T3, com 2 horas de duração e pH 9,0 foi melhor, principalmente pela maior eficiência de remoção de DQO,

clorofila *a* e *M. aeruginosa*. Dos fatores estudados nenhum apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção dos parâmetros em estudo. Com exceção do tratamento T2, todos os demais forneceram valores das variações limites dos VMP da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde para o número de células de *M. aeruginosa*. Essa etapa foi considerada importante, uma vez que determinou o melhor tempo de exposição à radiação (2h) e o melhor valor de pH (9,0) para o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZAN, A.; HAMID, A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. acid orange 7 by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, 2006.
2. BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. *Solar energy*, v. 56, 1996.
3. BILGI, S.; DEMIR, C. Identification of photooxidation degradation products of C. I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry. *Dyes and Pigments*, v. 66, 2005.
4. SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente Têxtil. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, fev. 2002.
5. TAVARES, L.H. S. e ROCHA, O. Produção de Plâncton (Fitoplâncton e Zooplâncton) para Alimentação de Organismos Aquáticos. São Carlos: Rima, 2003.
6. TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental. Instituto de Química, universidade Estadual de Campinas, 2004.
7. VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and indigo carmine. *Journal of Catalysis*, v. 201, n. 1, 2001.
8. YOGI, F.; TAVARES, M. B.; TANGERINO, E. P. Avaliação da cor verdadeira na coluna de manta de lodo da filtração em múltiplas etapas (FIME) em ensaios com e sem aplicação de cianobactérias. XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Chile, outubro, 2008.