



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DO TIPO Ti-MICROALGAS PARA APLICAÇÃO COMO BIOFILTRO

Palavras-Chave: MICROALGAS, LIGA DE TITÂNIO, BIOFILTRO

Autores(as):

Murilo Theotonio. A. Cruz, BraPhyto – FCA UNICAMP;

Prof^a. Dr^a. Patricia Prediger (coorientadora), LAMEC – FT UNICAMP;

Prof. Dr. Ricardo FLORIANO (coorientador), LABMAT – FCA UNICAMP;

Prof. Dr. Rodrigo J. CONTIERI (coorientador), LABMAT – FCA UNICAMP;

Prof. Dr. Augusto D. LUCHESSI (orientador), BraPhyto – FCA UNICAMP;

INTRODUÇÃO:

O presente trabalho tem como objetivo estudar a capacidade de adsorção de diferentes contaminantes ambientais, por biomassa de microalgas e a liga de titânio comercial descrita. O objetivo é comparar a capacidade de adsorção dos materiais, de forma separada e conjunta, e avaliar a possibilidade de combinação entre os dois para a aplicação como um biofiltro.

Para isso foi testado a capacidade de adsorção dos materiais para corantes como marrom básico 4, laranja básico 2, azul básico 7; e fármacos como citrato de sildenafil e propranolol. Inicialmente foram coletados dados de adsorção em um tempo de contato entre a solução com adsorvato e material adsorvente por 24hr e depois foi selecionado o contaminante mais bem adsorvido para um teste de cinética de adsorção mais detalhado. Além disso foi investigado mais a fundo a caracterização do material metálico obtido após o processamento.

METODOLOGIA:

Biomassa

Para a produção de biomassa seca de microalgas, utilizou-se protocolo já estabelecido pelo Laboratório de Biotecnologia BraPhyto, que consiste basicamente nas seguintes etapas: Após a obtenção da biomassa seca, ela foi submetida a um processo de moagem com utilização de pistilo e almofariz, e então passada por uma peneira de 0,3mm a fim de obter-se maior homogeneidade dos pós.

- A) Cultivo em placa de Petri contendo meio TAP + ágar, com repicagem a cada 1 mês. Realização de inóculo da placa em tubo tipo Falcon de 50 mL.
- B) Transferência do conteúdo para Erlenmeyer de 500 mL.
- C) Transferência do conteúdo para galão de cultura de 20 L (foto-biorreator).
- D) Centrifugação do conteúdo e obtenção de biomassa fresca.
- E) Congelamento à -20° C.
- F) Liofilização e obtenção de biomassa seca.
- G) Armazenamento à -20° C.

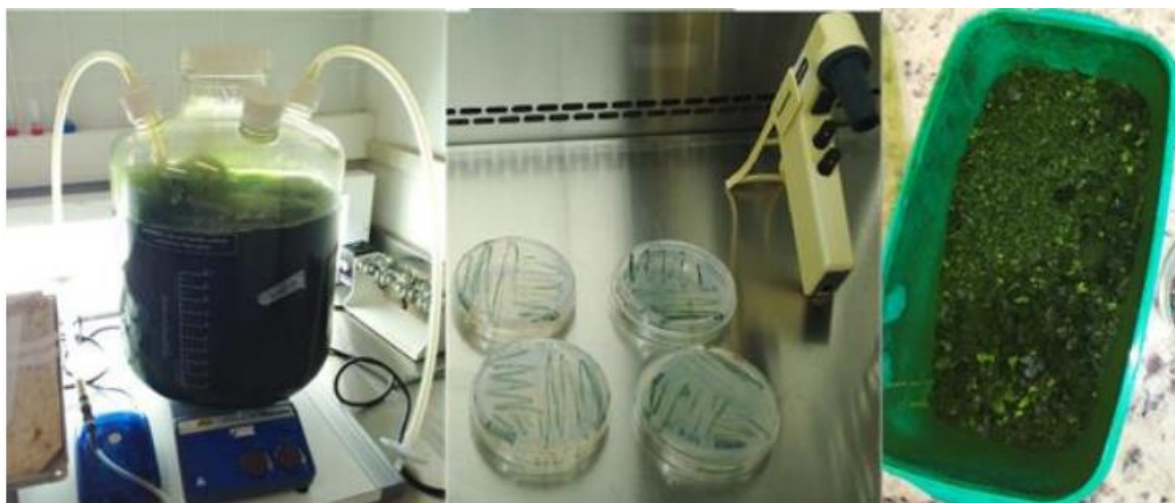


Figura 1: A foto a esquerda mostra um galão de cultivo de microalgas no ápice de seu crescimento. A foto ao meio mostra as microalgas em cultivo na placa de petry. A direita temos o resultado após a liofilização.

Cavacos de Titânio

O material metálico utilizado neste trabalho, são originalmente cavacos de Ti-6Al-4V, resíduos industriais da Embraer S.A. (Empresa Brasileira de Aeronaves), São José dos Campos – SP. Para se obter o material metálico em pó, primeiramente foi separado manualmente os cavacos mais íntegros e que não apresentavam sinais de queimadura do processo de usinagem, então ele foi higienizado para a retirada do fluido de corte residual. Para a moagem do material, utilizou-se um moinho de bolas de bancada SPEX. Os parâmetros de moagem utilizados foram poder de moagem 40:1, ou seja, 40x a massa de bolas para cada unidade de massa de material a ser moído, máximo de capacidade de 2g de cavaco dentro da cuba, cuba de moagem cilíndrica e vedada, bolas metálicas com variação de diâmetro e pesos de 4g e 0,5g. O tempo de moagem foi ficado em 40 minutos, a fim de se obter maior quantidade de pó ultrafino e menor quantidade de pó mais grosseiro. Após cada moagem, tanto a cuba quanto as bolas do moinho foram limpas conforme protocolo do próprio LABMAT-FCA Unicamp.

Foi preparado um primeiro lote de pó metálico altamente confiável, para realização de todos os testes de adsorção subsequentes. Assim após sucessivas moagens, considerando as perdas do processo, foi armazenado em um único lote, 10,98g de material. Todo o conteúdo foi passado por 4 peneira de forma sequencial, em que em cada peneira foi retido o material com tamanho de partícula entre a peneira superior e a inferior. As peneiras utilizadas foram todas metálicas, ABNT 30 (0,6mm),

ABNT (50) 0,3mm, ABNT 100 (0,15mm) e ABNT 200 (0,075mm). A tabela a seguir mostra a quantidade de material retida em cada peneira:

Peneira (mm)	Quantidade (g)
Acima 0,6	1,178
Entre 0,6-0,3	1,108
Entre 0,3-0,15	1,725
Entre 0,15-0,075	3,498
Abaixo 0,075	2,967



Tabela 1 e figura 2: Da esquerda para direita, mostra a separação do lote conforme o tamanho do pó e quantidade total em gramas de cada uma das porções. Imagem 1 é a imagem real do moinho utilizado na moagem. Imagem 2 é a imagem real das bolas utilizadas no moinho. Imagem 3 é o cavaco em estado bruto após higienização. Imagem 4 é a pesagem dos cavacos antes da moagem.

ENSAIO DE ADSORÇÃO PRELIMINAR

Foram preparadas amostras, divididas para cada corante e para uma solução em branco contendo apenas água ultrapura e adsorvente. Foram preparadas amostras com titânio, que foram divididas em 3 granulometrias diferentes, sendo, TF = Entre 0,3-0,15mm; TX = Entre 0,15- 0,0075mm e TI = <0.075mm. Todas as amostras foram feitas em triplicada. Pesou-se em um béquer de 15mL, 10mg (0,010g) de cada adsorvente, com auxílio de espátula e papel alumínio.

Em um Erlenmeyer, preparou-se 200mL de solução mãe, com água ultrapura e calculou-se uma concentração de 10mg/L de adsorvato. Inicialmente, para diluir bem os corantes, as soluções mãe ficaram no banho ultrassônico por 15 minutos, mas depois o protocolo foi alterado para agitação com barra magnética por pelo menos 12hr à 35°C. Posteriormente foi pipetado 5mL da solução mãe para cada béquer contendo os adsorventes. As soluções ficaram em agitação por 24hr a 25°C em shaker horizontal. Foi realizada uma leitura em varredura para cada um dos tipos das amostras contendo apenas adsorvente e água ultrapura, sendo 3 leituras para o titânio com diferentes granulometrias e 1 leitura para as microalgas.

ENSAIO DE ADSORÇÃO POR CINÉTICA

Para o ensaio de cinética foi escolhido apenas o corante azul básico 7, pois durante os testes preliminares ele foi o contaminante melhor adsorvido tanto pela microalga quanto pelo titânio. Assim inicialmente foi preparado uma solução mãe do contaminante, com cerca de concentração de 10ppm. Em seguida foram separados 3 pesos de material adsorvente, tanto para a alga quanto para o titânio de forma separada. Pesou-se 1mg, 2mg, 3mg de cada material que foi colocado em um béquer.

Em seguida definiu-se os tempos de agitação de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 300 minutos. Após o término de cada tempo de agitação, os três respectivos béqueres, cada um com sua gramatura, foi retirado da agitação e a concentração lida no espectrofotômetro.

RESULTADOS E DISCUÇÃO:

		VARREDURA COM ÁGUA ULTRAPURA	
AMOSTRA	GRANULO (mm)	AMOSTRA	PICOS (nm)
TF =	0,3<TI<0,15	TF	191
TX =	0,15<TI<0,075	TX	194
TI =	TI < 0,075	TI	196
M =	MICROALGA	M	213/218/220/251/254/258

Tabelas 3 e 4: Da esquerda para direita, mostra a separação das amostras conforme o tamanho do pó e constituição. Mostra o resultado da análise em varredura.

Foram realizadas duas leituras em triplicada para os corantes marrom básico 4, laranja básico 2, azul básico 7 e fármacos propranolol e citrato de sildenafil. Variou-se o tamanho do pó metálico nas análises e misturou-se os componentes para algumas leituras indicadas como "MIX". Os dados do corante laranja mostraram-se incongruentes então optou por retirá-lo das análises.

Marrom	459 nm		
Concentração inicial (mg/L)			
10,204			
Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção
TX 1	0,1651	5,19	49,12
TX 2	0,1463	4,61	54,82
TX 3	0,1751	5,50	46,09
TI 1	0,1653	5,20	49,06
TI 2	0,177	5,56	45,51
TI 3	0,1665	5,24	48,70
M 1	0,0854	2,72	73,30
M 2	0,0773	2,47	75,76
M 3	0,0748	2,40	76,52

Maarrom	459 nm		
Concentração inicial (mg/L)			
8,638			
Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção
TF 1	0,2171	6,64	23,12
TF 2	0,2024	6,19	28,39
TF 3	0,2116	6,47	25,09
TI 1	0,1653	5,04	41,68
TI 2	0,177	5,40	37,49
TI 3	0,1665	5,07	41,25
M 1	0,0854	2,56	70,32
M 2	0,0773	2,31	73,23
M 3	0,0748	2,24	74,12

Tabelas 4 e 5: Resultados das leituras de adsorção de liga de titânio e microalgas, contendo corante marrom básico 4.

BB7	615 nm		
Concentração inicial (mg/L)		Diluição	
10,900		0	
Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção
Ti1	1,059	9,85	9,65
Ti2	0,966	8,98	17,62
Ti3	0,971	9,03	17,19
Tf1	0,964	8,96	17,79
Tf2	0,905	8,41	22,84
Tf3	0,969	9,01	17,36
M1	0,0339	0,28	97,46
M2	0,0482	0,41	96,24
M3	0,0333	0,27	97,52
Mix1	0,0223	0,17	98,46
Mix2	0,0424	0,36	96,74
Mix3	0,0374	0,31	97,16

Azul	615 nm		
Concentração inicial (mg/L)			
9,146			
Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção
TF 1	0,8558	7,95	13,07
TF 2	0,8851	8,22	10,08
TF 3	0,9367	8,71	4,81
TI 1	0,8923	8,29	9,34
TI 2	0,9386	8,72	4,61
TI 3	0,8903	8,27	9,55
M 1	0,044	0,37	95,95
M 2	0,0463	0,39	95,71
M 3	0,0437	0,37	95,98

Tabelas 6 e 7: Resultados das leituras de adsorção de liga de titânio e microalgas, contendo corante azul básico 7.

SILDENAFILA		243		Propranolol		290	
Concentração inicial (mg/L)		Diluição		Concentração inicial (mg/L)		Diluição	
9,500		20X		9,800		20X	
Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção	Amostras	Absorbância	Concentração final	% Remoção
Ti1	0,1023	3,09	67,51	Ti1	0,0749	6,00	38,78
Ti2	0,0921	2,77	70,83	Ti2	0,0738	5,89	39,85
Ti3	0,0979	2,95	68,94	Ti3	0,0752	6,03	38,48
Tf1	0,0938	2,82	70,28	Tf1	0,0721	5,73	41,52
Tf2	0,0924	2,78	70,73	Tf2	0,0743	5,94	39,36
Tf3	0,0875	2,63	72,33	Tf3	0,0806	6,55	33,18
Mix1	0,1263	3,83	59,69	Mix1	0,0852	6,99	28,67
Mix2	0,111	3,36	64,67	Mix2	0,0851	6,98	28,77
Mix3	0,1931	5,90	37,92	Mix3	0,0826	6,74	31,22

Tabelas 8 e 9: Resultados das leituras de adsorção de liga de titânio e microalgas, contendo fármacos propranolol e citrato de sildenafil.

CONCLUSÕES:

Conclui-se que tanto a liga comercial de titânio analisada quanto a biomassa de microalgas possuem capacidade significativa de adsorção de uma classe de contaminantes ambientais como corantes catião-iônicos e algumas classes de fármacos. Os dados de cinética de adsorção ainda estão sendo trabalhados para a publicação, a fim de se verificar a curva de aumento da adsorção conforme o tempo e qual a ordem de tal. A caracterização do material metálico também está em processo de análise até o momento.

Ainda é necessário avaliar mais a fundo outros parâmetros de adsorção dos materiais, mas ambos possuem potencial promissor para a aplicação de biofiltros, sendo a microalga o maior agente adsorvente, e o titânio mesmo com papel secundário pode possuir aplicação e potencial incremento da ação por meio de adição de elementos de liga, etapas fotocatalíticas, etc.

BIBLIOGRAFIA

- 1) The Chlamydomonas Sourcebook: Organellar and Metabolic Processes.
- 2) Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais / Ronaldo Ferreira do Nascimento [et al.]. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.