

AVALIAÇÃO DO USO DE NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA NA COAGULAÇÃO/ F-LOCULAÇÃO DE MICROALGAS CRESCIDAS EM EFLUENTE SUINÍCOLA

*Francisco Noé da Fonseca¹, William Michelon², Melissa Paola Mezzari³, Márcio Luís Busi da Silva¹

¹Embrapa Suínos e Aves. ²UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. ³UNOESC – Universidade do Oeste de Santa Catarina.

*francisco.fonseca@embrapa.br

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O presente trabalho investigou a eficiência de uma solução de quitosana nanoparticulada na coagulação/floculação de biomassa de microalgas *Chlorella vulgaris*, cultivada em efluente suinícola laboratório e em fotobioreatores de escala laboratorial. O efeito da quitosana nanoparticulada foi comparado ao uso da quitosana na forma pura utilizando testes de jarros. Entre as concentrações testadas (20, 30, 40 e 60 mg L⁻¹), a nanoquitosana na dose de 40 mg L⁻¹ apresentou a maior recuperação de biomassa (94%), enquanto a solução de quitosana pura (30 mg L⁻¹) foi de 87%. Além disso, a nanoquitosana apresentou maior capacidade total de recuperação. Os resultados sugerem que as nanopartículas de quitosana podem ser uma alternativa interessante de polímero orgânico não tóxico para coagulação e floculação e coleta de microalgas *Chlorella* sp.

Palavras-chave: Quitosana; Nanoquitosana; *Chlorella vulgaris*; Dejetos suínos; Fitorremediação.

ASSESSMENT OF CHITOSAN NANOPARTICLES AS COAGULANT FOR HARVESTING MICROALGAE FROM SWINE EFFLUENTS

Abstract

The present study investigated the efficiencies of chitosan and nanochitosan to harvest *Chlorella vulgaris* biomass grown in a lab scale photobioreactor treating swine wastewater digestate. The dosage effect from both chitosan forms were evaluated in jar test experiments. Among the concentrations tested (20, 30, 40 and 60 mg L⁻¹), nanochitosan at 40 mg L⁻¹ showed the highest biomass recovery efficiency (94%) and chitosan alone (30 mg L⁻¹) was 87%. Moreover, nanochitosan presented higher total harvest capacity. Overall, the results suggest that nanochitosan can be an interesting alternative choice of non-toxic organic polymer for harvesting *Chlorella* sp from organic-rich swine wastewater.

Keywords: Chitosan; *Chlorella vulgaris*; Nanochitosan; Swine wastewaters; Phycoremediation.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as microalgas são matérias-primas de grande valor comercial tanto para a produção de biocombustíveis como para a alimentação humana e animal. O cultivo de microalgas apresentam muitas vantagens sobre as monoculturas destinadas a biocombustíveis devido ao seu rápido crescimento, menor consumo de água e não interferem na agricultura alimentar. Entretanto, a demanda de energia e os custos associados à coleta e separação de microalgas a partir de seu meio de cultivo ainda é muito elevado, o que pode comprometer a produção em escala industrial (Vandamme *et al.*, 2013; Brennan; Owende, 2010; Mata *et al.*, 2010). Não há um método padrão para a coleta e separação das microalgas, mas a precipitação química apresenta-se como a mais econômica e viável atualmente (Mata *et al.*, 2010; Vandamme *et al.*, 2013).

A precipitação química com sais metálicos é utilizada em sistemas de tratamento de esgotos e de águas, pois auxilia na remoção de partículas suspensas e dissolvidas através de processos de sedimentação (Metcalf; Eddy, 1991). Estes mesmos sais metálicos (sulfato de alumínio, cloreto de ferro, sulfato de ferro, etc) têm sido utilizados eficientemente para a remoção de microalgas do meio de cultivo (Molina Grima *et al.*, 2003; Harith *et al.*, 2009; De Godos *et al.*, 2011; Vandamme *et al.*, 2011). Entretanto, a toxicidade inerente nestes sais poderia impactar a qualidade da água e interferir nos processos de extração de biocombustíveis (Uduman *et al.*, 2010; Anthony *et al.*, 2013).

Polímeros orgânicos podem substituir o uso de sais metálicos na precipitação de microalgas devido a sua baixa toxicidade e eficiência de remoção. A quitosana é um biopolímero biodegradável, obtido a partir da desacetilação da quitina e tem se mostrado como uma alternativa de coagulante na remoção da biomassa de microalgas em sistemas de cultivos (Harith *et al.*, 2009; De Godos *et al.*, 2011; Rashid *et al.*, 2013). Embora os coagulantes de nano-escala apresentem melhor desempenho de adsorção devido a sua elevada área de superfície específica (Sivakami *et al.*, 2013), pouco se conhece sobre o uso de coagulantes nanoparticulados na coleta de microalgas. No presente trabalho, foi proposto a modificação da quitosana pura para forma nanoparticulada para avaliar a eficiência desta na coagulação e floculação da biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* cultivadas em fotobiorreatores simulando o tratamento de dejetos de suínos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Cultivo das microalgas

O inoculo de microalgas foi obtido diretamente de uma lagoa facultativa de tratamento de efluentes de um biodigestor anaeróbico da Estação de Tratamento de Dejetos Suínos (ETDS) na EMBRAPA (Concórdia, SC). Microalga *Chlorella vulgaris* foi a espécie dominante observada nos fotobiorreatores alimentados com efluente de biodigestor (para detalhes ver Mezzari *et al.*, 2013). As microalgas foram coletadas durante a fase de crescimento (exponencial), sendo utilizada uma suspensão inicial com turbidez de 134 NTU, determinada com turbidímetro (2100P, Hach).

2.2 Preparação das nanopartículas de quitosana

As nanopartículas de quitosana foram preparadas por gelificação ionotrópica conforme descrito por Farid *et al.* 2013. Sucintamente, foi preparada uma solução de quitosana de baixo peso molecular (2 mg/mL, 70 mL) em solução de ácido acético 1% (v/v) contendo NaCl (3 mg/mL). Em seguida, sob agitação magnética moderada, foram gotejadas lentamente 5 mL de solução de tripolifosfato de sódio (2 mg/mL). O diâmetro das nanopartículas foi determinado por espalhamento de luz dinâmico (Zetasizer ZS, Malvern).

2.3 Determinação da recuperação de biomassa

Para o teste de floculação, foram utilizados 700 mL de suspensão de microalgas em testes de jarros realizados em triplicatas. Foram adicionadas diferentes concentrações da formulação de nanopartículas de quitosana (20, 30, 40 e 60 mg L⁻¹). O sistema foi mantido sob agitação mecânica contínua de 60 rpm. Como controle, foi utilizada uma solução de quitosana pura, sem o acréscimo do tripolifosfato. O processo de sedimentação ocorreu por 30 min e a recuperação de biomassa (η) determinada com a leitura da turbidez do sobrenadante, conforme a equação abaixo (Equação 1):

$$\eta (\%) = \frac{NTU_i - NTU_f}{NTU_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde NTU_i e NTU_f correspondem a densidade ótica do sobrenadante antes e depois da coagulação/ floculação e sedimentação, respectivamente. O pH inicial e final foi determinado com o auxílio de um pHmetro (HI98183, Hanna).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução de nanopartículas de quitosana apresentou aspecto transparente e um pouco menos viscoso quando comparada com a solução de quitosana. Esse fato pode ser justificado pela redução da rede tridimensional das cadeias de quitosana em solução, já que ao ser adicionado o agente reticulante (tripolifosfato) ocorre a desestruturação dessa rede e a nucleação das partículas através do mecanismo de gelificação ionotrópica. O pH de ambas as soluções ficou em torno de 4,5. O diâmetro médio das nanopartículas foi de 16 nm, corroborando estudos anteriores (Farid *et al.* 2013). A Figura 1 apresenta o perfil de distribuição do diâmetro das nanopartículas.

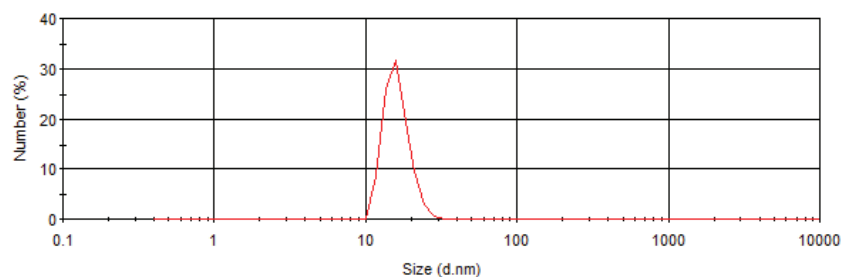


Figura 1. Distribuição do diâmetro das nanopartículas de quitosana.

A partir da Figura 2, é possível observar que na faixa de concentração avaliada a solução de quitosana pura apresentou maior eficiência de remoção das microalgas na concentração de 30 $\mu\text{g/mL}$ em comparação as nanopartículas (40 $\mu\text{g/mL}$). No entanto, um incremento de quase 12% de recuperação total de biomassa (área sob a curva) foi observado utilizando-se as nanopartículas de quitosana em relação à solução (2175 e 1943, respectivamente).

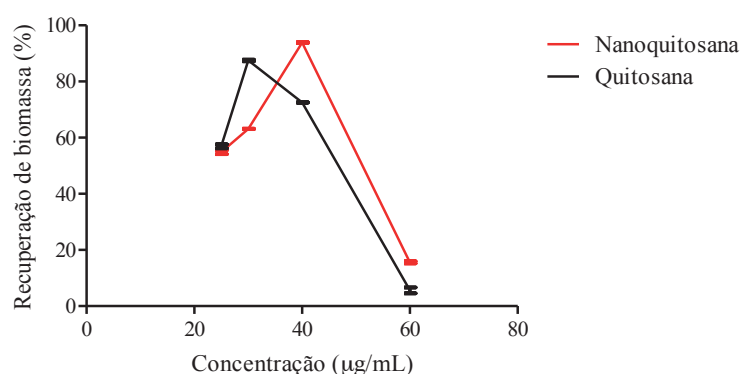


Figura 2. Efeito da concentração da solução de quitosana pura ou nanoestruturada na eficiência de remoção da microalga *Chlorella* sp.

Além disso, foi realizado um experimento adicional, no qual concentrações crescentes de quitosana ou nanoquitosana foram adicionadas no mesmo jarro. Foi observado que com metade da concentração da nanoquitosana em comparação com a quitosana em solução (50 e 100 $\mu\text{g/mL}$) houve uma recuperação de biomassa levemente maior (96 e 91%), sugerindo a maior capacidade flocculante da quitosana nanoestruturada.

O pH do meio após o fenômeno de coagulação e floculação diminuiu de 8,5 para 6,5). Este resultado não foi surpreendente considerando à adição crescente de ácido acético nas amostras, o qual é usado para solubilizar a quitosana (Figura 3).

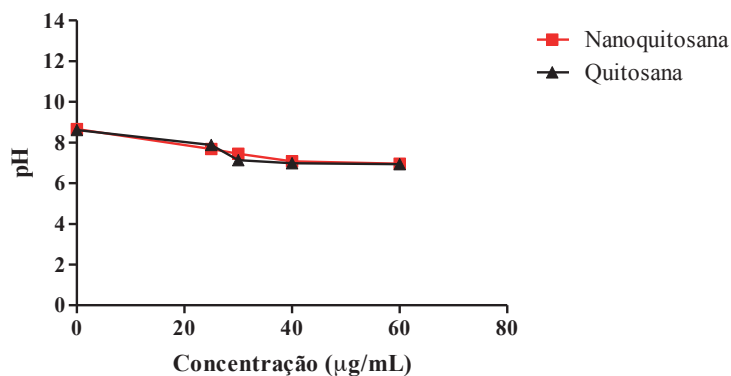


Figura 3. Variação do pH da amostra em função das diferentes concentrações de quitosana em solução ou nanoestruturada.

4 CONCLUSÃO

Diante do exposto, percebe-se o potencial das nanopartículas de quitosana como agente floculante de microalgas utilizadas no tratamento de efluentes da cadeia de suínos. O sistema coloidal proposto apresentou como principal vantagem a não necessidade de ajuste do pH do meio (básico) antes da floculação e mantendo-se levemente ácido ao fim do processo, e também a ter uma capacidade total de precipitação superior a solução de quitosana. Vale destacar que estudos adicionais de caracterização das nanopartículas, bem como dos possíveis mecanismos que regem o processo de floculação observado, são necessários para consolidar essa abordagem como tecnologia inovadora para o setor.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Pesquisador Humberto Brandão (Embrapa Gado de Leite) pelo fornecimento das matérias-primas necessárias para preparação das nanopartículas de quitosana e ao Pesquisador Cauê Ribeiro (Embrapa Instrumentação) pelas análises de diâmetro das nanopartículas. O presente trabalho foi financiado pelo CNPq (407146/2013-0) e pela CAPES-EMBRAPA (001/2011).

REFERÊNCIAS

ANTHONY R.J., ELLIS J.T., SATHISH A., RAHMAN A., MILLER C.D. AND SIMS R.C. 2013 Effect of coagulant/flocculants on bioproducts from microalgae. *Bioresource and Technology*, 149, 65-70.

DE GODOS I., GUZMAN H.O., SOTO R., GARCÍA-ENCINA P.A., BECARES E., MUÑOZ R. AND VARGAS, V.A. 2011. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102, 923-927.

FARID, M. S.; SHARIATI, A.; BADAQSHAN, A.; ANVARIPOUR, B. Using nano-chitosan for harvesting microalga *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 555-559, 2013.

MATA T.M., MARTINS A.A. AND CAETANO N.S. 2010 Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217-232.

METCALF & EDDY INC., 1991. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw-Hill, Inc., New York.

RASHID N., REHMAN S.U. AND HAN J.I. 2013 Rapid harvesting of freshwater microalgae using chitosan. *Bioresource Technology*, 48, 1107-1110.

UDUMAN N., QI Y., DANQUAH M.K., FORDE G.M. AND HOADLEY A. 2010 Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2, 012701.

VANDAMME D., PONTES S.C.V., GOIRIS K., FOUBERT I., PINOY L.J.J. AND MUYLEAERT K. 2011 Evaluation of electro-coagulation-flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 108, 2320-2329.

SIVAKAMI M.S., GOMATHI T., VENKATESAN J., JEONG H.S., KIM S.K., SUDHA P.N. 2013. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204-212.

ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÃO COMO FONTE DE FÓSFORO

*Camila R. Sciena¹, Maria F. Santos², Cauê Ribeiro³, Daniel S. Corrêa³, Elaine C. Paris³

¹Departamento de Química – UFSCar, São Carlos. ²Departamento de Biotecnologia e Produção Vegetal e Animal - UFSCar. ³Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa.

*carsciena@gmail.com