



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Recuperação de *Scenedesmus* *sp.* por Floculação e Flotação por Ar Dissolvido**

*Autora: Lara Regina Soccol Gris*

*Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena*

Co-orientadores: Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues

MSc. Nelzy Neyza Vargas Ramirez

Porto Alegre, 09 de dezembro de 2014



## Sumário

Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Microalgas	2
2.2 Características da Superfície Celular	3
2.3 Métodos de Recuperação de Biomassa	5
2.3.1 Floculação	5
2.3.2 Filtração	6
2.3.3 Sedimentação	7
2.3.4 Flotação	7
2.3.5 Centrifugação	9
2.3.6 Recuperação de <i>Scenedesmus sp.</i>	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Produção de Microalgas	12
3.2 Medidas de Densidade Ótica e Curva de Peso seco	13
3.3 Recuperação por FAD e Cálculo de Eficiência	13
3.4 Condições Experimentais Avaliadas e Planejamento de Experimentos	15
4 Resultados e Discussão	17
4.1 Curva de Diluição	17
4.2 Ensaio Preliminares	18
4.3 Otimização por Modelos de Superfície de Resposta	20
4.3.1 DCCR FeCl <sub>3</sub>	20
4.3.2 DCCR Tanfloc SL	20
4.3.3 DCCR Tanfloc SG	23
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	27
6 Referências	28
Anexo 1 – Características do Tanfloc SL e SG e meio BG-11	32
Apêndice 1 – Principais Equipamentos e Reagentes Utilizados	37
Apêndice 2 - Resultados Experimentais dos DCCR	38

## Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela estrutura fornecida durante o curso de graduação e particularmente para a realização deste trabalho, em especial ao Departamento de Engenharia Química.

Aos orientadores, Professor Doutor Marcelo Farenzena e Doutoranda Nelzy Neyza Vargas Ramirez, ambos do GIMSCOP, e Professor Doutor Rafael Teixeira Rodrigues, do LTM, pela disponibilização de equipamentos e material para realização do estudo, pelo auxílio na sua conclusão e pela amizade.

Aos técnicos de laboratório do DEQUI pelo sua disponibilidade sempre que foi preciso seu auxílio, em especial à Bruna dos Santos, ao Marcelo Alves, ao Marcos Geppert e ao Sílvio Esteves.

Às alunas de iniciação científica Bruna Buffon, Bruna Plachi e Dines Audrei pelo auxílio na realização dos experimentos, pela força e pela amizade.

Aos colegas e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Vera e Casemiro, ao meu irmão Marcelo e ao meu namorado Filipe pelo apoio de sempre, por compreender os momentos de ausência e pelo amor incondicional.

## Resumo

Para tornar factível e economicamente viável a produção de cultivos massivos de microalgas para fins energéticos, um dos principais obstáculos diz respeito à recuperação desses microrganismos de seu meio de cultivo, que normalmente é líquido. Neste trabalho foram avaliadas a influência do pH, concentração de reagente e pressão de saturação na eficiência de recuperação da microalga *Scenedesmus sp.* em culturas de meio Guillard modificado, através do processo combinado de floculação e flotação por ar dissolvido. Para floculação, foram avaliados cloreto férrico, sulfato de alumínio e os produtos orgânicos Tanfloc SL e Tanfloc SG. Foram realizados ensaios preliminares qualitativos e planejamento de experimentos seguindo metodologia de superfície de resposta. A maior eficiência de recuperação observada foi de 94%, obtida em pH 7,5, concentração de Tanfloc SL de  $200 \pm 30 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{\text{sat}}$  de  $2,9 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e em pH 7,5, concentração de Tanfloc SG de  $117,5 \pm 17 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{\text{sat}}$  de  $4,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Foram significativos os efeitos lineares do pH, concentração de Tanfloc SL e SG, e  $P_{\text{sat}}$  nos experimentos com Tanfloc SG. Para ambos os produtos orgânicos, uma dosagem da ordem de 10 a 20% em massa em relação à quantidade de microalgas foi suficiente para atingir eficiências de recuperação maiores que 90%, o que é tecnicamente um resultado bastante satisfatório, podendo representar uma alternativa importante para cultivos massivos que visem ao processamento da biomassa para aplicação em fins energéticos.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Espécies de <i>Scenedesmus</i> . a) <i>S. quadricauda</i> . b) <i>S. obliquos</i> . c) <i>S. acutus</i> . d) <i>S. dimorphus</i> .....	3
<b>Figura 2.2:</b> Operações e características do cultivo, recuperação e processamento de microalgas para fins energéticos.....	4
<b>Figura 3.1:</b> A) Cultivo da microalgas <i>Scenedesmus sp.</i> B) Determinação de peso seco. C) Jarros de flocculação. D) Vaso de flotação. E1) Cultivo flocculado. E2, E3, E4) Sequência de etapas desde a injeção de líquido pressurizado até a formação da torta de microalgas.....	14
<b>Figura 4.1:</b> Correlação entre peso seco e densidade óptica obtida experimentalmente.....	18
<b>Figura 4.2:</b> Resultados preliminares.....	19
<b>Figura 4.3:</b> Valores experimentais e valores estimados para a eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SL.....	22
<b>Figura 4.4:</b> Perfil de resultados estimados pelo modelo reduzido para a eficiência de recuperação de biomassa, reagente Tanfloc SL.....	23
<b>Figura 4.5:</b> Valores experimentais e estimados para a eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SG.....	25
<b>Figura 4.6:</b> Perfil de resultados estimados pelo modelo reduzido para a eficiência de recuperação de biomassa, reagente Tanfloc SG.....	26
<b>Figura An1.1:</b> Estrutura molecular do Tanfloc.....	36

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Principais métodos de recuperação de microalgas.....	9
<b>Tabela 2.2:</b> Características e eficiência de métodos de recuperação de <i>Scenedesmus sp.</i>	11
<b>Tabela 3.1:</b> Composição do meio Guillard modificado. Adição de 10 mL de cada solução estoque para cada litro de meio de cultivo.....	12
<b>Tabela 3.2:</b> Matriz de planejamento experimental. ....	16
<b>Tabela 3.3:</b> Variáveis de estudo e níveis avaliados.....	17
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados experimentais do DCCR com Tanfloc SL. ....	21
<b>Tabela 4.2:</b> Análise de variância da eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SL. ....	22
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados experimentais do DCCR com Tanfloc SG. ....	24
<b>Tabela 4.4:</b> Análise de variância da eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SG. ....	25
<b>Tabela An1.1:</b> Composição do meio BG -11.....	36
<b>Tabela Ap2.1:</b> Resultados experimentais FeCl <sub>3</sub> .....	38
<b>Tabela Ap2.2:</b> Resultados experimentais Tanfloc SL (1). ....	38

**Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos**

DCCR	delineamento composto central rotacional
E (%)	eficiência de recuperação percentual
FAD	flotação por ar dissolvido
P <sub>sat</sub>	pressão de saturação do vaso de flotação
v.v.m	volume de ar por volume de líquido por minuto



## 1 Introdução

Em tempos nos quais as mudanças climáticas são resultado direto da intervenção humana e suas consequências são iminentes, é urgente a implementação de alternativas energéticas sustentáveis, que reduzam as emissões que impactam no aquecimento global.

Estudos a respeito da aplicação das microalgas para biomitigação de CO<sub>2</sub> e fins energéticos se intensificaram nas últimas décadas, com foco em geração de biocombustíveis e mais recentemente em pirólise rápida, tendo por objetivo a produção de bio-óleo, visando à obtenção de frações leves semelhantes ao petróleo que possam ser utilizadas na indústria química.

Para tornar factível e economicamente viável a produção de cultivos massivos de microalgas para fins energéticos, isto é, cultivos com concentração de células significativamente maior que as encontradas em lagoas abertas, um dos principais obstáculos diz respeito à recuperação desses microrganismos de seu meio de cultivo. Dessa forma, é necessária a realização de estudos das melhores alternativas de recuperação de biomassa, dentre elas floculação e flotação, que combinadas e otimizadas representam uma opção promissora.

Especificamente tratando-se de microalgas do gênero *Scenedesmus sp.*, a literatura é escassa quanto à divulgação de estudos avaliando a aplicação de floculação associada à flotação por ar dissolvido, embora esta seja reconhecidamente uma técnica eficiente de recuperação de biomassa de microalgas. A literatura carece de publicações também em relação a cultivos com concentração de nutrientes maiores que as usualmente presentes em lagoas abertas ou meios de cultura convencionais, embora esta seja uma das alterações comumente realizadas para obtenção de culturas massivas. Além disso, é comum a aplicação de agentes de floculação inorgânicos, que muitas vezes inviabilizam a aplicação da biomassa recuperada tanto para aplicações nobres quanto para fins energéticos, cujo processamento seja termoquímico, por exemplo.

O objetivo deste trabalho é a otimização da recuperação da microalga *Scenedesmus sp.* por floculação associada à flotação por ar dissolvido, utilizando como reagentes cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) e sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e os taninos vegetais comerciais Tanfloc SL e Tanfloc SG, que são polímeros orgânicos catiônicos de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atuam como coagulante, floculante e auxiliares de coagulação no tratamento de águas em geral.

Este trabalho de conclusão apresenta-se dividido em cinco capítulos. No capítulo 2 são apresentados os principais conceitos e publicações relacionados ao tema de estudo, dentre eles o potencial das microalgas para fins energéticos, os principais métodos utilizados para recuperação de microalgas e os principais resultados obtidos e publicados área de estudo. No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados no trabalho desenvolvido, cujos principais resultados são apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 encerra o trabalho trazendo as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Microalgas

O termo microalga, sinônimo de fitoplâncton, engloba microrganismos fotossintéticos (dotados de clorofila *a*) que podem crescer rapidamente e viver em condições rigorosas devido à sua estrutura unicelular. O interesse por esses micro-organismos reside no potencial de utilização de sua biomassa em alimentação (animal e humana) produtos da química fina, tratamento de resíduos e aplicações energéticas. As microalgas podem ser encontradas em todo mundo, principalmente distribuídas nas águas, sendo majoritariamente marinhas (Tomaselli, 2004; Lourenço, 2006; Mata, Martins e Caetano, 2010).

As aplicações mais simples das microalgas estão na alimentação direta ou indireta de animais de interesse econômico, como moluscos, crustáceos e peixes, e na alimentação do homem, por seu conteúdo rico em proteínas, vitaminas e corantes naturais, incluindo os gêneros *Chlorella*, *Dunaliella* e *Scenedesmus*. Outras aplicações envolvem a utilização de microalgas como indicadores ambientais, biofertilizantes, a extração de produtos com importância farmacêutica, produção de cosméticos e de corantes de alimentos a partir de carotenóides (Lourenço, 2006; Brennan e Owende, 2010; Mata, Martins e Caetano, 2010).

Em condições autotróficas, as microalgas assimilam CO<sub>2</sub> do ar, que contem em média 0,036% em volume, porém a maioria pode tolerar e utilizar níveis substancialmente maiores, normalmente até 15% em volume. A biofixação de CO<sub>2</sub> e a produção de energia de biomassa são medidas que podem atenuar o acréscimo de CO<sub>2</sub> atmosférico e evitar futuras crises de energia (Wang *et al.*, 2008; Amin, 2009; Brennan e Owende, 2010).

De 1978 a 1996 o Departamento de Energia dos Estados Unidos desenvolveu um programa voltado para espécies aquáticas potenciais na produção de matérias-primas para produção de biodiesel. Embora o programa tenha sido importante, esteve distante de alcançar a viabilidade econômica, em função de problemas tecnológicos de cultivo em grande escala e separação da biomassa (NREL, 1998).

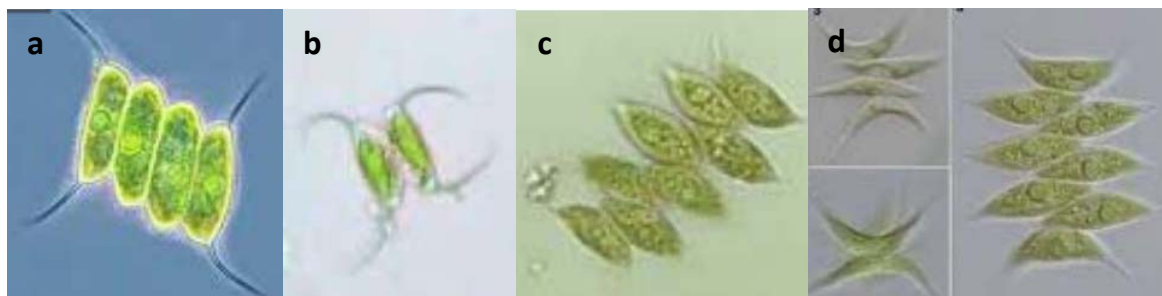
Pesquisas sobre o tema se intensificaram nos últimos 20 anos, tendo destaque áreas como produção de biodiesel de microalgas via rota tradicional de transesterificação e a produção de bio-óleo via processos termoquímicos como a pirólise rápida, que visa a obtenção de frações semelhantes ao petróleo de alto valor agregado na indústria química (Harman-Ware *et al.*, 2013; Marcilla *et al.*, 2013).. Embora tenham ocorrido avanços, no momento ainda não há tecnologia economicamente viável que permita a produção de biomassa de microalgas em grandes quantidades e com facilidade de separação do meio de cultivo para utilização com fins energéticos (Lourenço, 2006; Mata, Martins e Caetano, 2010).

O conceito essencial de uma biorrefinaria é o de um processamento sustentável em uma planta industrial que integra os processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, produtos químicos de valor agregado e energia (Ree e Annevelink, 2007). A produção, recuperação e processamento de microalgas para fins energéticos são multidisciplinares e a busca por meios que tornem economicamente viável estes

processos compreende áreas que vão desde a engenharia genética até o aproveitamento de resíduos, recuperação e processamento eficientes. Segundo López Barreiro *et al.* (2014) e Vanthoor-Koopmans *et al.* (2013), para tornar a produção de microalgas economicamente viável, é necessário aplicar os conceitos de biorrefinaria, a partir da priorização da produção de coprodutos de alto valor agregado, do aproveitamento de toda matéria-prima e da otimização das técnicas empregadas. O fluxograma apresentado na Figura 2.2 ilustra a cadeia de operações envolvidas na produção de microalgas para fins energéticos.

A *Scenedesmus sp.* é uma microalga aquática, dominante em lagos de água doce e rios, pertencente ao grupo das algas verdes. Apresenta colônias formadas por células elipsoidais, fusiformes ou ovoides, arranjadas lado a lado, normalmente constituídas de quatro a oito células. Seu tamanho pode variar entre 3 a 31  $\mu\text{m}$  segundo a espécie sendo as mais conhecidas *S. quadricauda*, *S. obliquus*, *S. acutus* e *S. dimorphus* (Figura 2.1). O perfil de ácidos graxos dessa microalga é majoritariamente composto de frações com 16 a 18 carbonos, o que os torna atrativos para produção de biodiesel e processamentos termoquímicos como a pirólise rápida (Harman-Ware *et al.*, 2013; Ramirez, 2013; Hernández *et al.*, 2014).

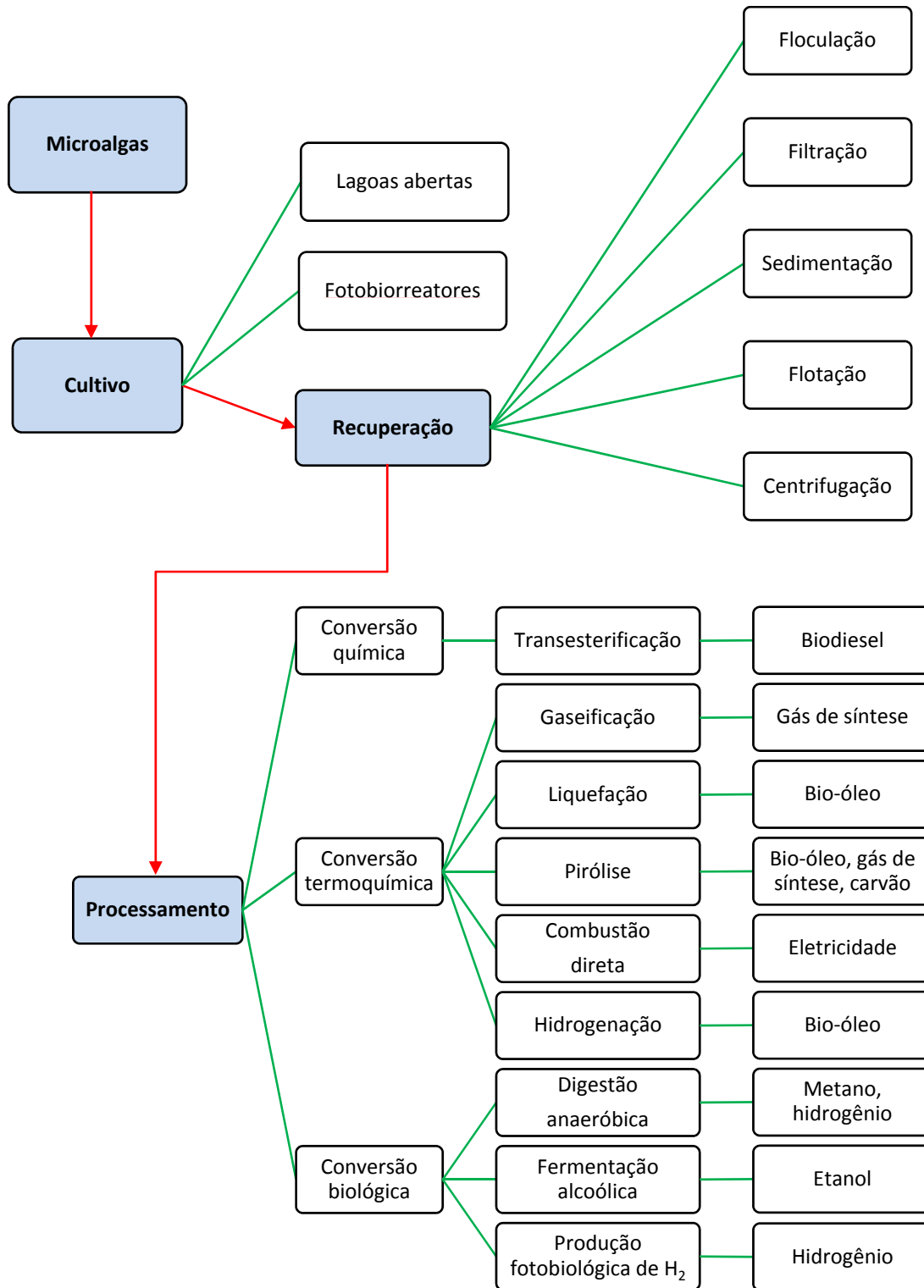
Ramirez (2013), avalia o crescimento da microalga *Scenedesmus sp.* em vinhaça. Com base nos resultados obtidos, é possível utilizar a microalga no tratamento de vinhaça de etanol, pela utilização de macronutrientes presentes neste efluente para produção de biomassa, ocorrendo remoção praticamente total do fósforo e do nitrogênio existentes em cultivos que continham vinhaça até 32%.



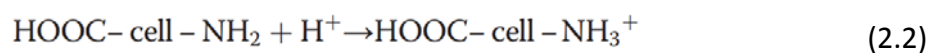
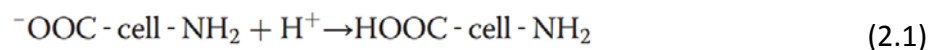
**Figura 2.1:** Espécies de *Scenedesmus*. a) *S. quadricauda*. b) *S. obliquos*. c) *S. acutus*. d) *S. dimorphus* (Adaptado de Ramirez (2013)).

## 2.2 Características da Superfície Celular

A maioria das microalgas é caracterizada por possuir superfície carregada negativamente. Tanto a repulsão elétrica entre as próprias células de algas quanto a repulsão das células com a água circundante, contribuem para a estabilidade da suspensão de microalgas. A intensidade da carga é uma função da espécie da microalga, da força iônica do meio, do pH e outras condições ambientais. As fontes da carga elétrica da superfície provém da ionização de grupos funcionais na sua parede celular e da adsorção seletiva de íons a partir do meio de cultura (USDE, 1984). Ainda, é relatado na literatura que há adesão de matéria orgânica à superfície das células de microalgas que contém majoritariamente grupos carboxil e amino. A forma de ionização destes grupos se altera de acordo com o pH do meio, conforme representação das equações 2.1 e 2.2. (Liu *et al.*, 2013).



**Figura 2.2:** Operações e características do cultivo, recuperação e processamento de microalgas para fins energéticos (adaptado de Amin (2009); Brennan e Owende (2010); Suali e Sarbatly (2013)).



Liu *et al.* (2013) avaliam o potencial zeta da *Scenedesmus sp.* em seu meio de cultivo original e em água deionizada numa faixa de pH de 1,5 a 6,0 por meio da adição de ácido nítrico 1M. Observa-se carga superficial negativa, e autofloculação em pH 4,0 para cultivos com densidade celular superior a  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . O mecanismo proposto é o de recebimento de prótons pelos íons carboxilato com a diminuição do pH, ocorrendo neutralização das cargas negativas, interrupção da estabilidade de dispersão de células e posterior floculação.

### 2.3 Métodos de Recuperação de Biomassa

A recuperação de biomassa, que geralmente requer uma ou mais fases de separação de líquidos e sólidos, é uma fase desafiadora do processo de produção de biomassa de microalgas, e corresponde a uma porcentagem entre 20 ou 30% dos custos totais de produção. Os processos mais comuns incluem floculação, filtração, sedimentação, flotação e centrifugação, alguns dos quais requerem bastante energia. Densidades celulares baixas (normalmente na faixa de  $0,3$  a  $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) e o pequeno tamanho de algumas células de microalgas tornam a recuperação da biomassa difícil. A escolha da melhor operação é dependente das características das microalgas, como, por exemplo, tamanho, densidade e valor dos produtos alvo. Geralmente, a recuperação de microalgas é um processo de dois estágios, envolvendo (USDE, 1984; Molina Grima *et al.*, 2003; Brennan e Owende, 2010):

- a) Recuperação: visa à separação da biomassa da suspensão. Os fatores de concentração para esta operação são geralmente de 100 a 800 vezes para chegar de a 2 a 7% de matéria sólida total. Isso vai depender da concentração inicial de biomassa e das tecnologias utilizadas, incluindo flotação, floculação, ou sedimentação por gravidade.
- b) Concentração: o objetivo é concentrar a cultura por meio de técnicas como a centrifugação, filtração e agregação por ultrassom. Por isso, geralmente é uma etapa mais intensiva de energia do que a colheita de biomassa, necessária porque os concentrados algáceos são perecíveis e devem ser utilizados ou tratados rapidamente após a colheita. Desidratação ou secagem são comumente usadas para estender sua viabilidade, dependendo do produto final requerido.

O foco deste trabalho estará na etapa de recuperação, cujas principais técnicas são brevemente revisadas a seguir. Embora a classificação dos métodos na literatura possa variar de autor para autor, eles podem ser basicamente subdivididos em floculação, sedimentação, filtração, flotação e centrifugação. A maioria dos métodos pode ser agrupada dentro de uma dessas categorias ou são constituídos de suas combinações.

#### 2.3.1 Floculação

A floculação consiste na aglomeração de pequenas partículas e coloides que formam flocos sedimentáveis, flotáveis ou filtráveis e é causada pela ligação direta entre partículas, normalmente com polímeros de cadeia longa. Neste sentido, a floculação

produz flocos (agregados) mais fortes e maiores que a coagulação. A coagulação consiste na desestabilização de colóides através da adição de contraíons, que pode ser executada por basicamente quatro mecanismos, compressão da dupla camada, neutralização das cargas, aprisionamento do colóide em um precipitado e tipo ligação direta. Como os agregados formados na floculação possuem geometria fractal e suas densidades diminuem com o aumento de tamanho, aqueles produzidos por polímeros tendem a possuir uma estrutura mais aberta. Portanto, a distinção que é feita frequentemente entre os agregados compactos formados pela coagulação e as largas e frouxas estruturas formadas pela floculação é uma consequência natural da característica fractal dos flocos formados pela floculação (Gregory e O'melia, 1989).

A adição de produtos químicos para culturas de microalgas, a fim de induzir a floculação, é um procedimento de rotina em várias tecnologias de separação como sedimentação, filtração, flotação e centrifugação (USDE, 1984; Milledge e Heaven, 2013). É um método eficaz e confiável, pois pode ser aplicado a grandes quantidades de suspensão e a uma vasta gama de espécies, e embora apresente bom custo-benefício entre as técnicas convencionais, ainda é caro. A floculação pode ocorrer naturalmente para algumas microalgas, num processo conhecido como autofloculação (Lavoie e De La Noue, 1987), ou como resposta ao estresse ambiental, alterações na concentração de nitrogênio, oxigênio dissolvido ou pH do meio (Milledge e Heaven, 2013).

Os reagentes utilizados para floculação de microalgas podem ser divididos em inorgânicos, sendo comuns íons  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  e orgânicos, sendo os mais comuns os polímeros, também chamados de polieletrólitos, podendo ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos, naturais ou sintéticos (USDE, 1984; Molina Grima *et al.*, 2003).

Os floculantes podem ser espécie-específicos e sua recuperação e reciclagem pode ser inviável. A forma, o tamanho e composição dos flocos podem ser muito variados dependendo das espécies de microalgas e do tipo de reagente. Um floculante ideal deve ser barato, não tóxico e eficaz em baixas concentrações e também deve, preferencialmente, ser derivado de fontes de combustíveis não fósseis, ser sustentável e renovável (Milledge e Heaven, 2013).

### 2.3.2 Filtração

A filtração separa sólidos de líquidos através da passagem de uma suspensão por um meio que retenha apenas os sólidos, por meio da aplicação de uma diferença de pressão. O tamanho das células é um fator importante quando se considera a filtração de microalgas. O processo convencional só pode ser aplicado a um grupo de células maiores, que são minoria, pois normalmente as microalgas possuem dimensão da ordem de micrômetros. O processo pode ser combinado à floculação prévia, no entanto rapidamente pode haver acúmulo de células nos poros, causando entupimento e/ou incrustação, o denominado "*fouling*". Além disso, o processo torna-se lento à medida que transcorre e conseqüentemente há necessidade de maior queda de pressão, tornando a demanda por energia do processo economicamente impraticável (USDE, 1984; Molina Grima *et al.*, 2003; Milledge e Heaven, 2013).

Microfiltração e ultrafiltração por membranas são alternativas à filtração convencional. A microfiltração é adequada para as células frágeis, mas os processos em larga escala para a produção de biomassa de algas geralmente não utilizam filtração por membranas devido ao alto custo dessas técnicas (Molina Grima *et al.*, 2003; Milledge e Heaven, 2013).

### 2.3.3 Sedimentação

Na sedimentação as forças gravitacionais causam a separação de partículas líquidas e sólidas por diferença de densidade, mas o processo pode ser extremamente lento, especialmente se a diferença de densidade ou o tamanho das partículas for pequeno. Este é o caso de cultivos de microalgas, já que as células possuem ordem de tamanho de micrômetros e sua densidade é muita próxima à da água, cerca de 1040 a 1140 kg.m<sup>-3</sup> para espécies de água doce com a *Scenedesmus sp* (USDE, 1984; Milledge e Heaven, 2013).

A sedimentação não é comumente utilizada para a separação de microalgas, embora tenha sido aplicada a sistemas de tratamento de águas residuais em escala piloto, pois a recuperação de células é baixa, da ordem de 60%. Para fins de tratamento de resíduos, como no tratamento de esgoto com microalgas, a floculação combinada à sedimentação por gravidade pode ser uma alternativa viável, uma vez que o produto é de baixo valor agregado e não requer uma velocidade de recuperação tão grande (USDE, 1984; Molina Grima *et al.*, 2003; Milledge e Heaven, 2013).

### 2.3.4 Flotação

A flotação é um processo de separação por gravidade onde bolhas de ar ou gás se aderem às partículas sólidas, que são carregadas à superfície do líquido e se acumulam formando uma torta que pode ser posteriormente removida (USDE, 1984). Enquanto os processos de sedimentação normalmente ocorrem durante horas ou minutos, a flotação pode ser relativamente rápida, levando apenas alguns minutos ou segundos (Milledge e Heaven, 2013).

Apesar de algumas espécies de microalgas naturalmente flotarem para a superfície, o processo normalmente só é efetivo se promovido pela adição de bolhas de ar e pela adição de floclulantes na dosagem ideal. A densidade dos flocos formados nesse processo é reduzida em comparação a das células de microalgas, o que favorece a flotação em relação à sedimentação. Além disso, a concentração de microalgas na torta formada na flotação é da ordem de 7%, geralmente mais alto do que o observado em processos de sedimentação (Milledge e Heaven, 2013).

Processos de flotação são classificados de acordo com o método de produção de bolhas e/ou seu tamanho, sendo os principais a flotação por ar dissolvido, a flotação eletrolítica e a flotação por ar disperso. Na flotação por ar dissolvido (FAD) as bolhas apresentam tamanho aproximado de 10 a 100 μm e normalmente são formadas através da saturação de líquido com ar a pressões mais altas do que a atmosférica seguida de

flotação sob condições atmosféricas. Na flotação eletrolítica ocorre formação de bolhas via reação eletroquímica. Na flotação por ar disperso, o tamanho das bolhas é da ordem de 1 mm, formadas por agitação combinada à injeção de ar ou por borbulhamento através de um meio poroso (USDE, 1984; Milledge e Heaven, 2013).

O grau de clarificação do efluente depende de parâmetros operacionais tais como a taxa de reciclo, a pressão aplicada ao vaso e o tempo de retenção hidráulica (USDE, 1984; Milledge e Heaven, 2013). Em relação à viabilidade econômica, Molina Grima *et al.* (2003) sugerem que o processo de flotação pode demandar altos custos operacionais, investimentos e energia, podendo seu custo se equiparar aos processos de centrifugação, embora USDE (1984; Milledge e Heaven, 2013) proponha a floculação associada à FAD como o método mais adequado à recuperação de microalgas dentre as variações da flotação, devido à sua construção simples e baixos custos de manutenção.

Sim, Goh e Becker (1988) estudam a recuperação de biomassa de microalgas em lagoas abertas de demonstração em Singapura, em escala piloto (1200 m<sup>2</sup>), com produção da ordem de 23 g.m<sup>-3</sup>.dia<sup>-1</sup>. Três técnicas são avaliadas, centrifugação, FAD associada à flotação prévia com quitosana e filtração em tambor. A floculação é realizada durante 3 min e a FAD é realizada à pressão de saturação de 3 atm. Os autores constatarem que as técnicas de FAD e filtração em tambor são mais eficazes e mais baratas que a centrifugação, embora reconheçam a necessidade de otimização da floculação, utilizando reagentes de baixo custo e não tóxicos.

Sandbank e Shelef (1987) avaliam a recuperação de biomassa de microalgas provenientes de lagoas de tratamento de efluentes por processos oxidativos avançados, utilizando sulfato de alumínio como agente de floculação e flotação eletrolítica, atingindo 90% de recuperação. Os autores apontam a FAD como melhor alternativa para microalgas de água doce e a flotação eletrolítica mais adequada para microalgas marinhas. Lin, Kuang e Leng (2011) avaliam a recuperação de *Chlorella sp.* através do processo combinado de floculação e FAD. Os reagentes testados são cloreto férrico, poliácridamida e etanol, com dosagem ótima de 20 mg.L<sup>-1</sup> e recuperações de 90%.

Kwon *et al.* (2014) estudam o uso combinado de floculação e FAD para recuperação de uma cepa de *Tretaselmis sp.*, utilizando como agentes floculantes sulfato de alumínio, sulfato férrico e quitosana, a partir da otimização das melhores condições de pH e concentração. No processo de floculação em *jar test*, a etapa de agitação rápida é realizada a 180 rpm durante 1 min e a de agitação lenta a 80 rpm por 30 min. Segundo os autores, a quitosana revela-se como a melhor opção, pois atinge eficiências equivalentes às dos reagentes inorgânicos, acima de 85%, em concentrações até 65% menores, correspondendo a 0,4 g.L<sup>-1</sup>, além de provocar menor influência sobre o pH da cultura e ser ambientalmente menos agressiva, além de mais barata. Além disso, os autores destacam que o cloreto férrico é corrosivo e que o sulfato de alumínio está associado a ocorrência de doença de Alzheimer, ficando restrita a aplicação da biomassa recuperada através deste processo para fins nutricionais, por exemplo.

Ometto *et al.* (2014) elencam a FAD como um dos métodos mais satisfatórios entre os convencionais para recuperação de microalgas, com alta eficiência e baixa demanda de energia. Os autores tem patente de um processo onde as microbolhas do líquido saturado são substituídas por microesferas de baixa densidade, cuja eficácia é avaliada para



recuperação de três espécies de microalgas, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella vulgaris* e *Arthrospira máxima*, com recuperações da ordem de 99% tanto para a FAD tradicional quanto para o processo proposto. Os autores apontam como vantagens do processo uma redução significativa do consumo de químicos, de energia e de custos, embora reconheçam a necessidade de otimização da separação das microesferas da biomassa ao final do processo. Flocos menos estáveis são observados para espécies filamentosas e a matéria orgânica extracelular das microalgas afeta a dosagem de químicos em ambos os processos.

### 2.3.5 Centrifugação

Na centrifugação, a força centrífuga é a força motriz para a separação, sendo que quase todos os tipos de microalgas podem ser separados de forma confiável e rápida, com a vantagem de não necessitar adição de químicos, porém é um processo onde há grande demanda de energia e altos custos (Dassey e Theegala, 2013; Tran et al., 2013). A centrifugação é um dos métodos mais usados para recuperação de microalgas, especialmente para fins mais nobres, como a produção de concentrados para incubadoras e viveiros de aquicultura (USDE, 1984; Molina Grima *et al.*, 2003; Milledge e Heaven, 2013).

A Tabela 2.1 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos principais métodos de recuperação de microalgas e as concentrações finais de sólidos típicas de cada processo.

**Tabela 2.1:** Principais métodos de recuperação de microalgas (Adaptado de Milledge e Heaven (2013)).

Processo	Vantagens	Desvantagens	Concentração de Sólidos (%)
Floculação (química)	Vasta gama de reagentes disponível, preço varia embora possa ser baixo.	Contaminação química.	3 a 8
Filtração	Grande variedade de filtro de membrana tipos disponíveis.	Altamente dependente das espécies de algas. Mais adequado células grandes. Incrustação e entupimento das membranas.	2 a 27
Sedimentação	Baixo custo, potencial para ser etapa preliminar visando redução de custo e energia da etapa seguinte.	Específico para algumas espécies, principalmente as densas não móveis. Separação lenta e concentração final baixa.	0,5 a 3
Flotação	Mais rápido que a sedimentação e menor demanda energética que a centrifugação.	Custos de investimento e operacionais. Específico para algumas espécies.	7
Centrifugação	Aplicável à maioria dos tipos de algas com recuperação de células rápida e eficiente.	Altos custos de investimento e operacionais.	10 a 22

### 2.3.6 Recuperação de *Scenedesmus sp.*

A literatura apresenta alguns estudos de caso de destaque envolvendo recuperação de microalgas do gênero *Scenedesmus sp.*, a partir da aplicação de diversas técnicas, os quais serão resumidamente detalhados a seguir e na Tabela 2.2.

Chen *et al.* (2013) avaliam o percentual de recuperação de *Scenedesmus sp.* cultivadas em lagoas abertas a partir da alteração de pH e da utilização dos reagentes cloreto férrico, sulfato de alumínio, alumina, hidróxido de cálcio, quitosana e poliacrilamida sob diferentes dosagens e tempos de sedimentação. Eficiência de recuperação superior a 90% é atingida a partir da alteração do pH com hidróxido de sódio até 11,5 e 10 min de sedimentação, para cultivo com concentração de biomassa de cerca de 540 mg.L<sup>-1</sup>. Resultados semelhantes são obtidos a partir da dosagem de sulfato de alumínio e cloreto férrico em concentrações da ordem de 300 mg.g<sup>-1</sup> e 150 mg.g<sup>-1</sup> de microalga, respectivamente, seguidas de ajuste de pH.

Liu *et al.* (2013) propõe a autofloculação de três grupos de microalgas, dentre elas as do gênero *Scenedesmus sp.*, por meio do decréscimo de pH por adição de ácido nítrico, para cultivos considerados densos. Para densidade celular superior a 2 g.L<sup>-1</sup>, o pH ótimo de autofloculação é 4. Os autores avaliam que não há influência de metais presentes no meio de cultivo utilizado (BG-11, composição apresentada no Anexo 1, Tabela An1.1 ) e de polissacarídeos liberados pelas células no processo de floculação, propondo um mecanismo que pelo qual o processo se dá apenas pela neutralização de cargas positivas na superfície das células, destruindo sua estabilidade.

Pereira e Monteggia (2003) observam eficiências de recuperação acima de 90% a partir da dosagem de 100 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio ou de Tanfloc SG em amostra proveniente de lagoa de estabilização contendo células do gênero *Scenedesmus sp.*

Gerde *et al.* (2014) avaliam a eficiência de floculação de *Scenedesmus sp.* cultivadas em lagoas abertas suplementadas por fertilizantes. Como reagentes são utilizados sulfato de alumínio e dois amidos catiônicos. Eficiência acima de 90% é observada para adição de sulfato de alumínio na ordem de 250 mg.g<sup>-1</sup>, embora os autores observem que os flocos formados a partir da utilização de derivados de amido são maiores e mais pesados, provavelmente devido ao acúmulo de células ao longo das cadeias de amido, que apresentam estrutura mais ordenada.

Junior *et al.* (2013) avaliam a sedimentação de microalgas do gênero *Scenedesmus sp.* cultivadas em efluente de cervejaria a partir da dosagem de Tanfloc SG e posterior sedimentação em cone de Imhoff. Após 50 min, é observada eficiência de 90% para dosagem de 0,1 mL.L<sup>-1</sup> de cultivo, para densidade celular da ordem de 1.10<sup>6</sup> células.mL<sup>-1</sup>.

Kim *et al.* (2011) avaliam a floculação de microalgas do gênero *Scenedesmus sp.* a partir de cultivos com concentração de biomassa acima de 2 g.L<sup>-1</sup>, em meio BG-11, obtendo eficiências de 95% a partir da dosagem de cloreto de cálcio, cloreto férrico e biofloculante proveniente do microrganismo *Paenibacillus polymyxa AM49*, em dosagens simultâneas de 400 mg.g<sup>-1</sup>, 0,13 mg.g<sup>-1</sup> e 1%, respectivamente. Os autores propõem a reutilização do meio floculado com suplementação entre 20 e 50% de meio de cultivo fresco, com manutenção de produtividade.

**Tabela 2.2:** Características e eficiência de métodos de recuperação de *Scenedesmus sp.*

Reagente	Concentração		mg reagente. g <sup>-1</sup> microalga	Técnica	Eficiência (%)	Tempo (min)	Referência
	reagente (mg. L <sup>-1</sup> )	biomassa (mg. L <sup>-1</sup> )					
NaOH	pH 11,5	540	-	Floculação/ Sedimentação	90	10	(Chen <i>et al.</i> , 2013)
HNO <sub>3</sub>	pH 4,0	1000 a 7000	-	Floculação	>90	15	(Liu <i>et al.</i> , 2013)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	100	(não consta)	-	Decantação	90	35	(Pereira e Monteggia, 2003)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	250	1000	250	Floculação	90	-	(Gerde, Jose A. <i>et al.</i> , 2014)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	300	540	556	Floculação/ Sedimentação	98	10	(Chen <i>et al.</i> , 2013)
FeCl <sub>3</sub>	150	540	278	Floculação/ Sedimentação	97	2	(Chen <i>et al.</i> , 2013)
Tanfloc SG	0,1 mL.L <sup>-1</sup>	110.10 <sup>4</sup> cel.ml <sup>-1</sup>	-	Sedimentação (cone de Imhoff)	95	50	(Junior <i>et al.</i> , 2013)
Tanfloc SG	100	(não consta)	-	Decantação	90	35	(Pereira e Monteggia, 2003)
CaCl <sub>2</sub> (+)	940		400				
FeCl <sub>3</sub> (+)	30	2350	0,13	Floculação	95	-	(Kim <i>et al.</i> , 2011)
Biofloculante	1%		-				
Amido catiónico (Grenfloc 120)	5	150	33	Floculação	85	-	(Vandamme <i>et al.</i> , 2010)

Vandamme *et al.* (2010) avaliam a floculação de algumas espécies de microalgas, dentre elas *Scenedesmus sp.* cultivada em meio WC com cinco vezes a concentração usual de nutrientes. Como floculante é utilizado o polímero catiônico Greenfloc 120, observando-se 85 % de eficiência para dosagem de 33 mg.g<sup>-1</sup> de microalga.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Produção de Microalgas

As microalgas do gênero *Scenedesmus sp.* utilizadas nos ensaios de recuperação de biomassa foram cultivadas em recipientes plásticos transparentes de capacidade de 5 L (Figura 3.1 A) adequadamente higienizados com hipoclorito de sódio, em condições que maximizam seu crescimento previamente avaliadas na dissertação desenvolvida por Ramirez (2013). Foi utilizado o denominado meio de Guillard modificado, cuja composição é apresentada na Tabela 3.1.

Para potencializar o crescimento de microalgas (Ramirez, 2013), cada litro de meio de cultivo foi preparado a partir de 970 mL de água e 10 mL de cada uma das soluções estoque, de macro e micronutrientes, correspondendo a uma concentração de nutrientes dez vezes maior que a do meio de cultivo original (Guillard modificado). Experimentos preliminares também foram realizados a partir de cultivos com a concentração tradicional de nutrientes. Tanto as soluções quanto a água destilada utilizada nos cultivos foram submetidas à autoclavagem a 121 °C e 2 bar durante 30 min para esterilização, eliminando possíveis microrganismos interferentes.

**Tabela 3.1:** Composição do meio Guillard modificado. Adição de 10 mL de cada solução estoque para cada litro de meio de cultivo. (Adaptado de Stein (1979)).

Macronutrientes	g.L <sup>-1</sup>	Micronutrientes	g.L <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	36,76	Na <sub>2</sub> .EDTA	4,36
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,71	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	3,15
NaNO <sub>3</sub>	85,01	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,01
NaSiO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	28,42	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,022
Macronutrientes II		CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,01
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	36,97	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,18
NaHCO <sub>3</sub>	12,60	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,006

Os cultivos foram realizados em bancada fechada, em laboratório mantido a temperatura ambiente, com fotoperíodo de 12 h de luz e 12 h de escuro e luminosidade média de 13000 lux. A aeração dos cultivos foi realizada por meio da injeção de ar provido de um compressor, à taxa aproximada de 0,25 v.v.m., correspondendo a cerca de 1,25 L.min<sup>-1</sup>. A manutenção dos cultivos, isto é, sua replicação, foi realizada entre os dias 7 e 11 a partir da data de repicagem, pois este é o período onde se observa o ponto máximo

da fase exponencial da curva crescimento. Cada repicagem foi realizada na proporção de 1:2 (1,66 L da cultura antecessora para 3,33 L de meio de cultura novo).

### 3.2 Medidas de Densidade Ótica e Curva de Peso seco

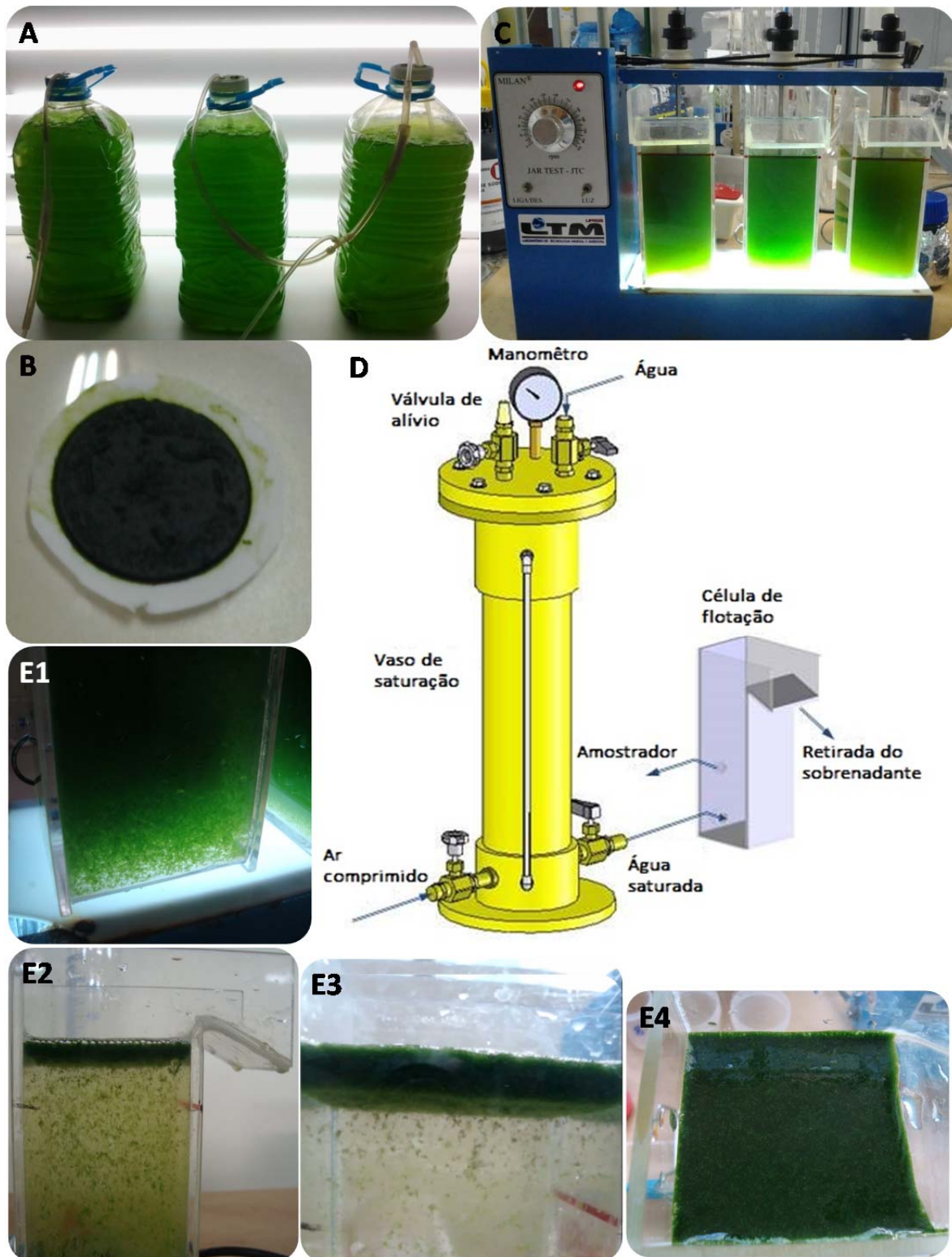
A utilização de medidas de densidade ótica para avaliar a densidade celular de microalgas baseia-se na obstrução física da passagem da luz pelas células. Quanto maior a concentração de biomassa maior será a absorbância, seguindo a Lei de Lambert-Beer (Lourenço, 2006). As medidas de absorbância das amostras foram realizadas em espectrofotômetro UV-visível PG Instruments T80, em cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico, no comprimento de onda de 570 nm, região onde a influência da presença de clorofilas é minimizada, onde se observa perfil linear, sem picos de absorção. A fim de garantir o uso adequado do equipamento, sem interferência de efeitos de sobreposição de partículas, onde poderia ser observado comportamento não ideal, cultivos ou amostras que apresentaram absorbância maior que o valor unitário foram previamente diluídos com água destilada, geralmente na proporção de 1:1 ou 1:2.

A determinação de peso seco foi realizada em duplicata. Com auxílio de uma bomba de vácuo, alíquotas de 250 mL de cultivo foram filtradas em membranas GF-3 MN de 0,7 µm de porosidade, previamente pesadas. Após o escoamento do líquido, os filtros foram lavados com água destilada para remoção de sais remanescentes no filtrado e transferidos para vidros de relógio para secagem em estufa a 105 °C por 24 h (Figura 3.1 B). Transcorrido o período de secagem, os filtros foram mantidos em dessecador contendo sílica durante 10 min, para secagem, sendo imediatamente após pesados em balança analítica para determinação da biomassa retida. Alíquotas de amostra do mesmo cultivo foram submetidas a diferentes diluições e análises por espectrofotometria em 570 nm, para estabelecimento de uma relação linear entre densidade ótica dos cultivos e peso seco. As diluições foram realizadas com água destilada, também utilizada como branco, e com o auxílio de pipetas reguláveis (100 a 1000 µL) totalizando o volume de 4 mL.

### 3.3 Recuperação por FAD e Cálculo de Eficiência

Testes de jarros foram realizados em um equipamento laboratorial Milan Modelo JTC provido de três células de flotação com agitação mecânica, cada uma com capacidade para aproximadamente 650 mL (Figura 3.1 C). A determinação do volume efetivo das células de flotação foi realizada em triplicata, com uso de balança decimal, observando-se a máxima massa de água comportada em cada uma delas. Os volumes totais experimentalmente determinados para o primeiro, segundo e terceiro vasos de flotação foram de 649,1, 650,9 e 669,5 mL, respectivamente, valores que foram considerados no cálculo da eficiência de flotação.

Para a floculação, 500 mL de cultura foram mantidas sob agitação durante 3 minutos a 120 rpm (agitação vigorosa) após a adição do reagente e correção do pH para o valor desejado. Em seguida, a agitação foi mantida a 15 rpm (agitação lenta) durante no mínimo 5 min, para efetiva formação de flocos, pois não observou-se diferença significativa após este período.



**Figura 3.1:** A) Cultivo da microalgas *Scenedesmus sp.* B) Determinação de peso seco. C) Jarros de floculação. D) Vaso de flotação. E1) Cultivo floculado. E2, E3, E4) Sequência de etapas desde a injeção de líquido pressurizado até a formação da torta de microalgas.

Para os ensaios de flotação foi utilizado um vaso de saturação de 0,5 m de altura e 0,1 m de diâmetro e volume efetivo de 3 L, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 3.1 D. Na operação, foi inserida água destilada no interior do vaso e

posteriormente pressurizada com ar comprimido provido de um compressor, na pressão de trabalho. Para efetiva dissolução do ar no líquido, aguardou-se 30 min para início dos ensaios de flotação. Decorrido o período de saturação, os jarros contendo os cultivos floculados (Figura 3.1 E1) foram acoplados (fundo do jarro) ao vaso de flotação e através da abertura da válvula o líquido pressurizado foi liberado, promovendo a elevação dos flocos e a formação de uma torta, de acordo com a sequência de etapas ilustrada nas Figuras 3.1 E2 a E4.

O volume de líquido pressurizado injetado em cada jarro de flotação, o denominado volume de reciclo, foi de aproximadamente 150 mL, correspondendo a 30% do volume de cultura utilizado em cada ensaio. Padronizou-se o tempo de 1min e 15s após a injeção do líquido pressurizado no jarro de flotação para coleta de amostra, à meia altura do jarro, pois não houve diferença significativa observada na formação da torta após decorrido este período.

Para o cálculo da eficiência de recuperação percentual ( $E$  (%)), foi utilizada a Equação 3.1, que relaciona a densidade ótica do cultivo em 570 nm e o volume contido em cada jarro antes e após o processo combinado de floculação e flotação.

$$\text{Eficiência de recuperação (\%)} = \frac{V_{inicial} \cdot DO_{inicial,570} - V_{final} \cdot DO_{final,570}}{V_{inicial} \cdot DO_{inicial,570}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

### 3.4 Condições Experimentais Avaliadas e Planejamento de Experimentos

Para avaliação preliminar da eficiência de floculação e flotação, foram realizadas avaliações sem repetição em diferentes concentrações de quatro reagentes, inorgânicos cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e orgânicos comerciais Tanfloc SL e Tanfloc SG, fornecidos pela empresa Tanac, produzidos a partir de taninos provenientes da Acácia Negra (fichas técnicas e estrutura molecular são apresentadas no I).

Os ensaios foram realizados em pH neutro (corrigido após adição de reagente, caso necessário) e pressão de saturação do vaso de flotação ( $P_{\text{sat}}$ ) de  $3,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , valor ótimo para a flotação de *Nannochloropsis oculata*, segundo Borges (2014) e recomendado para floculação combinada à flotação de microalgas em águas residuais por (Milledge e Heaven, 2013). A faixa de concentrações avaliada para cada reagente considerou valores ótimos indicados na literatura para recuperação de *Scenedesmus sp.*, de acordo com os dados anteriormente apresentados na Tabela 2.2.

Na otimização das condições de floculação e flotação, foi adotado um delineamento composto central rotacional (DCCR) para ajuste dados a um modelo de superfície de resposta de segunda ordem, na forma da equação 3.2 onde  $y$  representa a variável dependente, os termos  $\beta$  representam os coeficientes de regressão, os termos  $x$  representam as variáveis independentes respectivas,  $\epsilon$  representa o erro, e as parcelas  $\sum_{j=1}^k \beta_j x_j$ ,  $\sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j$ ,  $\sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2$  representam os termos relacionados aos efeitos de primeira ordem, interação e segunda ordem, respectivamente. Para o caso aplicado de três variáveis independentes, resulta um modelo conforme a Equação 3.3, a partir de 17

experimentos, dispostos conforme apresentado na Tabela 3.2, com três replicatas no ponto central, para estimativa do erro puro (Montgomery, 2001).

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i<j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad (3.2)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon \quad (3.3)$$

**Tabela 3.2:** Matriz de planejamento experimental.

Experimento	pH ( $x_1$ )	Concentração reagente ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	$-\alpha$	0	0
10	$+\alpha$	0	0
11	0	$-\alpha$	0
12	0	$+\alpha$	0
13	0	0	$-\alpha$
14	0	0	$+\alpha$
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Para cada reagente, foi avaliada a influência do pH, da concentração de reagente e da  $P_{\text{sat}}$  (manométrica) na eficiência de recuperação de biomassa. Os níveis são apresentados na Tabela 3.3., para cada reagente. Os resultados foram avaliados no *software Statistica 8.0*. Foi adotado o nível de significância  $\alpha = 0,05$  (5%), o que atesta a significância dos resultados com 95% de confiança para as variáveis de resposta. O valor de  $p$  está relacionado ao nível de significância das variáveis de estudo (independentes) sobre as respostas (variáveis dependentes), sendo possível afirmar que para valores de  $p$  inferiores a 0,05 o efeito do fator é significativo, e para valores de  $p$  maiores que 0,05 o efeito do fator é não significativo. Também para o teste  $F$ , para verificar a validade dos modelos, foi adotado nível de confiança de 95%.

As medidas de pH foram realizadas com auxílio de um pHmetro de bancada ou com um pHmetro portátil digital, devidamente calibrados com soluções tampão de pH 4, 7 ou 10, de acordo com os valores de trabalho. Os ajustes de pH, quando necessário, foram realizados mediante adição de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). As medições de pressão foram realizadas com auxílio de um manômetro acoplado ao vaso de flotação e com um regulador de pressão, em série. As concentrações desejadas foram calculadas mediante adição de soluções concentradas dos reagentes aos jarros de



flotação, com auxílio de micropipetas reguláveis de 20 a 200  $\mu\text{L}$  e de 100 a 1000  $\mu\text{L}$ . Os cultivos foram realizados de forma que a concentração de biomassa das culturas para os ensaios fossem próximas de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , com dosagem do reagente de forma proporcional a esta concentração, em  $\text{mg.g}^{-1}$  de microalga.

**Tabela 3.3:** Variáveis de estudo e níveis avaliados.

<b>Fator</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
pH ( $x_1$ )	4,0	5,4	7,5	9,6	11,0
Concentração <b>FeCl3</b> ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	100,0	160,8	250,0	339,2	400,0
$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )	1,5	2,0	2,9	3,7	4,2
<b>Fator</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
pH ( $x_1$ )	4,0	5,4	7,5	9,6	11,0
Concentração <b>Tanfloc SL</b> ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	5,0	11,1	20,0	28,9	35,0
$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )	1,5	2,0	2,9	3,7	4,2
<b>Fator</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
pH ( $x_1$ )	4,0	5,4	7,5	9,6	11,0
Concentração <b>Tanfloc SL</b> ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	35,0	68,4	117,5	166,6	200,0
$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )	1,5	2,0	2,9	3,7	4,2
<b>Fator</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
pH ( $x_1$ )	4,0	5,4	7,5	9,6	11,0
Concentração <b>Tanfloc SG</b> ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	35,0	68,4	117,5	166,6	200,0
$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )	1,5	2,0	2,9	3,7	4,2

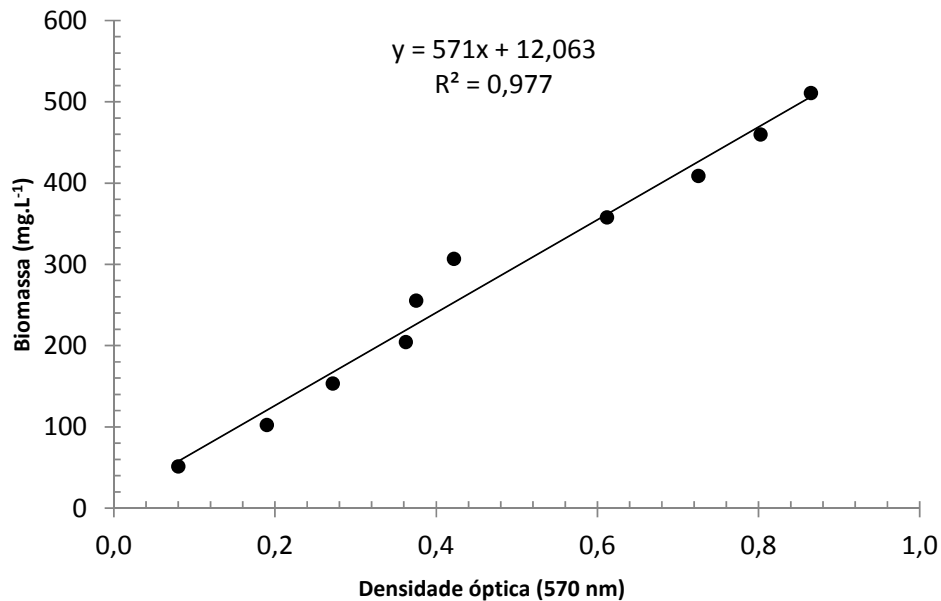
Uma relação dos principais equipamentos e reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho é apresentada no Apêndice 1.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Curva de Diluição

A correlação entre peso seco e densidade óptica obtida é apresentada na Figura 4.1. O coeficiente de correlação apresentou um valor satisfatório, de cerca de 98%, embora o erro médio entre a biomassa seca medida em duplicata por filtração e a estimada pela reta obtida seja da ordem de 13%. Esta reta foi utilizada para cálculo do volume de solução de reagente adicionada aos cultivos em cada jarro, de acordo com a concentração desejada, isto é, miligramas de reagente por gramas de microalga em solução. Dessa forma, há uma incerteza da ordem de 13% associada à determinação da concentração de biomassa nos cultivos utilizados e conseqüentemente uma incerteza máxima de 15% nas faixas de concentrações estudadas para cada reagente, apresentadas previamente na Tabela 3.3, em todos os resultados apresentados neste trabalho.

Diretamente, este erro não impacta no cálculo da eficiência de recuperação de biomassa, pois o cálculo se baseia puramente na medida de densidade óptica do cultivo antes e após o processo de floculação e flotação (Equação 3.1).



**Figura 4.1:** Correlação entre peso seco e densidade óptica obtida experimentalmente.

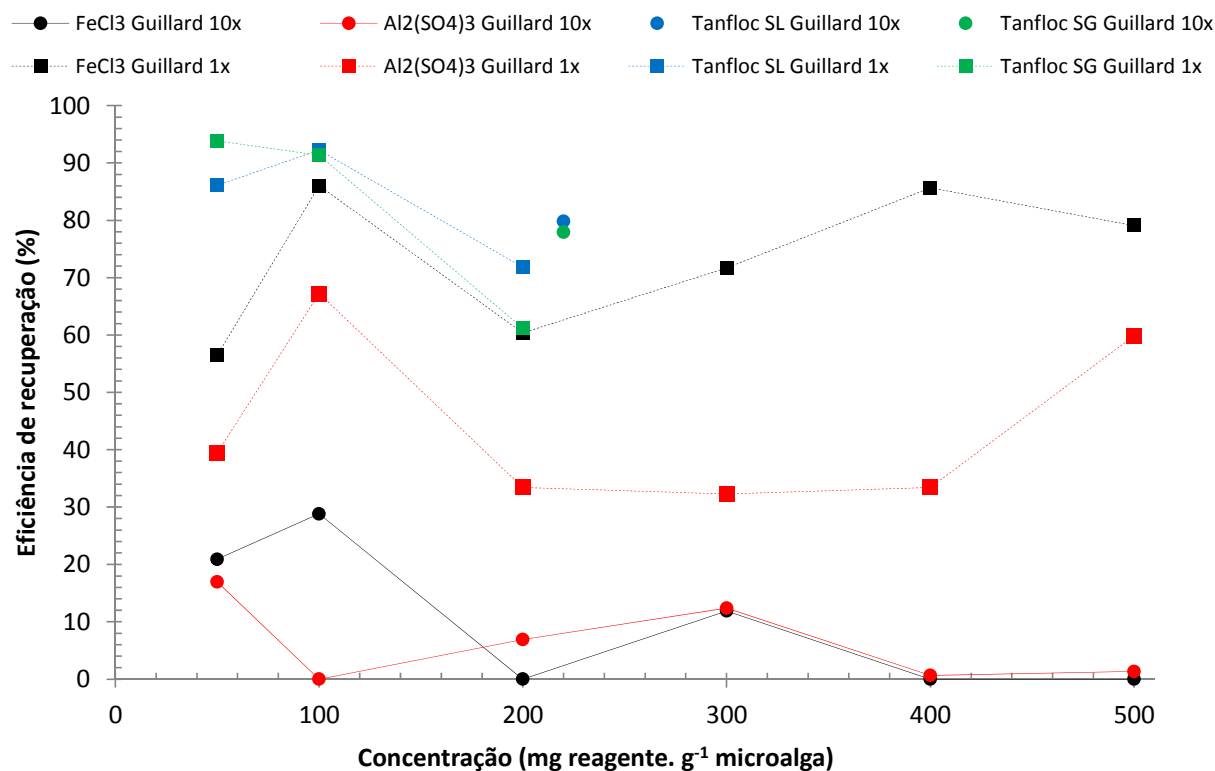
## 4.2 Ensaios Preliminares

Em relação às dificuldades associadas à realização dos experimentos, que representam possíveis fontes de erro aos dados, cabe ressaltar a dificuldade de padronização da concentração e do estágio de desenvolvimento das microalgas, cujo ciclo de crescimento é da ordem de dias, embora tenha se realizado um esforço no sentido de manter tais condições o mais similares possível em todos os experimentos realizados neste trabalho. Além disso, a injeção de líquido pressurizado para flotação é feita através de uma válvula de abertura manual, localizada no fundo do vaso de flotação, até preencher a capacidade total de cada um dos jarros. Para minimizar este erro, procurou-se evitar transbordamentos ou volumes não preenchidos nos jarros, repetindo-se o experimento em questão caso ocorressem.

A Figura 4.2 apresenta os resultados qualitativos preliminares realizados neste trabalho, uma vez que foram realizados em replicata única. Os pontos representados por quadrados, unidos por linhas tracejadas, representam ensaios com dosagem de cada um dos quatro reagentes avaliados, em culturas realizadas a partir do meio de cultivo Guillard com sua concentração original de nutrientes, resultando em uma cultura com concentração de biomassa de  $1,0 \pm 0,13 \text{ g.L}^{-1}$  e pH 7,0. Os ensaios de floculação e flotação foram realizados em pH neutro e  $P_{\text{sat}}$  de  $3,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Obteve-se eficiência de recuperação de biomassa de aproximadamente 90% para Tanfloc SL e Tanfloc SG e 85% para  $\text{FeCl}_3$ , respectivamente, em concentrações da ordem de  $100 \pm 15 \text{ mg.g}^{-1}$  de reagente. O  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  apresentou eficiência inferior, da ordem de 70%.

Por sua vez, os pontos representados por círculos, unidos por linhas contínuas, representam ensaios com dosagem de cada um dos quatro reagentes avaliados, em culturas realizadas a partir do meio de cultivo Guillard com dez vezes a concentração original de nutrientes, resultando em uma cultura com concentração de biomassa de  $1,20 \pm 0,16 \text{ g.L}^{-1}$  e pH 10,4. Os ensaios de floculação e flotação foram realizados em pH neutro

e  $P_{\text{sat}}$  de  $3,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Conforme mencionado na Seção 3.1, o incremento de nutrientes no meio de cultivo foi realizado para potencializar o crescimento de biomassa. Neste caso, apenas os Tanflocs SL e SG apresentaram eficiência superior a 80%, sendo que  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  apresentaram eficiência de recuperação insatisfatória, no máximo 30% e 12%, respectivamente, com formação de escassa de flocos ou em tamanho muito pequeno, mesmo em faixas de concentrações recomendadas na literatura, conforme apresentado na Seção 2.3.6 (Tabela 2.2).



**Figura 4.2:** Resultados preliminares.

Uma hipótese para explicar a menor eficiência observada está na maior força iônica do meio mais concentrado em nutrientes, que via de regra demanda uma maior concentração de reagente para coagulação/floculação (NREL, 1998; Milledge e Heaven, 2013), embora em concentrações a partir de  $400 \text{ mg.g}^{-1}$  a eficiência de recuperação tenha sido praticamente nula. Cabe ressaltar que os trabalhos referenciados de Chen *et al.* (2013), de Gerde *et al.* (2014) e de Pereira e Monteggia (2003) foram realizados a partir de culturas provenientes de lagoas abertas ou de estabilização, tipicamente com concentração de sais inferior ao meio de cultivo modificado de Guillard.

Além disso, em ambos os casos, isto é, nas diferentes concentrações de sais no meio de cultivo, observou-se formação de flocos significativamente maiores nas dosagens de Tanfloc SL e SG em detrimento ao  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , o que facilitou sua flotação. Outra constatação importante é que os reagentes orgânicos não promoveram alteração significativa de pH, ao contrário dos reagentes inorgânicos, sendo na maioria dos ensaios necessária a adição de NaOH, o que representa uma desvantagem. Em relação aos flocos e à torta de biomassa formada no processo combinado de floculação e flotação, o  $\text{FeCl}_3$

promoveu significativa alteração de cor, tornando-os mais amarelados, o que também foi observado em menor intensidade para o Tanfloc SG.

De maneira geral, as curvas atingem um máximo de recuperação de biomassa e decaem em dosagens maiores, o que provavelmente está associado à reversão de carga na superfície das células e consequente desestabilização dos agregados.

Os resultados preliminares sugerem maior eficiência do  $\text{FeCl}_3$  em relação ao  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , por esta razão foi realizado um DCCR para avaliar melhor a eficiência apenas do primeiro, o que também foi realizado para Tanfloc SL e Tanfloc SG.

### 4.3 Otimização por Modelos de Superfície de Resposta

#### 4.3.1 DCCR $\text{FeCl}_3$

O pH inicial da cultura de microalgas utilizada nos ensaios foi de 10,6 e a concentração de biomassa de  $0,66 \pm 0,09 \text{ g.L}^{-1}$ . Confirmando os testes preliminares qualitativos, o DCCR realizado dosando-se  $\text{FeCl}_3$  apresentou resultados insatisfatórios, com eficiência de recuperação máxima de 28%. A hipótese mais plausível para explicar tais resultados está na maior força iônica da cultura, proveniente de meio Guillard com concentração de nutrientes dez vezes maior que a original (1,79 e 0,18  $\text{g.L}^{-1}$  de sais no total, respectivamente). A tabela completa de resultados é apresentada no Apêndice 2. Foi observada a formação de flocos muito pequenos ou inexistentes e significativa alteração de cor da cultura para tons amarelados, além da necessidade de adição de NaOH para correção do pH para praticamente todos os experimentos para atingir o valor desejado.

#### 4.3.2 DCCR Tanfloc SL

O primeiro DCCR, com dosagem de Tanfloc SL de 5 a 35  $\text{mg.g}^{-1}$ , cuja tabela completa de resultados é apresentada no Apêndice 2, apresentou eficiência máxima de 33%, na máxima concentração de reagente. O pH inicial da cultura de microalgas utilizada nos ensaios foi de 10,2 e a concentração de biomassa de  $1,10 \pm 0,14 \text{ g.L}^{-1}$ . Praticamente não houve alteração de pH pela adição de Tanfloc, sendo adicionado NaOH e HCl para atingir o pH desejado.

Como a dosagem de reagente revelou-se insuficiente, um novo DCCR foi realizado, de 35 a 200  $\text{mg.g}^{-1}$ , cujos resultados são apresentados na Tabela 4.1. O pH inicial da cultura de microalgas utilizada nos ensaios foi de 10,6 e a concentração de biomassa foi de  $0,87 \pm 0,11 \text{ g.L}^{-1}$ . A maior eficiência de recuperação observada foi de 94%, obtida em pH 7,5, concentração de Tanfloc SL de  $200 \pm 30 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{\text{sat}}$  de 2,9  $\text{kgf.cm}^{-2}$ .

A análise de variância apresentada na Tabela 4.2 mostra que, de acordo com o valor de  $p$ , foram significativos os efeitos linear do pH e da concentração de reagente. Na mesma tabela estão apresentados os dados de uma análise de variância da regressão e da falta de ajuste tanto do modelo completo, quando do modelo reduzido, considerando

apenas os efeitos significativos. Tanto o modelo completo quanto o modelo reduzido apresentaram regressão significativa ( $F$  calculado superior ao  $F$  tabelado), com coeficientes de correlação de 96,9% e 79,7%, respectivamente.

O modelo completo fornece um valor otimizado máximo de recuperação de biomassa de 93%, em pH 7,7, concentração de Tanfloc SL de  $195 \pm 29 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{\text{sat}}$  de  $3,3 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , condições próximas ao melhor resultado experimental obtido.

**Tabela 4.1:** Resultados experimentais do DCCR com Tanfloc SL.

Experimento	pH ( $x_1$ )	Concentração reagente ( $\text{mg.g}^{-1}$ microalga) ( $x_2$ )	$P_{\text{sat}}$ ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) ( $x_3$ )	Eficiência de Remoção (%)
1	5,4	68,4	2,0	39,2
2	9,6	68,4	2,0	16,8
3	5,4	166,6	2,0	69,8
4	9,6	166,6	2,0	77,0
5	5,4	68,4	3,7	52,6
6	9,6	68,4	3,7	32,8
7	5,4	166,6	3,7	84,2
8	9,6	166,6	3,7	82,6
9	4,0	117,5	2,9	75,7
10	11,0	117,5	2,9	34,8
11	7,5	35,0	2,9	13,7
12	7,5	200,0	2,9	93,8
13	7,5	117,5	1,5	53,1
14	7,5	117,5	4,2	73,9
15	7,5	117,5	2,9	69,6
16	7,5	117,5	2,9	72,5
17	7,5	117,5	2,9	80,9

Na Figura 4.3 são apresentados os valores experimentais e previstos pelo modelo reduzido para a recuperação de biomassa. A linha contínua representa os valores teóricos e os pontos representam os valores experimentais. A partir desses dados foi calculado um erro médio relativo de 21%, que está dentro do previsto considerando as imprecisões relacionadas à execução dos ensaios.

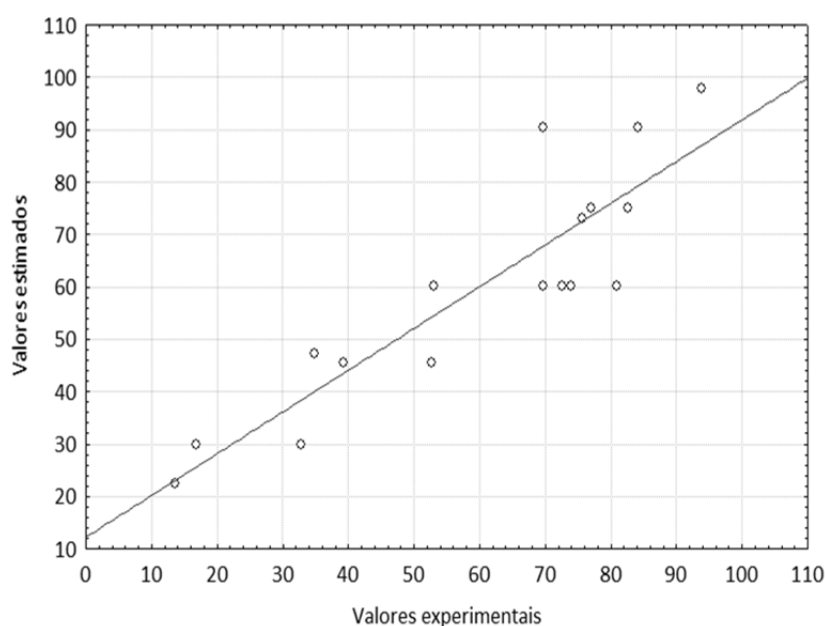
O modelo reduzido proposto para a máxima eficiência de recuperação, na região de estudo, é dado pela Equação 4.1 na qual  $x_1$  representa o pH e  $x_2$  representa a concentração de Tanfloc SL. A correspondência entre os valores reais e os valores codificados, que devem ser substituídos nessa equação, pode ser visualizada na Tabela 3.3. A superfície de resposta obtida é apresentada na Figura 4.4, baseada no modelo proposto da Equação 4.1.

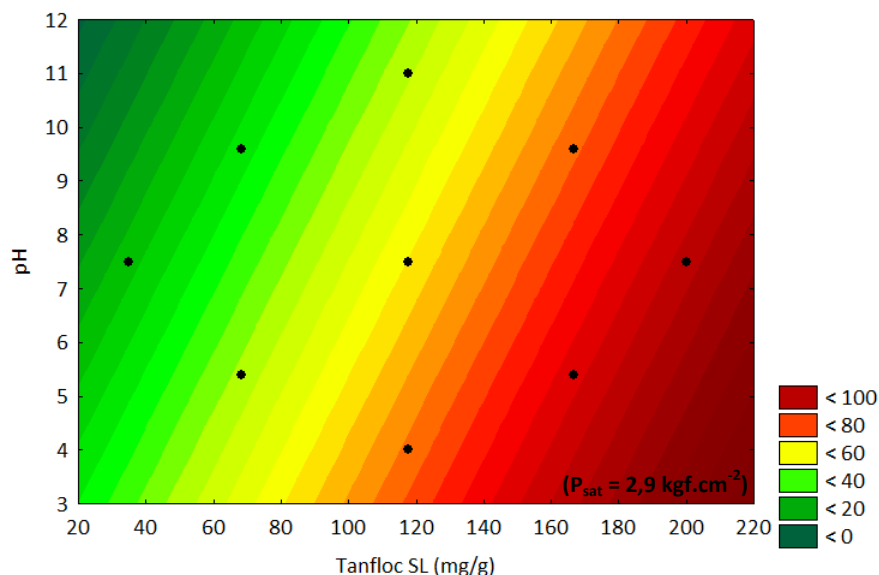
$$E (\%) = 60,2 - 7,7 \cdot x_1 + 22,5 \cdot x_2 \quad (4.1)$$

**Tabela 4.2:** Análise de variância da eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SL.

Fonte de variação <sup>1</sup>	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado	p-valor
<b>Modelo completo</b>						
(x <sub>1</sub> ) pH (L)	808,8	1	808,8	23,6	5,6	<b>0,0398</b>
pH (Q)	490,8	1	490,8	14,3	5,6	0,0632
(x <sub>2</sub> )Tanfloc SL (mg.g <sup>-1</sup> )(L)	6898,6	1	6898,6	201,6	5,6	<b>0,0049</b>
Tanfloc SL (mg.g <sup>-1</sup> )(Q)	572,9	1	572,9	16,7	5,6	0,0549
(x <sub>3</sub> )Psat (kgf.cm <sup>-2</sup> )(L)	523,0	1	523,0	15,3	5,6	0,0596
Psat (kgf.cm <sup>-2</sup> )(Q)	154,0	1	154,0	4,5	5,6	0,1679
1L by 2L	287,2	1	287,2	8,4	5,6	0,1013
1L by 3L	4,9	1	4,9	0,1	5,6	0,7417
2L by 3L	11,3	1	11,3	0,3	5,6	0,6232
Falta de ajuste	231,2	5	46,2	1,4	4,0	0,4770
Erro puro	68,4	2	34,2			
Total	9673,9	16				
Regressão	9374,2	9	1041,6	<b>24,3</b>	<b>3,68</b>	
Resíduos	299,7	7	42,8	% variação explicada (R <sup>2</sup> ) = 96,9		
<b>Modelo reduzido (somente termos significativos)</b>						
Falta de ajuste	1898,1	12	158,2	4,6		0,1914
Erro puro	68,4	2	34,2			
Total	9673,9	16				
Regressão	7707,4	2	3853,7	<b>27,4</b>	<b>3,74</b>	
Resíduos	1966,5	14	140,5	% variação explicada (R <sup>2</sup> ) = 79,7		

<sup>1</sup> (L) = termo linear; (Q) = termo quadrático.

**Figura 4.3:** Valores experimentais e valores estimados para a eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SL.



**Figura 4.4:** Perfil de resultados estimados pelo modelo reduzido para a eficiência de recuperação de biomassa, reagente Tanfloc SL. Os pontos pretos representam resultados experimentais.

De acordo com o modelo obtido, a eficiência de recuperação de biomassa é favorecida pelo aumento da concentração de Tanfloc SL e pelo decréscimo do pH, dentro da faixa de valores avaliados. Estes resultados são esperados em função da característica da superfície celular da *Scenedesmus sp.*, que apresenta grupos carboxil e amino e carga negativa. O Tanfloc, conforme estrutura apresentada no Anexo 1, apresenta grupamentos amino com carga positiva, o que favorece a neutralização destas cargas superficiais, bem como a diminuição do pH, pela doação de prótons, conforme proposto no trabalho de Liu *et al.* (2013). Além disso, uma hipótese para o melhor desempenho do Tanfloc SL em detrimento dos reagentes inorgânicos avaliados,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , é o tamanho da cadeia polimérica desse reagente orgânico, mais adequado à dimensão das células, que visualmente promoveu a formação de flocos maiores e mais fortes.

#### 4.3.3 DCCR Tanfloc SG

O pH inicial da cultura de microalgas utilizada nos ensaios foi de 9,9 e a concentração de biomassa de  $1,00 \pm 0,13 \text{ g.L}^{-1}$ . Praticamente não houve alteração de pH pela adição de Tanfloc, sendo adicionado NaOH e HCl para atingir o pH desejado. Para este grupo de experimentos, apresentados na Tabela 4.3, a maior eficiência de recuperação observada foi de 94%, obtida em pH 7,5, concentração de Tanfloc SG de  $117,5 \pm 17 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{\text{sat}}$  de  $4,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ .

A análise de variância apresentada na Tabela 4.4 mostra que, de acordo com o valor de  $p$ , foram significativos apenas os efeitos linear do pH, da concentração de reagente, da  $P_{\text{sat}}$  e a falta de ajuste dos dados. Na mesma tabela estão apresentados os dados de uma análise de variância da regressão e da falta de ajuste tanto do modelo completo, quando do modelo reduzido, considerando apenas os efeitos significativos. Apenas o modelo reduzido apresentou regressão significativa ( $F$  calculado superior ao  $F$  tabelado), com coeficientes de correlação 74,5%. A análise de variância, para este caso, não indicou

significância da falta de ajuste, sendo, portanto, o modelo reduzido válido para representar os dados.

**Tabela 4.3:** Resultados experimentais do DCCR com Tanfloc SG.

Experimento	pH ( $x_1$ )	Concentração reagente (mg.g <sup>-1</sup> microalga) ( $x_2$ )	$P_{sat}$ (kgf.cm <sup>-2</sup> ) ( $x_3$ )	Eficiência de Remoção (%)
1	5,4	68,4	2,0	38,6
2	9,6	68,4	2,0	33,8
3	5,4	166,6	2,0	60,6
4	9,6	166,6	2,0	41,0
5	5,4	68,4	3,7	46,9
6	9,6	68,4	3,7	36,0
7	5,4	166,6	3,7	72,2
8	9,6	166,6	3,7	60,0
9	4,0	117,5	2,9	86,3
10	11,0	117,5	2,9	38,7
11	7,5	35,0	2,9	26,9
12	7,5	200,0	2,9	92,0
13	7,5	117,5	1,5	30,5
14	7,5	117,5	4,2	94,3
15	7,5	117,5	2,9	56,8
16	7,5	117,5	2,9	51,0
17	7,5	117,5	2,9	49,1

Na Figura 4.5 são apresentados os valores experimentais e previstos pelo modelo reduzido para a máxima concentração de biomassa. A linha contínua representa os valores teóricos e os pontos representam os valores experimentais. A partir desses dados foi calculado o erro médio relativo de 15%, que bem como para os experimentos com Tanfloc SL, está dentro do previsto considerando as imprecisões relacionadas à execução dos ensaios.

O modelo reduzido proposto para a máxima eficiência de recuperação, na região de estudo, é dado pela Equação 4.2, na qual  $x_1$  representa o pH,  $x_2$  representa a concentração de Tanfloc SG e  $x_3$  representa a  $P_{sat}$ . A correspondência entre os valores reais e os valores codificados, que devem ser substituídos nessa equação, pode ser visualizada na Tabela 3.3. As superfícies de resposta obtidas são apresentadas na Figura 4.6, baseada no modelo proposto da Equação 4.2.

$$E (\%) = 53,8 - 9,4.x_1 + 13,8.x_2 + 10,9.x_3 \quad (4.2)$$

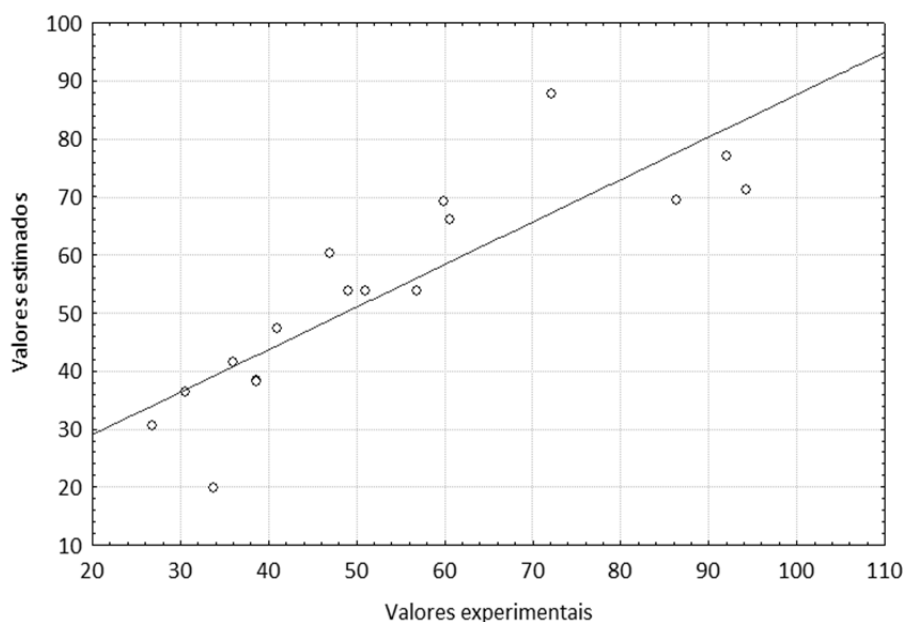
De acordo com o modelo obtido, a eficiência de recuperação de biomassa é favorecida pelo aumento da concentração de Tanfloc SG e da  $P_{sat}$  e pelo decréscimo do pH, dentro da faixa de valores avaliados. Conforme discutido no caso do Tanfloc SL, estes resultados são esperados em função da característica da superfície celular da *Scenedesmus sp.*, que apresenta grupos carboxil e amino e carga negativa. O Tanfloc, conforme estrutura apresentada no Anexo 1, apresenta grupamentos amino com carga positiva, o que favorece a neutralização destas cargas superficiais, bem como a diminuição do pH, pela doação de prótons, conforme proposto no trabalho de Liu et al. (2013).

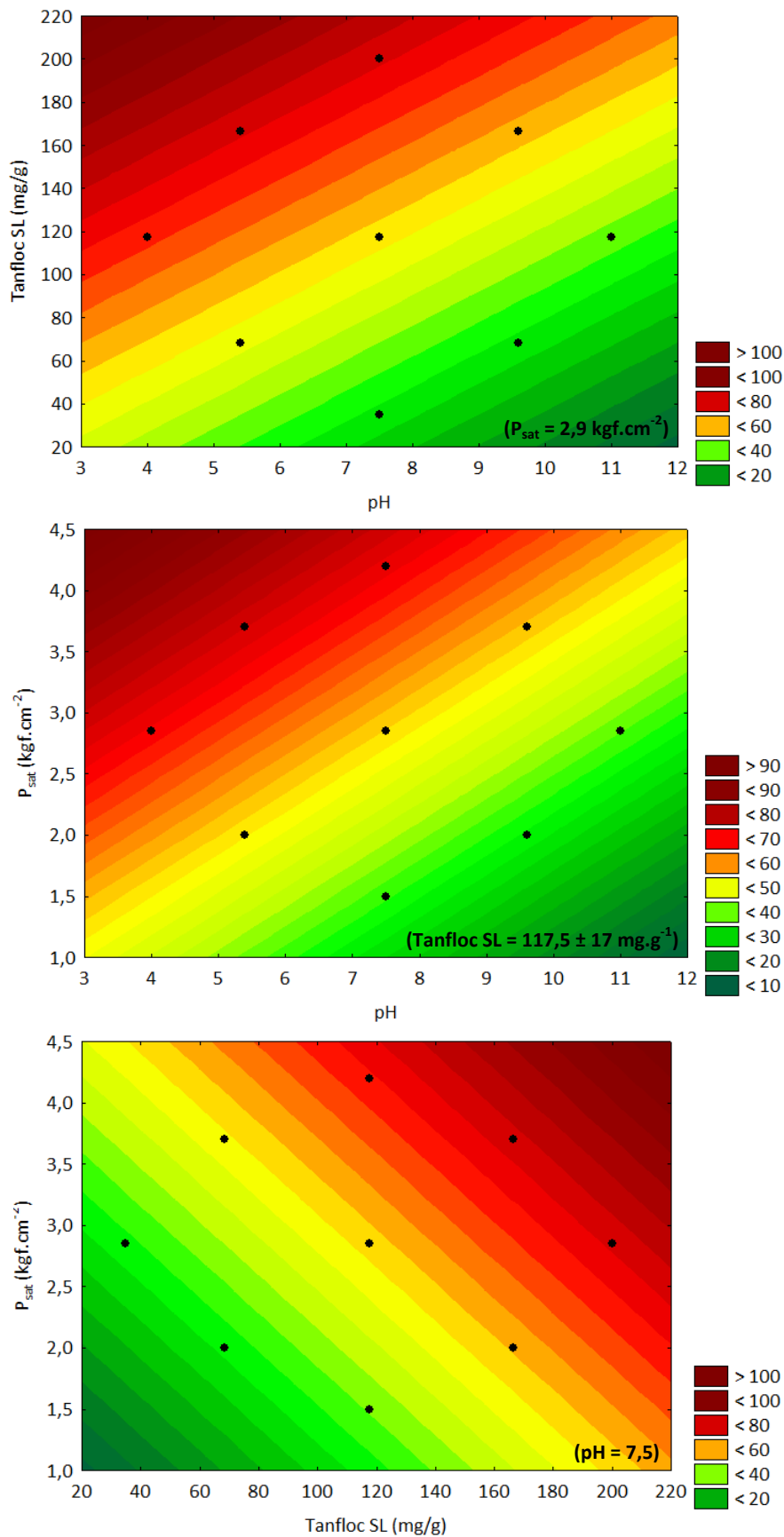


**Tabela 4.4:** Análise de variância da eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SG.

Fonte de variação <sup>1</sup>	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado	p-valor
<b>Modelo completo</b>						
<b>(x<sub>1</sub>) pH (L)</b>	1190,2	1	1190,2	73,3		<b>0,0134</b>
pH (Q)	2,1	1	2,1	0,1		0,7552
<b>(x<sub>2</sub>)Tanfloc SG (mg.g<sup>-1</sup>)(L)</b>	2585,3	1	2585,3	159,3		<b>0,0062</b>
Tanfloc SG (mg.g <sup>-1</sup> )(Q)	4,3	1	4,3	0,3		0,6577
<b>(x<sub>3</sub>)Psat (kgf.cm<sup>-2</sup>)(L)</b>	1556,0	1	1556,0	95,9		<b>0,0103</b>
Psat (kgf.cm <sup>-2</sup> )(Q)	0,2	1	0,2	0,0		0,9242
1L by 2L	32,3	1	32,3	1,9		0,2939
1L by 3L	0,2	1	0,2	0,0		0,9146
2L by 3L	50,0	1	50,0	3,1		0,2213
<b>Falta de ajuste</b>	1823,9	5	364,8	22,5		<b>0,0431</b>
Erro puro	32,5	2	16,2			
Total	7279,4	16				
Regressão	5423,1	9	602,6	<b>2,3</b>	<b>3,68</b>	
Resíduos	1856,3	7	265,2	% variação explicada (R <sup>2</sup> ) = 74,5		
<b>Modelo reduzido (somente termos significativos)</b>						
Falta de ajuste	1915,5	11	10,7			0,0883
Erro puro	32,5	2	16,2			
Total	7279,5	16				
Regressão	5331,5	3	1777,2	<b>11,9</b>	<b>3,41</b>	
Resíduos	1947,9	13	149,8	% variação explicada (R <sup>2</sup> ) = 73,2		

<sup>1</sup> (L) = termo linear; (Q) = termo quadrático.

**Figura 4.5:** Valores experimentais e estimados para a eficiência de recuperação de biomassa para o reagente Tanfloc SG.



**Figura 4.6:** Perfil de resultados estimados pelo modelo reduzido para a eficiência de recuperação de biomassa, reagente Tanfloc SG. Os pontos pretos representam resultados experimentais.

Embora a Tanac, empresa que forneceu gratuitamente Tanfloc SL e Tanfloc SG, não forneça maiores informações a respeito das diferenças estruturais dos dois produtos, aparentemente foram observados flocos maiores para o Tanfloc SG em relação ao Tanfloc SL. Este fato pode justificar a significância da  $P_{sat}$ , embora na análise de variância dos experimentos com Tanfloc SL (Tabela 4.1), este fator ficou estatisticamente também muito próximo de ser significativo ( $p = 0,0596$ ). Quanto maior a  $P_{sat}$ , maior quantidade de ar fica retida no líquido pressurizado, favorecendo a elevação das partículas maiores e mais pesadas.

Em relação à eficiência de recuperação de biomassa, Tanfloc SL e Tanfloc SG apresentaram desempenho semelhante, embora o melhor resultado observado para o SG tenha ocorrido em concentração de  $117,5 \pm 17 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{sat}$  de  $4,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$ , e para o SL em concentração de  $200 \pm 30 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $P_{sat}$  de  $2,9 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Ou seja, o mesmo desempenho foi atingido com praticamente metade da concentração de Tanfloc SG em relação ao Tanfloc SL. Visualmente o Tanfloc SG conferiu uma coloração mais escura à biomassa formada, mas visando aplicações com fins energéticos isso não representa um problema. Para fins práticos, a decisão pela escolha de um ou outro produto deve considerar fatores econômicos, a partir do custo de cada reagente, incluindo os modificadores de pH, e da energia necessária à pressurização do sistema para flotação.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi verificado que os produtos comerciais Tanfloc SL e Tanfloc SG, provenientes de taninos orgânicos da Acácia Negra, foram efetivos na recuperação da biomassa de *Scenedesmus sp.* de culturas realizadas em meio Guillard modificado, com dez vezes sua concentração original de nutrientes, utilizando flotação por ar dissolvido.

Os reagentes inorgânicos  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , em contrapartida ao grande número de publicações propondo sua utilização para floculação de microalgas, não apresentaram desempenho satisfatório, devido à maior salinidade e conseqüentemente força iônica do meio de cultivo utilizado, tornando-os incapazes de formar flocos ou em tamanho insuficiente para flotação efetiva. Estes resultados indicam que para cultivos massivos, tipicamente com grandes concentrações de nutrientes, a utilização de tais químicos pode ser ineficiente, tornando a utilização de polímeros orgânicos uma alternativa interessante.

Em relação às variáveis avaliadas, foram significativos os efeitos lineares do pH concentração de Tanfloc SL e SG, e  $P_{sat}$ , nos experimentos com Tanfloc SG. Para ambos os produtos orgânicos, uma dosagem da ordem de 10 a 20% em massa em relação à quantidade de microalgas foi suficiente para atingir eficiências de recuperação maiores que 90%, o que é tecnicamente um resultado bastante satisfatório. A utilização destes produtos pode representar uma alternativa importante para cultivos massivos que visem ao processamento térmico da biomassa, como a pirólise rápida, uma vez que tais processos empregam altas temperaturas e pressões, sendo indesejada a presença de metais que promovam corrosão.

Além disso, como a produção de microalgas em lagoas abertas representa uma parcela significativa da produção, cujo meio de crescimento não necessariamente é rico em nutrientes, a utilização do Tanfloc SL e SG ou de seus análogos pra flocculação pode ser uma alternativa interessante em detrimento dos sais inorgânicos, que mesmo que eficientes, estarão contaminando a biomassa com metais.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode ser avaliada com mais detalhes a influência da força iônica do meio e da concentração de células na eficiência de recuperação, além da caracterização da torta de biomassa. Além disso, seria imprescindível realizar a avaliação econômica do processo para cultivos massivos em escala piloto, a fim de verificar a real possibilidade de aplicação dos produtos avaliados para recuperação de biomassa de microalgas para fins energéticos, uma vez que neste trabalho foi demonstrado sua eficiência e potencial para tais aplicações.

No que diz respeito à FAD, seria particularmente interessante a otimização de parâmetros como taxa de reciclo e pressão de saturação em escala piloto e em processo contínuo, uma vez que a dinâmica de interação com tanques de flotação pode mudar significativamente nesses casos.

## 6 Referências

AMIN, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 7, p. 1834-1840, 2009. ISSN 0196-8904. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409000764](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409000764)>.

BORGES, C. B. Biomassa de microalgas: separação da microalga marinha *Nannochloropsis oculata* por coagulação, flocculação e flotação por ar dissolvido, 2014. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 557-577, 2010. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/B6VMY-4XJVGRG-1/2/2d0bfd43c3c8640dcbcdc2319a069dd1](http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VMY-4XJVGRG-1/2/2d0bfd43c3c8640dcbcdc2319a069dd1)>.

CHEN, L. *et al.* Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *Scenedesmus sp.* cultivated in an open-pond system. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 9-15, 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413000941](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413000941)>.

DASSEY, A. J.; THEEGALA, C. S. Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications. *Bioresource Technology*, v. 128, p. 241-245, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412015635](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412015635)>.

GERDE, J. A. *et al.* Microalgae flocculation: Impact of flocculant type, algae species and cell concentration. *Algal Research*, v. 3, n. 1, p. 30-35, 2014. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84894902443&partnerID=40&md5=6a9f6c658889c859d5114df938be6dbe](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84894902443&partnerID=40&md5=6a9f6c658889c859d5114df938be6dbe)>.

GREGORY, J.; O'MELIA, C. R. Fundamentals of flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control*, v. 19, n. 3, p. 185-230, 1989/01/01 1989. Disponível em: <[dx.doi.org/10.1080/10643388909388365](http://dx.doi.org/10.1080/10643388909388365)>.

HARMAN-WARE, A. E. *et al.* Microalgae as a renewable fuel source: Fast pyrolysis of *Scenedesmus sp.* *Renewable Energy*, v. 60, p. 625-632, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148113003091](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148113003091)>.

HERNÁNDEZ, D. *et al.* Biofuels from microalgae: Lipid extraction and methane production from the residual biomass in a biorefinery approach. *Bioresource Technology*, v. 170, n. 370-378, 2014. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414010980](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414010980)>.

JUNIOR, A. T. *et al.* Separação por Flocculação e Sedimentação de Biomassa de Microalgas Utilizando Tanino Vegetal. III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência. Toledo, PR 2013.

KIM, D. G. *et al.* Harvest of *Scenedesmus sp.* with bioflocculant and reuse of culture medium for subsequent high-density cultures. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3163-3168, 2011. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410017645](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410017645)>.

KWON, H. *et al.* Harvesting of microalgae using flocculation combined with dissolved air flotation. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 19, n. 1, p. 143-149, 2014. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896992741&partnerID=40&md5=a79a0096c6720ef55c4764d262304654](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896992741&partnerID=40&md5=a79a0096c6720ef55c4764d262304654)>.

LAVOIE, A.; DE LA NOUE, J. Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: auto- or bioflocculation? *Biotechnology and Bioengineering*, v. 30, n. 7, p. 852-859, 1987. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023455678&partnerID=40&md5=1e806a7e6c74c031c238c3b2abfe5bb7](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023455678&partnerID=40&md5=1e806a7e6c74c031c238c3b2abfe5bb7)>.

LIN, Z.; KUANG, Y. L.; LENG, Y. W. Harvesting microalgae biomass by instant dissolved air flotation at batch scale. *Advanced Materials Research*. 236-238: 146-150 p. 2011.

LIU, J. *et al.* Freshwater microalgae harvested via flocculation induced by pH decrease. *Biotechnology for Biofuels*, v. 6, n. 1, 2013. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84880005001&partnerID=40&md5=f119b6545e6205ad175bafccae6ba344](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84880005001&partnerID=40&md5=f119b6545e6205ad175bafccae6ba344)>.

LOURENÇO, S. D. O. Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações. Editora RiMa, 2006.

LÓPEZ BARREIRO, D. *et al.* Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*, v. 174, p. 256–265, 2014. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414014527](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414014527)>.

MARCILLA, A. *et al.* A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 11-19, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004097](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113004097)>.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349505956&partnerID=40&md5=5dd409dafd220af1a8d4632a7ce3074c](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349505956&partnerID=40&md5=5dd409dafd220af1a8d4632a7ce3074c)>.

MILLEDGE, J.; HEAVEN, S. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, n. 2, p. 165-178, 2013. Disponível em: <[dx.doi.org/10.1007/s11157-012-9301-z](http://dx.doi.org/10.1007/s11157-012-9301-z)>.

MOLINA GRIMA, E. *et al.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics. *Biotechnology Advances*, v. 20, n. 7-8, p. 491-515, 2003. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037214545&partnerID=40&md5=a5de3821f8f3d14ee6da0fda76051077](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037214545&partnerID=40&md5=a5de3821f8f3d14ee6da0fda76051077)>.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. USA: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

NREL (National Renewable Energy Laboratory). *A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae*. Colorado, USA. 1998

OMETTO, F. *et al.* The impacts of replacing air bubbles with microspheres for the clarification of algae from low cell-density culture. *Water Research*, v. 53, p. 168-169, 2014. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84893742305&partnerID=40&md5=6833ad8d4e9f3909dc249661665cbe23](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84893742305&partnerID=40&md5=6833ad8d4e9f3909dc249661665cbe23)>.

PEREIRA, A. M. S.; MONTEGGIA, L. O. Remoção de algas de efluentes de lagoas de estabilização por processo físico-químico com coagulantes naturais. 22<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville, SC 2003.

RAMIREZ, N. N. V. Estudo do crescimento da microalga *Scenedesmus sp.* em vinhaça. 2013. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

REE, R. V.; ANNEVELINK, B. *Status Report Biorefinery*. 2007.

SANDBANK, E.; SHELEF, G. Harvesting of algae from high-rate ponds by flocculation-flotation. *Water Science and Technology*, v. 19, n. 12, p. 257-263, 1987. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023543360&partnerID=40&md5=36b665acc7285cb612367d28709de2c2](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0023543360&partnerID=40&md5=36b665acc7285cb612367d28709de2c2)>.

SIM, T. S.; GOH, A.; BECKER, E. W. Comparison of centrifugation, dissolved air flotation and drum filtration techniques for harvesting sewage-grown algae. *Biomass*, v. 16, n. 1, p. 51-62, 1988. Disponível em: <[www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-45549121300&partnerID=40&md5=a7e2d42d80e02ff7a9d6ce06f0cfc0ab](http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-45549121300&partnerID=40&md5=a7e2d42d80e02ff7a9d6ce06f0cfc0ab)>.

STEIN, J. R. *Handbook of Phycological Methods: Culture Methods and Growth Measurements*. Cambridge University, 1979.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4316–4342, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002304](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112002304)>.

TOMASELLI, L. The microalgal cell. p.3-19 In: RICHMOND, A. (Editor). *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. England: Blackwell Publishing, 2004.

TRAN, D.T. et al. Microalgae harvesting and subsequent biodiesel conversion. *Bioresource Technology*, v. 140, p. 179-186, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413007074](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413007074)>.

USDE. *Microalgae Harvesting and Processing: A Literature Review*. Biomass Energy Technology Division. 1984

VANDAMME, D. et al. Flocculation of microalgae using cationic starch. *Journal of Applied Phycology*, v. 22, n. 4, p. 525-530, 2010. Disponível em: <[dx.doi.org/10.1007/s10811-009-9488-8](http://dx.doi.org/10.1007/s10811-009-9488-8)>.

VANTHOOR-KOOPMANS, M. et al. Biorefinery of microalgae for food and fuel. *Bioresource Technology*, v. 135, p. 142–149, 2013. Disponível em: <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412016446](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412016446)>.

WANG, B. et al. CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 79, n. 5, p. 707-718, 2008. Disponível em: <[dx.doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y](http://dx.doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y)>.

## Anexo 1 – Características do Tanfloc SL e SG e meio BG-11



### TANFLOC SL

---

#### 1. PRODUTO

**TANFLOC SL** é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Flocculante
- Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral.

**TANFLOC SL** é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

#### 2. APRESENTAÇÃO

**TANFLOC SL LÍQUIDO** é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1.000 kg.

**TANFLOC SL PÓ** é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

#### 3. ANÁLISE TÍPICA

##### TANFLOC SL

Aspecto físico	LÍQUIDO*	PÓ FINO HIGROSCÓPICO
Umidade ao embalar (%)	-	4,5 – 6,5
Viscosidade (s, 25°C Copo Ford nº4)	Máx. 50	Não aplicável
pH (xarope)	1,3 - 2,3	-
pH (sol. aq. 10% p/v)	-	1,8 – 2,7

\*Solvente: exclusivamente água.

#### 4. PROPRIEDADES

**TANFLOC SL** atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

**TANFLOC SL** não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.



## 5. APLICAÇÃO

**TANFLOC SL** pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SL** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

## 6. ESTOCAGEM

**TANFLOC SL** mantém suas características de coagulante e/ou floculante e auxiliar de coagulação inalteradas, quando estocado em ambiente seco, ventilado, protegido da luz solar e em embalagem fechada.

Condições inadequadas de armazenagem, como ambientes sujeitos a altas temperaturas e/ou períodos prolongados, poderão causar alterações nas características físicas do produto, como o incremento da viscosidade. Entretanto, mesmo podendo não acarretar uma perda na performance do produto, tais fatores devem ser evitados.

**REGISTRO NO MINISTÉRIO DA SAÚDE:**

Produto não passível de registro no Ministério da Saúde, conforme Ofício nº 205/99-GGSAN/ANZA/MS, de 27/09/99, Processo nº 25025-003041/98

As sugestões e recomendações se baseiam em nossas experiências, mas não se constituem em uma garantia de nossa parte. Nossos clientes deverão ajustar convenientemente os produtos aconselhados às suas condições de trabalho, bem como aos outros produtos empregados durante o processo. As sugestões acima são dadas a título informativo.

Revisão: AD0310



## TANFLOC SG



Certificado por NSF International  
ANSI/NSF Standard 60

Dosagem máxima para águas de abastecimento: 1,5 mg/L

### 1. PRODUTO

**TANFLOC SG** é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Floculante
- Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral

**TANFLOC SG** é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

### 2. APRESENTAÇÃO

**TANFLOC SG LÍQUIDO** é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1000 kg.

**TANFLOC SG PÓ** é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

### 3. ANÁLISE TÍPICA

#### TANFLOC SG

Aspecto físico	LÍQUIDO*	PÓ FINO HIGROSCÓPICO
Umidade ao embalar (%)	-	4,5 – 6,5
Viscosidade (s, 25°C Copo Ford n°4)	Máx. 50	Não Aplicável
pH (xarope)	1,3 - 2,3	-
pH (sol. aq. 10% p/v)	-	1,8 – 2,7

\*Solvente: exclusivamente água.

#### 4. PROPRIEDADES

**TANFLOC SG** atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

**TANFLOC SG** não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

#### 5. APLICAÇÃO

**TANFLOC SG** pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SG** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

#### 6. ESTOCAGEM

**TANFLOC SG** mantém suas características de coagulante e/ou floculante e auxiliar de coagulação inalteradas, quando estocado em ambiente seco, ventilado, protegido da luz solar e em embalagem fechada.

Condições inadequadas de armazenagem, como ambientes sujeitos a altas temperaturas e/ou períodos prolongados, poderão causar alterações nas características físicas do produto, como o incremento da viscosidade. Entretanto, mesmo podendo não acarretar uma perda na performance do produto, tais fatores devem ser evitados.

#### REGISTRO NO MINISTÉRIO DA SAÚDE:

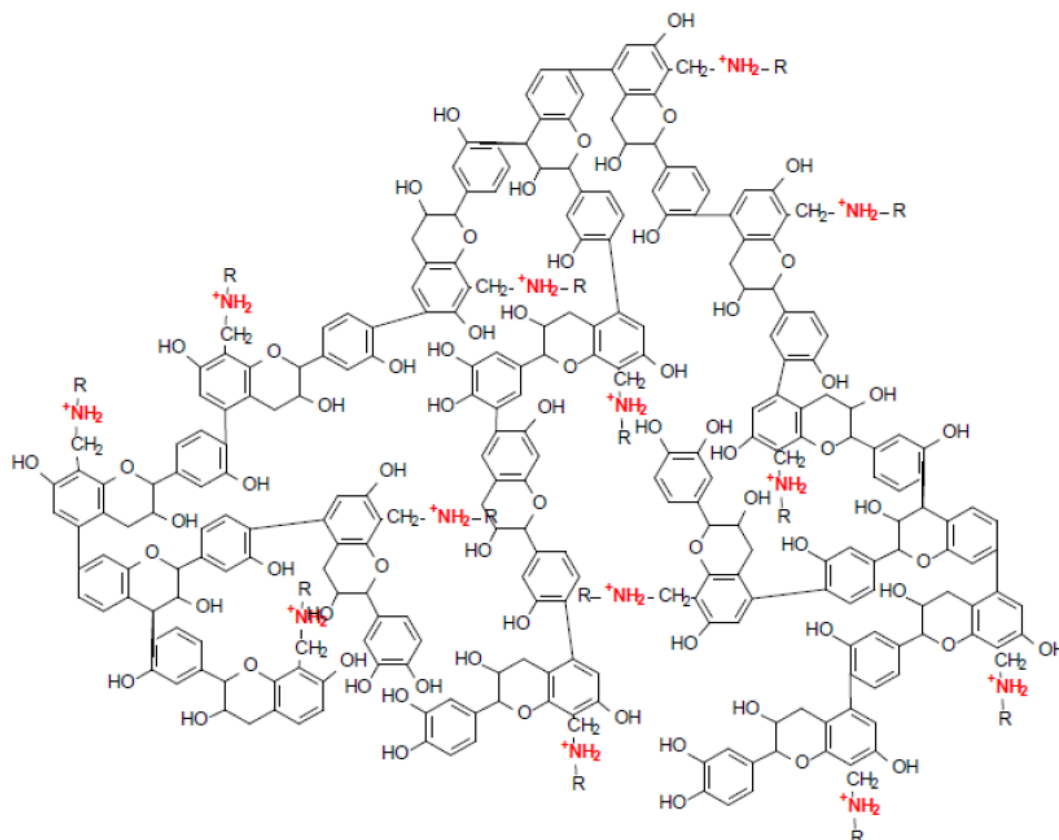
Produto não passível de registro no Ministério da Saúde, conforme Ofício nº 205/99-GGSAN/ANZA/MS, de 27/09/99, Processo nº 25025-003041/98

As sugestões e recomendações se baseiam em nossas experiências, mas não se constituem em uma garantia de nossa parte. Nossos clientes deverão ajustar convenientemente os produtos aconselhados às suas condições de trabalho, bem como aos outros produtos empregados durante o processo. As sugestões acima são dadas a título informativo.

Revisão: AM0612

TANAC S. A. -Rua T. Weibull 199-Montenegro-RS-Brasil-95780-000 - Fone: 051 36324055 - Fax: 051 36322499/2863  
E-mail: tanac@tanac.com.br

(Disponível em [www.tanac.com.br/pt-br/produtos/aguas](http://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/aguas)).



**Figura An1.1:** Estrutura molecular do Tanfloc (extraído de (Mangrich *et al.*, 2013)).

MANGRICH, A. S. et al. Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*. Revista Virtual Química, v. 6, n. 1, 2013.

**Tabela An1.1:** Composição do meio BG-11. (Adaptado de Liu *et al.* (2013) e Kim *et al.* (2011)).

Macronutrientes	g.L <sup>-1</sup>	Micronutrientes	µg.L <sup>-1</sup>
NaNO <sub>3</sub>	1,5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,86
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,04	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1,81
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,075	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,08
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,036	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,02	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,39
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	3,15.10 <sup>-3</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,05
Ácido cítrico	6.10 <sup>-3</sup>		

## Apêndice 1 – Principais Equipamentos e Reagentes Utilizados

### *Equipamentos/Instrumentos*

Autoclave Vertical CS Prismatec  
Balança Analítica Shimadzu AY220  
Bomba de vácuo Marconi MA 760  
Compressor Big Air A320  
Compressor eletromagnético Boyu ACQ-003  
Compressor Schulz Pratic Air 2,0 HP  
Estufa de Leo  
Filtros de microfibras de vidro de 0,7 µm poro (GF-3) 125 mm diâmetro MN  
Lâmpadas fluorescentes Universal Duramax Super Luz do Dia 20W  
Luxímetro Instrutherm LD-200  
Jar Test Milan JTC  
Manômetro MC 2.5 0 a 1 MPa  
Medidor de pH Digimed DM-22  
Medidor de pH digital pH Meter ATC  
Micropipeta Eppendorf Research Plus 100 a 1000 µL  
Micropipeta CE IVD Labmate Pro 20 a 200 µL  
Papel indicador pH 0-14 Merck  
Regulador de pressão 0 a 12 kgf.cm<sup>-2</sup>  
Temporizador Novus TM 6331

### *Reagentes*

Ácido clorídrico (HCl) P. A. Vetec  
Bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) P.A. Vetec  
Cloreto de cálcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Cloreto de cobalto II hexahidratado (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Cloreto de ferro III hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Cloreto de manganês II tetrahidratado (MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
EDTA sal dissódico (Na<sub>2</sub>EDTA) P. A. Vetec  
Fosfato de potássio dibásico anidro (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) P.A. Vetec  
Hipoclorito de sódio (NaClO) 10-12% Aracruz  
Nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) P. A. Vetec  
Metassilicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Molibdato de sódio dihidratado (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Sulfato de alumínio octadecahidratado (MgSO<sub>4</sub>.18H<sub>2</sub>O) P. A. Dinâmica  
Sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) P. A. Vetec  
Tanfloc SL Tanac (em pó)  
Tanfloc SG Tanac (em pó)  
Tampões de pH 4, 7 e 10 TopGlass

## Apêndice 2 - Resultados Experimentais dos DCCR

**Tabela Ap2.1:** Resultados experimentais FeCl<sub>3</sub>.

Experimento	pH ( $x_1$ )	Concentração reagente (mg.g <sup>-1</sup> microalga) ( $x_2$ )	P <sub>sat</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> ) ( $x_3$ )	Eficiência de Remoção (%)
1	5,4	160,8	2,0	17,9
2	9,6	160,8	2,0	16,6
3	5,4	339,2	2,0	1,0
4	9,6	339,2	2,0	0,0
5	5,4	160,8	3,7	22,0
6	9,6	160,8	3,7	27,3
7	5,4	339,2	3,7	15,6
8	9,6	339,2	3,7	4,0
9	4,0	250,0	2,9	16,2
10	11,0	250,0	2,9	16,1
11	7,5	100,0	2,9	16,8
12	7,5	400,0	2,9	10,6
13	7,5	250,0	1,5	9,3
14	7,5	250,0	4,2	28,2
15	7,5	250,0	2,9	13,7
16	7,5	250,0	2,9	11,8
17	7,5	250,0	2,9	20,2

**Tabela Ap2.2:** Resultados experimentais Tanfloc SL (1).

Experimento	pH ( $x_1$ )	Concentração reagente (mg.g <sup>-1</sup> microalga) ( $x_2$ )	P <sub>sat</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> ) ( $x_3$ )	Eficiência de Remoção (%)
1	5,4	11,1	2,0	24,1
2	9,6	11,1	2,0	14,1
3	5,4	28,9	2,0	32,5
4	9,6	28,9	2,0	17,1
5	5,4	11,1	3,7	25,4
6	9,6	11,1	3,7	21,9
7	5,4	28,9	3,7	29,0
8	9,6	28,9	3,7	27,1
9	4,0	20,0	2,9	26,5
10	11,0	20,0	2,9	14,9
11	7,5	5,0	2,9	17,7
12	7,5	35,0	2,9	33,3
13	7,5	20,0	1,5	8,5
14	7,5	20,0	4,2	28,4
15	7,5	20,0	2,9	20,7
16	7,5	20,0	2,9	24,9
17	7,5	20,0	2,9	-