

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BIOMASSA DE MICROALGAS: SEPARAÇÃO DA MICROALGA
MARINHA *NANNOCHLOROPSIS OCULATA* POR COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cauã Brum Borges

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**BIOMASSA DE MICROALGAS: SEPARAÇÃO DA MICROALGA
MARINHA *NANNOCHLOROPSIS OCVLATA* POR COAGULAÇÃO,
FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Cauã Brum Borges

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Operações Unitárias

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Co-orientador:

Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Biomassa de Microalgas: Separação da Nannochloropsis oculata por Coagulação, Floculação e Flotação por Ar Dissolvido*, elaborada por Cauã Brum Borges, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert

Dr. Leonardo Brantes Bacellar Mendes

Dra. Míriam Cooper da Silva

RESUMO

As microalgas são microrganismos fotossintetizantes que possuem uma alta produtividade por área e não necessitam de terrenos agriculturáveis, nem água agriculturável. Neste trabalho foi avaliado um processo de coleta com uso dos processos físico-químicos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD) para a microalga marinha *Nannochloropsis oculata*. Uma varredura com coagulantes inorgânicos ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3), polieletrólitos catiônicos naturais (Veta Organic[®], Tanfloc SL[®], Tanfloc SG[®] e amido de milho modificado) e floculantes catiônicos sintéticos (polímeros catiônicos da SNF Floerger[®]) de diferentes características foi realizada. Este trabalho demonstrou ser possível atingir altas eficiências de coleta mesmo para uma alga de tamanho reduzido (2-4 μm) em meio marinho, além de utilizar reagentes orgânicos renováveis que não precisam ser removidos no processamento e ser um método rápido que pode ser aplicado em regime contínuo. Eficiências de remoção das microalgas da suspensão maiores que 90% foram atingidas nas seguintes condições: a) FeCl_3 100 mg.g^{-1} ; b) FeCl_3 80 mg.g^{-1} e 3,75 mg.g^{-1} FO SH 4800; c) FeCl_3 32,5 mg.g^{-1} e 12,5 mg.g^{-1} amido de milho modificado; d) Tanfloc SL[®] 640 mg.g^{-1} ; e) Veta Organic[®] 750 mg.g^{-1} ; f) Veta Organic[®] 490 mg.g^{-1} e 12,5 mg.g^{-1} amido de milho modificado, sendo a flotação conduzida com 30% de reciclo e 392,27 kPa de pressão de saturação. A quantidade de reagentes utilizados e a eficiência dos processos foram similares aos utilizados na literatura. Contudo, este trabalho demonstra a eficácia de polieletrólitos orgânicos provenientes de taninos. Além disso, encontraram-se bons resultados com o uso de amido de milho como floculante em meio com salinidade 33 g.L^{-1} próxima a da água do mar.

ABSTRACT

Microalgae are photosynthetic microorganisms that have a high yield per area and do not require fertile land or agricultural quality water. This study evaluated the physical-chemical processes of coagulation, flocculation and dissolved air flotation (DAF) to harvest marine microalgae *Nannochloropsis oculata*. A scan of inorganic coagulants ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3), cationic natural polyelectrolytes (Veta Organic[®], Tanfloc SL[®], Tanfloc SG[®] and modified corn starch) and cationic synthetic flocculants and with different characteristics (SNF Floerger[®] cationic polymers) was performed. The main contribution of this work was to achieve high efficiencies even for harvesting of small size microalgae (2-4 μm); also it used renewable organic reagents which do not need be removed downstream. The process is quick and can be applied on a continuous regime. Removal efficiencies greater than 90 % were achieved in the following scenarios: a) FeCl_3 100 mg.g^{-1} ; b) FeCl_3 80 mg.g^{-1} e 3,75 mg.g^{-1} FO SH 4800; c) FeCl_3 32,5 mg.g^{-1} e 12,5 mg.g^{-1} modified corn starch; d) Tanfloc SL[®] 640 mg.g^{-1} ; e) Veta Organic[®] 750 mg.g^{-1} ; f) Veta Organic[®] 490 mg.g^{-1} e 12.5 mg.g^{-1} modified corn starch. The flotation process was conducted with 30% recycle and 392,27kPa saturation pressure. The amount of reagents and process efficiency were similar to those found in the literature. However, this work demonstrates the effectiveness of organic polyelectrolytes from tannins in sea water which have not been studied yet. Furthermore, good results were found using corn starch as a flocculant in 33 g.L^{-1} salinity medium.

*“Toda a semente traz em si a promessa de
muitas florestas.” D. Chopra*

Dedicatória

Ela é uma desbravadora no melhor sentido da palavra. Nesses tempos em que, de tanto serem repetidas em vão, as palavras inovação e sustentabilidade já geram uma sensação de desesperança. Nesse século XXI, aos poucos as pessoas foram percebendo que a maioria das respostas técnicas estão no ponto singular de equilíbrio que a natureza do planeta terra chegou há alguns milhares de anos, antes da atuação antropogênica causar efeitos relevantes. Essa atuação, no mínimo leviana com as forças recém descobertas da natureza, estão causando um deslocamento do nosso ponto de equilíbrio. Reencontrar o caminho para o ponto de equilíbrio é dever dos chamados desbravadores, pois a distopia de colonização de outros planetas devido ao esgotamento dos recursos é o caminho que estamos traçando e, por definição, nos reclassificaria como parasitas. Devemos nos preocupar com isso, a leviandade com relação à vida em sociedade e a natureza nos trouxeram até aqui. As pessoas que tiverem a sorte de trabalhar nessas fronteiras de conhecimento, de como nos integrarmos novamente à natureza e como melhorar a vida em sociedade serão sempre admirados por mim, alguns nomes contemporâneos de uma lista extensa: José Alberto “Pepe” Mujica Cordano e Luiz Inácio Lula da Silva. Quando se trata das fronteiras do conhecimento a palavra desbravadora se aplica bem por alguns motivos: o território desconhecido apresenta desafio que não conhecemos como uma selva virgem; existem muito menos desbravadores de conhecimento do que realmente se acredita haver. No Brasil estamos atrás de outros países em boa parte dos ramos da ciência e isso gera uma situação onde a palavra inovação, por vezes, mais atrapalha que ajuda. Um produto novo demanda muito mais que uma ideia, ler um artigo avançado numa área não qualifica a pessoa a dar o próximo passo numa pesquisa, é necessário se certificar que você é capaz de reproduzir os resultados lidos e isso é algo que o mantra da inovação esconde e, ao meu ver, é o que resulta na dificuldade brasileira de inovar no bom sentido. O que estou querendo dizer é que essa pessoa fez para a Universidade Federal do Rio Grande do Sul o desbravamento de um caminho que aparentemente já era conhecido por outros pesquisadores, principalmente estadunidenses, numa área que apresenta muito mais desafios que aparenta. Formada em química industrial pela Universidade Federal de Santa Maria, aceitou o desafio do mestrado em engenharia química. Como se não bastasse decidiu fazer parte do grupo de pesquisa GIMSCOP (Grupo de intensificação, modelagem, simulação, controle e otimização de processos) que atua na área de controle de processos, área da engenharia química mais distante do contexto de sua primeira graduação. Em seguida, aceitou o desafio da multidisciplinaridade de otimizar em outras palavras a fotossíntese, onde, no conhecimento aprofundado da área biológica, foi autodidata. Portanto, o trabalho dela na área de produção de microalgas, que tive o prazer de auxiliá-la como bolsista de iniciação científica, foi não a inovação que queremos, mas a que precisamos. Onde o conhecimento não estava sendo copiado, mas sim desbravado do zero a partir do paralelo 30 S. O desbravamento foi necessário, pois poucos indivíduos no mundo podem se considerar multidisciplinares de verdade. Por ter tido a oportunidade de trabalhar para ela nessa época, contar com seu apoio em diversos aspectos da minha vida como amiga desde então, e, em seguida, de tê-la neste trabalho como colaboradora e responsável por parte dos resultados, dedico esse trabalho à Lara Regina Soccol Gris.

Agradecimentos

Em primeiro lugar aos meus pais, Andréa e Luís, pelo o amor incondicional e pelo apoio que cada um meu deu a sua maneira, nunca medindo esforços para minha criação.

À minha amada irmãzinha Lila pela compreensão da falta de tempo para brincar durante as noites em que escrevia este trabalho.

À minha amiga e orientadora, a futura doutora Fernanda Trombetta da Silva, pela amizade e ensinamentos.

À minha amiga e primeira orientada, a futura engenheira química Liège, por ser essa guria inteligente, querida e motivada.

À minha amiga e colega de laboratório Aline por ser tão especial. Ao bolsista Gabriel pela ajuda.

Aos grandes amigos e amigas pelo convívio, risadas, apoio e conselhos, em especial à Lili.

Aos D'Almeida que considero como uma segunda família e que sempre vão estar no meu coração Alice, Zaíra e Antônio.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) pelo apoio, em especial ao professor Rafael Rodrigues, e os alunos deste laboratório que foram sempre gentis e prestativos, em especial ao Mateus Lotterman por todo apoio.

Ao meu orientador Marcelo Farenzena pela orientação 24/7 na confecção deste trabalho e na pesquisa.

Ao professor Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*, pelo exemplo de caráter e dedicação à vida acadêmica.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Estrutura da dissertação.....	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Limitações do trabalho	3
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Microalgas	5
2.1.1 Crescimento e desenvolvimento.....	9
2.1.2 Espécie estudada: <i>Nannochloropsis oculata</i>	9
2.2 Fotobiorreatores	11
2.2.1 Lagoas abertas.....	12
2.2.2 Fotobiorreatores fechados (FBR)	13
2.3 Processamento da biomassa	15
2.4 Fundamentação Teórica das tecnologias para a coleta	17
2.4.1 Centrifugação.....	17
2.4.2 Filtração/membranas.....	19
2.4.3 Coagulação e Floculação	20
2.4.3.1 Potencial zeta	23
2.4.3.2 Reagentes	25
2.4.3.3 Reagentes a base de taninos	26
2.4.4 Flotação	30
2.4.4.1 Flotação por ar dissolvido (FAD).....	35
2.5 Estado da arte das tecnologias para a coleta.....	40
2.5.1 Coagulação e floculação	40
2.5.2 Influência da Ionicidade sobre os reagentes.....	42
2.5.3 Flotação por ar dissolvido.....	42
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	44
3.1 Inventário utilizado	44
3.2 <i>Nannochloropsis oculata</i>	45
3.2.1 Cultivo das microalgas.....	46
3.3 Testes de jarros e sistema de FAD	47
3.4 Reagentes.....	50
3.4.1 Coagulantes	50
3.4.2 Floculantes.....	51
3.5 Volume de reciclo (água saturada).....	52
3.6 Pressão de saturação	53
3.7 Métodos Analíticos	53
3.8 Potencial zeta.....	54
3.9 Planejamento Experimental.....	54
3.9.1 Escolha da concentração dos reagentes	54
3.9.2 Planejamento Fatorial completo da coagulação com FeCl ₃ e floculação com polímero sintético	56
3.9.3 Fatorial completo coagulação com FeCl ₃ e floculação com Amido	56
3.9.4 Fatorial completo floculação com Veta Organic® e Amido de milho modificado.....	57
3.9.5 Avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação.....	57
3.9.6 Composto central rotacional 2 ³	58
3.10 Análises Realizadas	59
3.10.1 Absorbância por Espectrofotometria	59
3.10.2 Determinação de Peso Seco	60

3.11 Análise Estatística dos Resultados	61
Capítulo 4 – Resultados	62
4.1 Curva de correlação entre peso seco e absorvância	64
4.2 Potencial zeta	65
4.3 Coagulação com reagentes inorgânicos	67
4.4 Flocculação com polímeros naturais orgânicos	68
4.5 Coagulação com cloreto férrico seguida de flocculação com polímeros sintéticos	70
4.6 Coagulação com cloreto férrico seguida de flocculação com amido de milho modificado.....	73
4.7 Flocculação com Veta organic® e amido de milho modificado	74
4.8 Avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação	75
4.9 Estudo da influência dos principais parâmetros da FAD	78
Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros.....	83
Referências Bibliográficas	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Imagem ampliada da microalga <i>Nannochloropsis oculata</i> (Soares, 2010)	10
Figura 2.2: Cultivo de microalgas em lagoas "raceway"	13
Figura 2.3: Conjunto de fotobiorreatores tubulares em Klötze, Alemanha	14
Figura 2.4:(a) um painel alveolar na Universidade de Florença, Itália (Tredici, 2004) (b) FBR no Institut für Getreideverarbeitung em Bergholz-Rehrbrücke, Alemanha (c) reatores de vidro na Universidade de Negev, Israel	15
Figura 2.5: Esquema das rotas de processamento das microalgas.	16
Figura 2.6: Trajetória de uma partícula em sedimentação centrífuga	18
Figura 2.7: Diagrama de solubilidade para o Fe(III)em função do pH, apenas para espécies mononucleares(Cornell e Schwertmann, 2006).	21
Figura 2.8: Representação esquemática da floculação por neutralização eletrostática "patch"(Oliveira e Rubio, 2011).	23
Figura 2.9: Cargas primárias de um coloide hidrofílico em função do pH	24
Figura 2.10: Dupla camada de cargas em volta de uma partícula coloidal negativamente carregada (esquerda) e a variação do potencial eletrostático em função da distância a partir da superfície da partícula (direita).	25
Figura 2.11: Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich,extraído de Mangrichet al. (2013)	27
Figura 2.12: Estrutura molecular do Tanfloc, extraído de Mangrichet al. (2013)	28
Figura 2.13: Estrutura química da substância ativa do Veta organic®(Vanacôr, 2005)	29
Figura 2.14: Mecanismos de adesão bolha-partícula: (a) colisão direta bolha-partícula (b) colisão com bolha-partículas formando agregados (c) adesão de mais bolhas a agregados (Shammas e Bennett, 2010).	33
Figura 2.15: Sistemas de compressão do efluente na FGD; (a) compressão total do efluente, (b) compressão parcial do efluente e (c) compressão do efluente clarificado(Rodrigues, 2004).	39
Figura 3.1: Meios de cultivo antes da realização da coagulação/flotação.	48
Figura 3.2: Desenho esquemáticos do sistema de FAD.	49
Figura 3.3: Etapas do experimento de flotação realizado: (a) 500 mL de meio de cultivo após a coagulação/floculação; (b) instante após a injeção do reciclo de 30%; (c) 2,5 minutos após a injeção do reciclo.	50
Figura 3.4: Cationicidade e massa molecular, catálogo fabricante SNF Floerger.	52
Figura 4.1: Curva de correlação entre absorvância (720 nm) e massa seca de algas obtidos pelo método de peso seco.	64
Figura 4.2: Eficiência da coleta com coagulantes inorgânicos.	68
Figura 4.3: Eficiência da coleta com floculantes orgânicos.	69
Figura 4.4: Eficiência da coleta dos polímeros sintéticos com coagulação prévia usando FeCl ₃ 15 mg.L ⁻¹	71
Figura 4.5: Eficiência da coleta referenciada com coagulante inorgânico (FeCl ₃), para as diferentes concentrações de floculante (FO SH 4800).	72
Figura 4.6: Eficiência da coleta para diferentes concentrações de coagulante inorgânico (FeCl ₃), referenciada pela concentrações de amido de milho modificado.	73
Figura 4.7: Eficiência da coleta com uso de amido modificado e Veta Organic® como floculantes.	75

Figura 4.8: Avaliação da influência da salinidade.....	76
Figura 4.10: Superfície de resposta das variáveis significativas pressão de saturação e concentração de Tanfloc SL [®] .	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Conteúdos lipídicos e produtividades de diversas espécies de microalgas(Mata, Martins e Caetano, 2010).....	8
Tabela 2.2 - Conteúdos lipídicos e produtividades da <i>Nannochloropsis oculata</i> (Gris, 2011).	11
Tabela 2.3: Consumo de energia dos processos de flotação (Degrémont, 1979)	35
Tabela 2.4: Comparação do tamanho das bolhas geradas nos processos de flotação por gás induzido e gás dissolvido(Bennett e Peters, 1988).	36
Tabela 2.5: Melhores resultados para a coleta de <i>Nannochloropsis</i> relatados na literatura.	43
Tabela 3.1: Composição do meio f/2. Fonte: (LOURENÇO, 2006).	46
Tabela 3.2: Volumes dos jarros utilizados como base nos cálculos.....	48
Tabela 3.3: Concentrações utilizadas do coagulante inorgânico (FeCl ₃) e floculante (FO SH 4800).....	56
Tabela 3.4: Concentrações utilizadas do coagulante inorgânico (FeCl ₃) e floculante (Amido de milho modificado).....	57
Tabela 3.5: Concentrações utilizadas do floculante orgânico (Veta Organic) seguido de floculante (Amido de milho modificado).	57
Tabela 3.6: Volumes utilizados como base no cálculo da eficiência.	59
Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos e seus objetivos.....	63
Tabela 4.2: Força iônica do meio de cultivo relativa a cada salinidade utilizada	77
Tabela 4.3: Análise de variância da eficiência de remoção com os fatores de pressão de saturação, volume de reciclo e concentração de Tanfloc SL®.....	79
Tabela 4.4: Coeficientes de regressão para a eficiência de remoção em função dos termos significativos	81

Capítulo 1 –Introdução

A procura mundial por biomassa seja para alimentos, rações, biocombustíveis e outras substâncias químicas só tende a aumentar nas próximas décadas. Contudo, as reservas de petróleo e as áreas agriculturáveis estão praticamente estagnadas. Nesse cenário as microalgas podem desempenhar um papel chave se puderem ser produzidas em larga escala e com baixo custo, pois não necessitam de terras agriculturáveis nem de água doce. A biomassa de microalgas pode até mesmo ser utilizada como matéria-prima de biorrefinarias, substituindo o petróleo e o gás natural que estão sendo extraídos com métodos cada vez mais caros, como perfuração em reservas ultraprofundas de petróleo, ou com alto dano ambiental, como o gás de folhelho obtido por múltiplo faturamento hidráulico nos Estados Unidos.

A produção de microalgas em escala industrial tem estado limitada a aplicações de alto valor agregado. Para reduzir o custo de produção das microalgas são necessárias novas tecnologias para produzir, coletar e processar a biomassa. Este trabalho busca avaliar a coleta da espécie *Nannochloropsis oculata* através do processo de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido com reagentes orgânicos e renováveis que possam entrar no processo de cultivo das microalgas sem precisarem ser removidos. Como comparação, são utilizados reagentes inorgânicos tradicionalmente

utilizados no tratamento de águas, sendo ainda neste trabalho avaliada a influência do meio marinho nestes.

O desafio da coleta reside na baixa concentração de microalgas que varia de 0,5 à 5 g.L⁻¹. Além de a mesma ser cultivada em meio marinho que possui uma alta concentração de sais ionizáveis, portanto uma alta ionicidade.

A espécie de microalga utilizada foi escolhida por ter se mostrado altamente produtiva e com altos níveis de lipídios (Mata, Martins e Caetano, 2010). Este binômio é de suma importância principalmente quando se busca uma fonte de energia alternativa sustentável. Contudo, suas dimensões micrométricas geram uma dificuldade maior na etapa de coleta, sendo que o método mais utilizado para a coleta, a centrifugação, é considerada inviável por ter um alto consumo energético para grandes volumes.

A flotação por ar dissolvido é uma tecnologia aplicada no tratamento de efluentes que visa remover uma pequena quantidade de impurezas (sólidos suspensos) de um grande volume de líquido, sendo o líquido clarificado o produto final. Sua aplicação para a remoção de matéria orgânica de águas superficiais é amplamente utilizada, contudo seu uso para as microalgas demanda um pré-tratamento com coagulação e floculação.

O entendimento destes reagentes naturais em meio marinho na busca de uma alternativa para a coleta da *Nannochloropsis oculata* pode trazer grandes ganhos de escala na produção de biomassa em meio marinho e seus produtos.

1.1 Estrutura da dissertação

Neste trabalho, será apresentada no capítulo 2 uma revisão bibliográfica sobre o que são microalgas, como são produzidas, como são processadas. Em seguida, são detalhados os diversos métodos e processos de separação sólido-líquido que podem ser empregados para a coleta das microalgas com suas vantagens e desvantagens. O capítulo é encerrado pelo processo escolhido da flotação por ar dissolvido.

O capítulo 3 descreve os materiais de laboratório utilizados, os equipamentos que foram utilizados desde o cultivo até a flotação das microalgas produzidas. Além disso, são apresentados o método de cálculo e a memória do planejamento dos experimentos realizados. Finalmente, são descritas as análises laboratoriais e estatísticas realizadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos desde a análise preliminar dos reagentes, a determinação do potencial zeta em função do pH das microalgas. Além disso, apresenta avaliação dos efeitos dos diferentes pares coagulantes/floculantes: fatorial completo da coagulação com FeCl_3 e floculação com polímero sintético, fatorial completo coagulação com FeCl_3 e floculação com Amido, fatorial completo floculação com Veta Organic® e Amido, avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação e fatorial composto central rotacional 2^3 avaliando as variáveis que influenciam na flotação: pressão de saturação, volume de reciclo e concentração do Tanfloc.

O capítulo 5 apresenta as conclusões finais e sugestões de trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

Objetivo global deste trabalho foi viabilizar a produção de microalgas em larga escala, testando tecnologias consolidadas e de baixo custo para a etapa de coleta. Para isso foram realizados diversos experimentos de forma a conhecer o comportamento das cargas superficiais das microalgas em meio marinho; avaliar a influência do meio marinho nos coagulantes inorgânicos; avaliar a aplicabilidade de floculantes poliméricos sintéticos e naturais em meio marinho; avaliar os polímeros à base de tanino no meio marinho e otimizar os parâmetros de processo.

1.3 Limitações do trabalho

Uma das principais fontes de erro dos experimentos foram as variações de condições entre os cultivos. Sempre foram buscadas as mesmas condições de luminosidade, salinidade e temperatura, contudo naturalmente houve

diferenças. A principal variável que não foi possível controlar nos experimentos foi o tempo depois de finalizado o cultivo até a execução dos experimentos de flotação. Como a execução dos experimentos demandava um período longo para a preparação das amostras, realização de análises prévias nas amostras, saturação dos vasos, adição de reagentes, agitação, execução da flotação e análises do produto, não foi possível em algumas ocasiões terminar com as amostras de um reator no mesmo dia. As amostras tinham a sua absorvância e peso seco refeitos, contudo as características físico-químicas da superfície celular estão continuamente mudando. Não havia disponibilidade de equipamentos que pudessem medir essas mudanças a cada dia, portanto esse foi um erro experimental intrínseco ao processo escolhido. Contudo, esta dificuldade não diminui a importância dos resultados obtidos, já que estes mesmo não apresentando valores idênticos mostram que os modelos têm coeficientes de correlação adequados. A diferença de valores obtidos pode ser atribuída às diferenças de características da superfície da célula nos diferentes experimentos e não a uma falha do processo. Portanto, os processos de flotação com a coagulação e floculação se mostram robustos, sendo adequados mesmo com as mudanças que naturalmente ocorrem na superfície das células da espécie estudada, já que esta apresenta uma grande estabilidade.

Capítulo 2 –Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será dada uma visão geral com a fundamentação teórica e o estado da arte para as microalgas, apresentando definições e conceitos de taxonomia. É mostrado um resumo sobre os meios de produção atualmente empregados e os diversos tipos de fotobiorreatores. Em seguida, são descritos os passos para o processamento das microalgas e a sua vasta gama de aplicações. Finalmente, há uma revisão mais aprofundada sobre as tecnologias de separação sólido-líquido e suas vantagens e desvantagens com relação à coleta das microalgas, com foco na coleta da espécie *Nannochloropsis oculata*. São citadas as tecnologias de centrifugação, filtração, membranas, coagulação e flotação, encerrando o capítulo com detalhes sobre a flotação por ar dissolvido que foi a tecnologia escolhida.

2.1 Microalgas

O termo microalgas não tem valor taxonômico, engloba microrganismos com clorofila a e outros pigmentos fotossintéticos, os quais são capazes de realizar a fotossíntese oxigênica. Sua caracterização sistemática implica numa série de critérios (Tomaselli, 2003) como os tipos de pigmentos, a natureza química dos produtos de reserva e pelos constituintes da parede celular. Além desses, são considerados aspectos citológicos e morfológicos, como a ocorrência de células flageladas, a estrutura dos flagelos, os processos de

formação do núcleo e da divisão celular, a presença e a caracterização de envoltório dos cloroplastos e a possível conexão entre o retículo endoplasmático e a membrana celular. Ohse *et al.*(2007) citam as características das quatro classes mais importantes em termos de abundância, a seguir descritas.

- Diatomáceas (*Bacillariophyceae*): são as algas dominantes nos oceanos, sendo também encontradas em água salobra e doce. Aproximadamente 100.000 espécies são conhecidas. Possuem paredes celulares impregnadas com sílica polimerizada (frústulas). Todas as células armazenam carbono, na forma de óleo natural ou na forma de um polímero de carboidratos conhecido como crisolaminarina. São células eucarióticas, forma de vida unicelular cocóide, colônia filamentosa e outras formas. O complexo fotossintetizante engloba clorofilas *a* e *c*, betacaroteno e xantofilas, tendo assim uma coloração dourado-amarronzada. A reprodução se dá por divisão binária ou sexuada com formação e auxósporos.

- Algas verdes (*Chlorophyceae*): este grupo é especialmente abundante em água doce. Podem ser unicelulares ou formam colônias, tendo como principal forma de reserva o amido. Porém, sob certas condições, podem armazenar óleo. Possuem coloração verde, devido aos pigmentos clorofila *a* e *b*, betacaroteno e xantofilas. A reprodução pode ser por divisão binária, esporos assexuais e reprodução sexuada.

- Algas verde-azuladas (*Cyanophyceae*): células procarióticas, possuem estrutura e organização idêntica às bactérias. Forma de vida unicelular, colonial e filamentosa. Apresentam como reserva o amido das cianofíceas, glicogênio e cianoficina. Coloração verde-azulada, verde, violeta, vermelha e castanho. Essas algas desempenham um papel muito importante na fixação do nitrogênio atmosférico. Aproximadamente 2.000 espécies são conhecidas e encontradas nos mais variados habitats.

- Algas douradas (*Chrysophyceae*): este grupo de algas é similar às diatomáceas, principalmente pela pigmentação e composição bioquímica. Elas possuem um sistema de pigmentos mais complexo, podendo ser de coloração

amarela, marrom ou laranja. Células eucarióticas, tendo como reservas: óleos naturais e crisolaminarina. Aproximadamente 1.000 espécies são conhecidas, principalmente em sistemas de água doce.

Muitas espécies de microalgas podem ser induzidas a acumular quantidades substanciais de lipídios, o que permitiria uma significativa produção de óleo diesel por exemplo. O conteúdo de lipídios em microalgas varia de 1 a 70% em peso seco. A Tabela 2.1 mostra o conteúdo lipídico e a produtividade de biomassa e lipídios em microalgas marinhas e de água doce.

Como se pode observar na Tabela 2.1, o conteúdo lipídico pode chegar em 75% em peso seco, mas este valor está associado com uma baixa produtividade na espécie *Botryococcusbraunii*. Os gêneros de algas como *Chlorella*, *Dunaliella*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, possuem conteúdos lipídicos que variam entre 2 e 71%, associada com produtividades mais altas. Esses valores de produtividade lipídica apresentados na tabela são em sua maioria estimativas obtidas através de cultivos em escala de bancada extrapolados.

Além do conteúdo lipídico total, também é importante considerar a composição dos ácidos graxos das diferentes espécies, pois eles podem ter influência nas características do Biodiesel produzido. Além do Biodiesel, as microalgas possuem diversos produtos de alto valor agregado como gêneros alimentícios, aquicultura, tratamento de efluentes, farmacêuticos, biogás, combustíveis.

Tabela 2.1 - Conteúdos lipídicos e produtividades de diversas espécies de microalgas(Mata, Martins e Caetano, 2010).

Espécies marinhas e de água doce	Conteúdo lipídico (% massa seca)	Produtividade lipídica (mg.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Produtividade de biomassa (g.L ⁻¹ .dia ⁻¹)	Produtividade por área (g.m ⁻² .dia ⁻¹)
<i>Botryococcus braunii</i>	25,0–75,0	–	0,02	3,0
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33,6	21,8	0,07	–
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	14,6–16,4/39,8	17,6	0,04	–
<i>Chlorella emersonii</i>	25,0–63,0	10,3–50,0	0,036–0,041	0,91–0,97
<i>Chlorella protothecoides</i>	14,6–57,8	1214	2,00–7,70	–
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19,0–22,0	44,7	0,23–1,47	–
<i>Chlorella vulgaris</i>	5,0–58,0	11,2–40,0	0,02–0,20	0,57–0,95
<i>Chlorella sp.</i>	10,0–48,0	42,1	0,02–2,5	1,61–16,47/25
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2,0	–	2,90–3,64	72,5/130
<i>Chlorella</i>	18,7	–	3,50–13,90	
<i>Chlorococcum sp.</i>	19,3	53,7	0,28	–
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20,0–51,1	–	10	–
<i>Dunaliella salina</i>	6,0–25,0	116,0	0,22–0,34	1,6–3,5/20–38
<i>Dunaliella primolecta</i>	23,1	–	0,09	14
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16,7–71,0	–	0,12	–
<i>Dunaliella sp.</i>	17,5–67,0	33,5	–	–
<i>Ellipsoidion sp.</i>	27,4	47,3	0,17	–
<i>Euglena gracilis</i>	14,0–20,0	–	7,70	–
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25,0	–	0,05–0,06	10,2–36,4
<i>Isochrysis galbana</i>	7,0–40,0	–	0,32–1,60	–
<i>Isochrysis sp.</i>	7,1–33	37,8	0,08–0,17	–
<i>Monodus subterraneus</i>	16,0	30,4	0,19	–
<i>Monallanthus salina</i>	20,0–22,0	–	0,08	12
<i>Nannochloris sp.</i>	20,0–56,0	60,9–76,5	0,17–0,51	–
<i>Nannochloropsis oculata.</i>	22,7–29,7	84,0–142,0	0,37–0,48	–
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12,0–53,0	37,6–90,0	0,17–1,43	1,9–5,3
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29,0–65,0	90,0–134,0	–	–
<i>Nitzschia sp.</i>	16,0–47,0	8,8–21,6		
<i>Oocystis pusilla</i>	10,5	–	–	40,6–45,8
<i>Porphyridium cruentum</i>	9,0–18,8/60,7	34,8	0,36–1,50	25
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11,0–55,0	–	0,004–0,74	–
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1,9–18,4	35,1	0,19	–
<i>Scenedesmus sp.</i>	19,6–21,1	40,8–53,9	0,03–0,26	2,43–13,52
<i>Skeletonema sp.</i>	13,3–31,8	27,3	0,09	–
<i>Skeletonema costatum</i>	13,5–51,3	17,4	0,08	–
<i>Spirulina platensis</i>	4,0–16,6	–	0,06–4,3	1,5–14,5/24–51
<i>Spirulina maxima</i>	4,0–9,0	–	0,21–0,25	25
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20,6	17,4	0,08	–
<i>Tetraselmis suecica</i>	8,5–23,0	27,0–36,4	0,12–0,32	19
<i>Tetraselmis sp.</i>	12,6–14,7	43,4	0,30	–

2.1.1 Crescimento e desenvolvimento

Crescimento é definido como um incremento de substância viva e é medido pelo número de células para organismos unicelulares ou massa total de células para organismos multicelulares (Tomaselli, 2003). O parâmetro mais utilizado para medir uma mudança no número de células ou na massa de células por unidade de tempo é a taxa de crescimento. O ciclo de vida de uma microalga unicelular, geralmente, consiste na duplicação de seu tamanho e, em seguida, a célula se divide em duas células-filhas que aumentam seu tamanho. O ciclo de vida de algas eucarióticas engloba duas fases: Mitose e Interfase. Durante a Interfase a célula cresce e todos os constituintes celulares aumentam em número, de forma que cada célula-filha receba um conjunto completo do DNA replicado da molécula e cópias suficientes de todos os outros constituintes e organelas. Durante a Mitose ocorrerá, então, a divisão nuclear.

O crescimento microbiológico é influenciado por diversos fatores físico-químicos, tais como temperatura, concentração de nutrientes, luminosidade (organismos fototróficos) e concentração de oxigênio. A concentração do substrato ou outros fatores podem causar a inibição do metabolismo celular, por exemplo, alta concentração de oxigênio no sistema de produção de microalgas pode causar a morte de dessas por foto-oxidação e a taxa de crescimento diminui. Quando a energia não é mais produzida para a manutenção celular, a célula diminui e morre.

2.1.2 Espécie estudada: *Nannochloropsis oculata*

A Eustigmatofícea *Nannochloropsis oculata* (Figura 2.1) foi apontada como melhor opção para a biofixação do CO₂ por Borges (2005), devido à sua maior produção e conteúdo lipídico. Essa microalga, que tipicamente tem de 2 a 4 µm de diâmetro é amplamente distribuída nos oceanos. Por tratar-se de um microrganismo resistente, que tem boa produção em relação à média e com bom potencial na produção de lipídios, a *Nannochloropsis oculata* foi a espécie escolhida para ser estudada nessa dissertação devido a esses aspectos e ao

fato do grupo de trabalho já ter obtidos bons resultados em trabalhos anteriores na etapa de produção das microalgas (Gris, 2010).

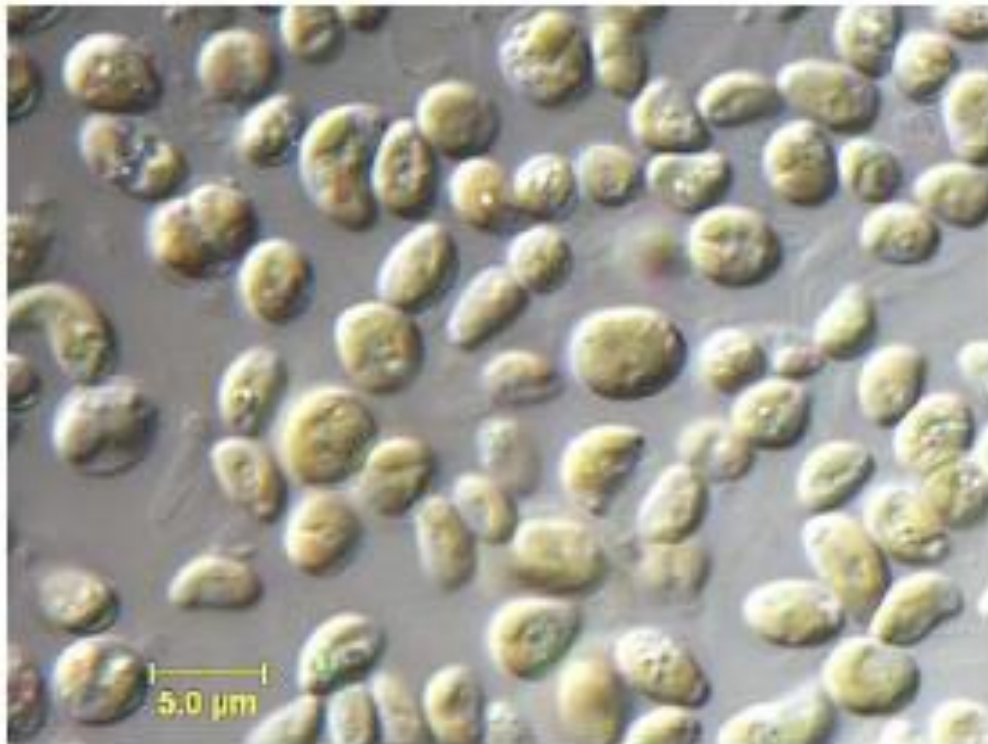


Figura 2.1: Imagem ampliada da microalga *Nannochloropsis oculata*(Soares, 2010)

A espécie possui células esféricas ou ligeiramente ovoides, não flageladas. A sua parede celular é rígida e composta de polissacarídeos; estrutura química do seu produto de reserva não é conhecida, mas sabe-se que não se trata do amido. Somente a reprodução assexuada já foi constatada nessa classe e não são conhecidos efeitos nocivos das espécies da família Eustigmatophyceae na natureza. Por sua facilidade de cultivo, tamanho pequeno, velocidade de crescimento e alto teor de lipídios essas microalgas são bastante utilizadas na aquicultura, com destaque para a *Nannochloropsis oculata* por acumular quantidade significativa do ácido eicopentanóico (EPA).

Informações sobre sua composição bioquímica aproximada, provenientes de diferentes autores, podem ser vistas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Conteúdos lipídicos e produtividades da *Nannochloropsis oculata*(Gris, 2011).

% em relação à massa seca de biomassa			
Lipídios	Proteínas	Carboidratos	Fonte
16,2	-	-	Borges, 2005
3,4	21,3	11,0	Borges-Campos, Barbarino e Lourenço, 2010
22,7-29,7	-	-	Chiu, S. Y. <i>et al.</i> , 2009
18,0	35,0	7,8	Lourenço, 2006

2.2 Fotobiorreatores

Fotobiorreatores (FBR) são reatores utilizados para o cultivo de organismos fototróficos ou para uma reação fotobiológica. Em um sentido mais amplo “*open ponds*” também podem ser vistos como fotobiorreatores (Chen *et al.*, 2011).

Atualmente, a produção de microalgas geralmente é mais cara que os cultivos de culturas de plantas oleaginosas (Chisti, 2007). O crescimento de organismos fotossintetizantes necessita de luz, dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Além disso, a temperatura deve se manter entre 20 e 30 °C. O meio de cultivo deve prover os elementos inorgânicos constituintes das microalgas. Os elementos essenciais são nitrogênio (N), fósforo (P), ferro (Fe) e, em alguns casos, silício (Si). A necessidade nutricional mínima desses nutrientes pode ser estimada usando a fórmula molecular aproximada, que é $CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}$ (Grobbelaar, 2004 *apud* Chisti, 2007).

Depois do carbono, o nitrogênio é o nutriente mais importante para a produção de biomassa. Respostas típicas a limitação de nitrogênio são a descoloração da célula (diminuição das clorofilas e aumento dos carotenoides) e o acúmulo de carbono orgânico na forma de polissacarídeos e lipídios (Becker, 1994).

A produção de 100 t de biomassa de microalgas fixa, aproximadamente, 183 t de dióxido de carbono na forma de orgânica. A alimentação de dióxido de

carbono, quando controlada pela medição do pH, minimiza perdas de dióxido de carbono e variações de pH. A produção de Biodiesel pode utilizar o CO₂ exausto de plantas de geração de energia baseada em combustíveis fósseis (Usui e Ikenouchi, 1997), por exemplo.

2.2.1 Lagoas abertas

O cultivo de microalgas para uso comercial é feito, com poucas exceções, em lagoas abertas. A principal razão para isso é que grandes lagoas abertas são mais fáceis de operar que fotobiorreatores fechados. Um grande número de tipos de lagoas foram projetadas e experimentadas para o cultivo de microalgas (Tredici, 2003). Elas variam em formato, tamanho, material usado, tipo de agitação e inclinação. Apesar de diversas formas terem sido propostas, somente três tipos são utilizados em larga escala: sistemas inclinados, lagoas circulares com braço rotatório e lagoas “raceway”.

Nos sistemas inclinados a turbulência é criada pela gravidade e a cultura vai do topo para o fundo de uma superfície inclinada. Como vantagens estão um fluxo altamente turbulento e possibilidade de uso de finas camadas que facilitam concentrações maiores. Porém, como desvantagens, apresentam altas taxas de evaporação, sedimentação de células em pontos de baixa turbulência e um elevado consumo de energia para o bombeamento da cultura para o topo da superfície.

As lagoas com circulação do tipo “raceway” (ou circuito) são as mais utilizadas em plantas comerciais. A Figura 2.2 mostra as lagoas da empresa Earthrise Farms, Califórnia, USA, um dos maiores produtores de microalgas, com uma área de 150.000 m² para a produção de *Arthrospira* com o uso de lagoas com agitação feita por pás giratórias.



Figura 2.2: Cultivo de microalgas em lagoas "raceway"

As lagoas abertas têm muitas desvantagens (Richmond, 1992), tais como: uma grande perda evaporativa, ausência de controle de temperatura e baixas concentrações, até 30 vezes menor do que os fotobiorreatores fechados. Além disso, as lagoas abertas estão mais propensas à contaminação por outras espécies de microalgas e por microrganismos que se alimentem das mesmas (Chisti, 2007).

2.2.2 Fotobiorreatores fechados (FBR)

Fotobiorreatores fechados podem ser definidos como sistemas de cultura nos quais uma grande parte da luz (> 90%) não impacta diretamente sobre a superfície de cultura, mas passa através das paredes transparentes do reator. Com isso, os FBR não permitem, ou limitam fortemente, troca direta de gases e contaminantes, como poeira e microrganismos, entre o cultivo e a atmosfera.

Os FBR são classificados tanto pela geometria, posicionamento, método de agitação. As principais características podem ser:

- tubulares ou planos;
- horizontais, inclinados, verticais ou em espiral;
- agitados a ar ou mecanicamente;

Os reatores mais comuns são os tubulares, os de placas planas e os de agitação com colunas de bolhas segundo (Brennan e Owende, 2010). Cada um deles apresenta vantagens e limitações apresentadas a seguir.

Os fotobiorreatores tubulares apresentam como vantagens: uma boa superfície iluminada, ser adequado para cultivos externos e ter boa produtividade de biomassa. Como limitações citam-se a deposição nas paredes e grandes gradientes de pH e oxigênio dissolvido. A Figura 2.3 mostra uma instalação industrial em Klötze, Alemanha (Spolaore *et al.*, 2006). Eles consistem numa seção onde ocorre a troca de gases e uma seção tubular como a da Figura 2.3 onde ocorre a fotossíntese.



Figura 2.3: Conjunto de fotobiorreatores tubulares em Klötze, Alemanha

Os fotobiorreatores (FBR) de placas planas foram amplamente estudados, desde 1953 (Tredici, 2003). Pesquisas realizadas na Itália, Alemanha e Israel indicam que os FBR de placas planas são promissores, tendo como vantagens: alta produtividade de biomassa, fáceis de esterilizar, bom caminho ótico, ampla área iluminada e são adequados para o cultivo externo. Como desvantagens citam-se a dificuldade do aumento de escala e algum grau de deposição. A Figura 2.4 mostra algumas instalações de pesquisa no mundo.

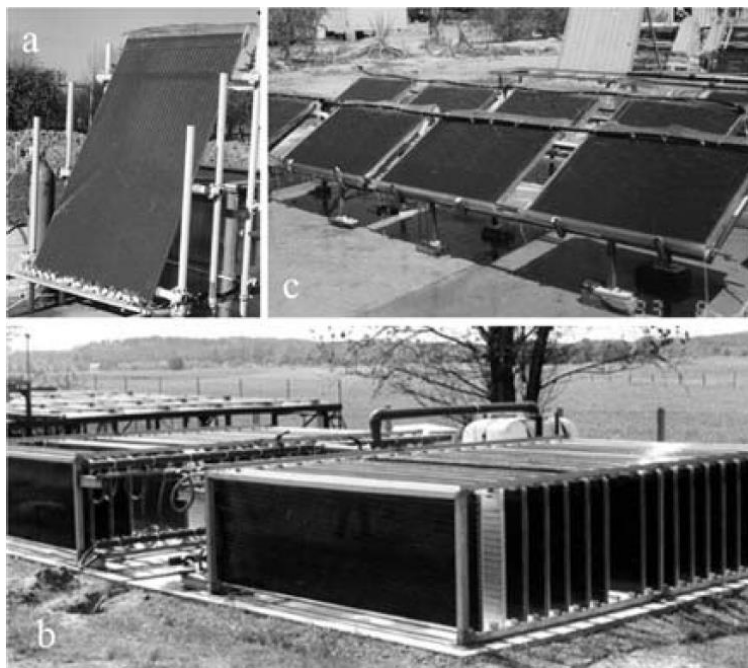


Figura 2.4:(a) um painel alveolar na Universidade de Florença, Itália (Tredici, 2004) (b) FBR no Institut für Getreideverarbeitung em Bergholz-Rehrbrücke, Alemanha (c) reatores de vidro na Universidade de Negev, Israel

O terceiro tipo de fotobiorreator que também tem sido objeto de estudos é o FBR de coluna de bolhas. Este apresenta com vantagens: ser compacto, ter uma alta transferência de massa, uma boa agitação com baixa taxa de cisalhamento e reduzida foto-inibição e foto-oxidação. Porém tem como limitação: uma pequena área iluminada em relação ao volume (Posten, 2009).

A escolha de qual é o melhor tipo de reator depende de muitos fatores, inclusive pelas condições climáticas da região de produção. Além disso, muitas pesquisas estão sendo realizadas na busca do aperfeiçoamento destes FBR. Uma ferramenta muito valiosa que deve ser utilizada é a otimização do projeto, já que os FBR fechados têm um preço mais elevado e a viabilidade do seu uso passa por uma redução deste custo (Chen *et al.*, 2011).

2.3 Processamento da biomassa

Existem diversas rotas para a utilização de microalgas, como mostra a Figura 2.5 (Borges, 2010).

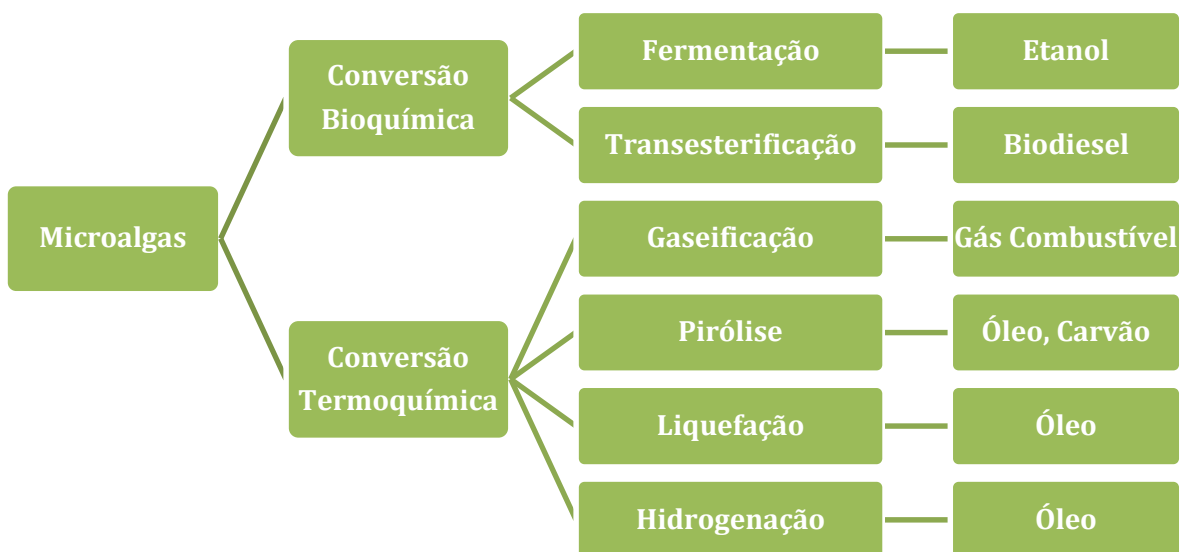


Figura 2.5: Esquema das rotas de processamento das microalgas.

Para cada aplicação têm-se requisitos, principalmente de umidade, mas também de características fisiológicas das microalgas como a quantidade de lipídios e a quantidade de carboidratos, para que a sua utilização seja viável num ou noutro processo.

Outra possibilidade é a pirólise (que pode ser rápida ou lenta) que consiste na conversão da biomassa em bio-óleo, carvão e uma fração gasosa. A lenta é realizada pelo aquecimento da biomassa na ausência de ar e com temperatura de aproximadamente 500 °C. A pirólise rápida consiste em um aquecimento na presença ou ausência de um catalisador, a altas taxas de aquecimento, 10^3 a 10^4 K/s, e com tempo reduzido de residência do gás, para quebra em cadeias moleculares menores. Estudo publicado recentemente aponta o processo de pirólise rápida como sendo um dos processos mais promissores no processamento de microalgas (Borges, 2010). Alguns desafios ainda devem ser superados para a sua aplicação em processos de biorrefinaria, sendo esses relacionados com a tecnologia, tais como: desenvolvimento do reator, transferência de calor, melhoria da modelagem, entre outros.

2.4 Fundamentação Teórica das tecnologias para a coleta

A natureza diluída das culturas de produção de microalgas faz com que a coleta, que consiste na concentração das células retirando a água, possa representar de 20 a 30% dos custos totais da biomassa (Uduman *et al.*, 2010). Não existe um método ideal para a coleta, pois um método mais eficiente pode ser mais caro ou com um consumo intensivo de energia. Existem diversos métodos de separação que podem ser utilizados na coleta das microalgas, como: centrifugação, filtração/membranas, raspagem, sedimentação, flotação e atração eletrostática.

2.4.1 Centrifugação

A centrifugação é um método mecânico que utiliza a força centrífuga para separação, pois esta pode ser muitas vezes maior que a força da gravidade. Isso faz com que o processo seja mais rápido e portanto possa ter um tempo de residência muito menor no equipamento do que a sedimentação.

O princípio da centrifugação é que as partículas que entram na centrífuga são removidas do líquido se o tempo de residência for suficiente para elas chegarem à parede do equipamento. Assumindo que as partículas estão sempre se movimentando radialmente com suas velocidades terminais, o diâmetro da menor partícula a ser removida pode ser calculado como se segue.

Considerando a centrífuga cilíndrica esquemática na Figura 2.6, onde a entrada da suspensão se dá pela base e a descarga de líquido ocorre no topo.

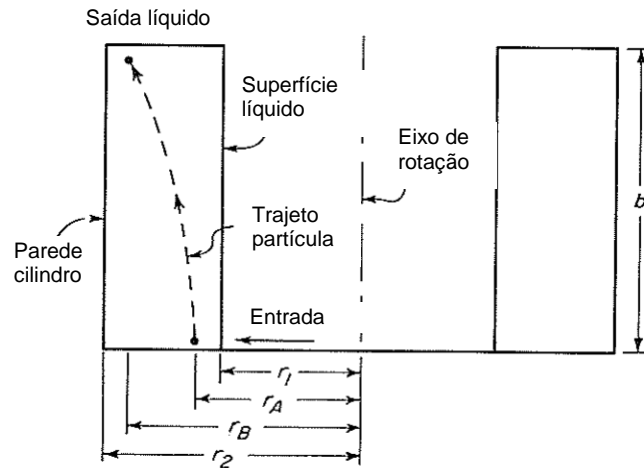


Figura 2.6: Trajetória de uma partícula em sedimentação centrífuga

Assumindo que todo o líquido se move para cima com velocidade constante carregando as partículas com ele. Uma dada partícula começa a decantar na base do cilindro, por exemplo no ponto r_A em relação ao eixo de rotação. Esta partícula será separada se o raio na saída, a uma distância b , r_B for igual ao raio do cilindro r_2 . Ainda, o pior caso é a partícula que possuir seu raio de entrada idêntico à altura da superfície do líquido r_1 . Considerando a lei de Stokes válida a velocidade terminal num raio r é dada por:

$$u_t = \frac{\omega^2 r D_p^2 (\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (2.1)$$

Onde: ω é a velocidade angular, u_t a velocidade terminal, D_p^2 o diâmetro da partícula, ρ_p a massa específica da partícula, ρ a massa específica do e μ é a viscosidade do líquido.

Como $u_t = dr/dt$, é possível integrar a equação entre os limites $t=0$ e $t=t_r$, sendo t_r o tempo de residência, e $r=r_1$ até $r=r_2$. Com isso, chega-se a equação do tempo de residência em função ao diâmetro da partícula:

$$t_r = \frac{18\mu}{\omega^2 (\rho_p - \rho) D_p^2} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (2.2)$$

O tempo de residência sendo dado por:

$$t_r = \frac{V}{q} \quad (2.3)$$

Sendo V o volume e q vazão volumétrica e V igual a $b(r_2^2 - r_1^2)$. Rearranjando a equação, ela se torna uma equação de vazão volumétrica em função do diâmetro da partícula e das dimensões da centrífuga (McCabe, Smith e Harriott, 1993).

$$q = \frac{(\rho_p - \rho) D_p^2}{18\mu} \cdot \frac{\omega^2 [\pi b(r_2^2 - r_1^2)]}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (2.4)$$

A equação acima demonstra a vazão volumétrica limite para que ocorra a decantação de uma partícula de diâmetro D_p , que quanto menor, maior deve ser a velocidade angular para obter a mesma vazão.

Com isso, as principais vantagens da centrifugação consistem no fato de ser um método rápido, confiável, aplicável a vários tipos de algas, de fácil esterilização e não necessitar de adição de reagentes. Por outro lado, é um método com alto investimento inicial e alto custo de operação pelo elevado consumo de energia, sendo atualmente considerado inviável para larga escala (Molina Grima *et al.*, 2003).

2.4.2 Filtração/membranas

Os métodos de filtração e separação por membranas são mais adequados para algas tipo filamentosas, mas possuem baixa eficiência devido à deposição (fouling). Até mesmo as aplicações de fluxo tangencial que são mais eficientes, possuem desvantagens e tendem a ser mais caras (Uduman *et al.*, 2010).

Revisões das opções de processo de filtração para a recuperação de biomassa de microalgas foram realizadas (Acién Fernández, Fernández Sevilla e Molina Grima, 2013). Eles consideraram que os métodos de filtração que operam sob pressão ou com vácuo são adequados para a coleta de espécies com tamanho de célula grande. Terra diatomácea foi considerada eficiente como meio filtrante para a coleta de espécies menores. Um estudo foi realizado

com espécies de microalgas unicelulares pequenas (do gênero *Dunaliella*) usando filtração através de filtros de areia e celulose. Este método se mostrou insatisfatório, com exceção para a terra diatomácea. Foi descoberto que microalgas cultivadas em lagoas com água do mar podem ser recuperadas adequadamente pela passagem do meio de cultura através da terra diatomácea. As microalgas podem então ser raspadas de uma fina camada que se forma sobre o filtro (Molina Grima *et al.*, 2003).

2.4.3 Coagulação e Flocculação

A coagulação química inclui uma série de reações e mecanismos envolvidos na desestabilização de partículas e formação de partículas maiores. (Tchobanoglous, Burton e Stensel, 2003). A coagulação consiste na desestabilização dos coloides através da adição de contraíons podendo ser executada por quatro mecanismos: compressão da dupla camada, neutralização das cargas, aprisionamento do coloide em um precipitado e aglomeração direta.

Quando a concentração de contraíons no meio disperso é baixa, a espessura da dupla camada elétrica é maior. Duas partículas coloidais que se aproximem não conseguem chegar muito próximas devido à repulsão das duplas camadas elétricas, com isso o coloide é estável. No entanto, com a adição de mais contraíons a força de atração entre as cargas primárias e os contraíons adicionados aumenta e a dupla camada é comprimida. Com a adição de contraíons suficientes, a força de van der Waals supera a força de repulsão eletrostática e a coagulação (ou homocoagulação) ocorre.

A carga de um coloide também pode ser neutralizada diretamente pela adição de íons de cargas opostas que tem a habilidade de se adsorver diretamente a superfície do coloide (íons determinante de potencial, idp). Por exemplo, o íon de carga positiva dodecilamônio, $C_{12}H_{25}NH_3^+$, tende a ser hidrofóbico e, portanto, se adsorve eletrostaticamente neutralizando as cargas primárias próximas à superfície. Esse processo é chamado de neutralização direta, já que o contraíon penetrou diretamente nas cargas primárias. Outro tipo

de neutralização direta é o uso de um colóide de carga oposta, chamada heterocoagulação (Oliveira e Rubio, 2011). A neutralização direta e a compressão da dupla camada podem ser complementares uma a outra.

A característica de alguns cátions de metais como o Al^{3+} e o Fe^{3+} é que eles formam um precipitado quando adicionados em água. Para essa precipitação ocorrer, a partícula coloidal funciona como uma semente para a nucleação, com isso o colóide é aprisionado enquanto o precipitado se forma. A Figura 2.7 mostra o diagrama de solubilidade para as espécies mononucleares formados pelo ferro dissolvido em água. Ainda, se muitas partículas são aprisionadas e estão próximas, a coagulação pode resultar em aglomeração direta de partículas (Cheremisinoff, 2001).

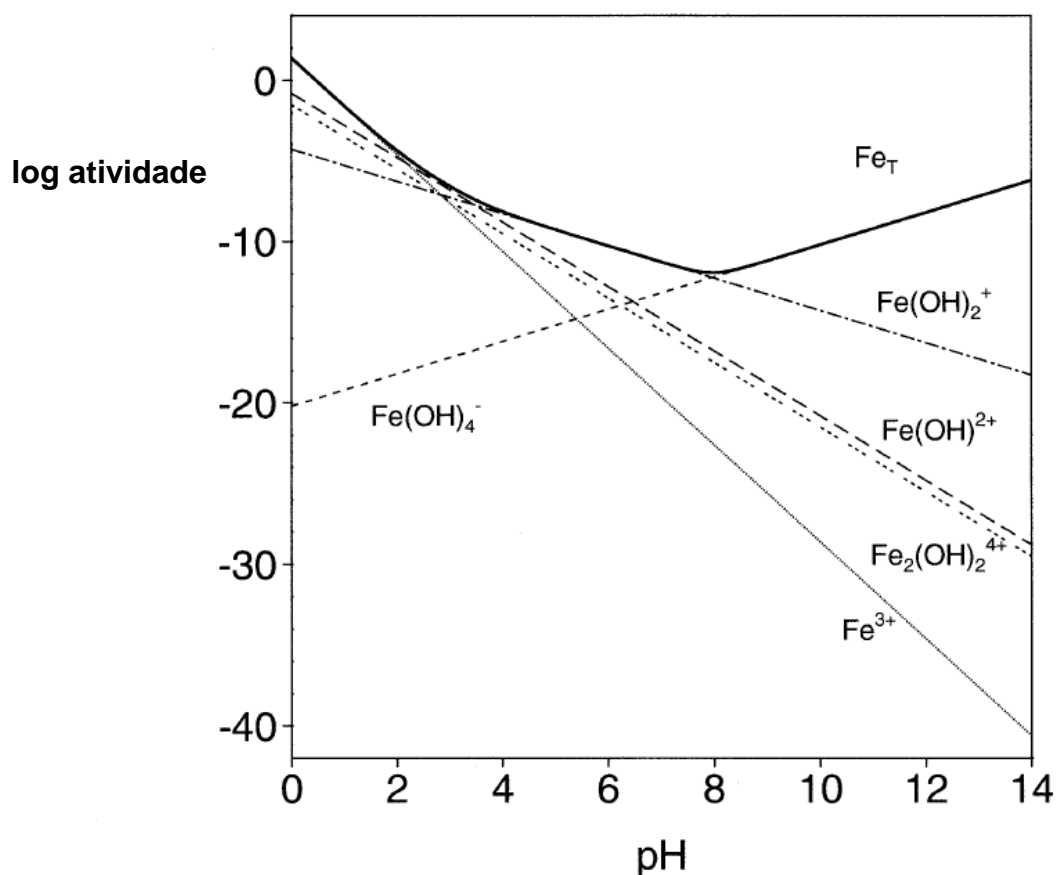


Figura 2.7: Diagrama de solubilidade para o Fe(III) em função do pH, apenas para espécies mononucleares (Cornell e Schwertmann, 2006).

A floculação é causada pela ligação entre partículas, normalmente com o uso de polímeros de cadeia longa. Neste sentido, a floculação produz flocos

(agregados) mais fortes e maiores que a coagulação (Gregory e O'melia, 1989). O mecanismo mais comum da floculação consiste nas pontes poliméricas(Oliveira e Rubio, 2011). Nesse mecanismo os polímeros podem se adsorver na interface partícula-solução por pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas, ligações químicas e/ou atração eletrostática. Isso ocorre em um sítio ativo da molécula e outro sítio, que fica livre em forma de laços, caudas e trens, se liga diretamente a uma segunda partícula. Isso pode ocorrer estando elas próximas ou com o auxílio da agitação.

Outro mecanismo proposto para a floculação é o da neutralização eletrostática por “patch” (remendos) que é observado em sistemas de polímeros de elevada densidade de carga catiônica e baixa massa molecular, sendo utilizados para partículas aniônicas em suspensão. Esses sistemas possuem alta interação energética e acabam favorecendo uma adsorção plana dos polímeros que não formam muitos laços e trens que poderiam fazer as pontes poliméricas. Nesses casos, cada sítio carregado na superfície da partícula não pode ser neutralizado por um segmento de polímero de carga oposta, por motivos geométricos, e, por isso, os polímeros se adsorvem de forma plana em algumas áreas da superfície formando ilhas ou “patches” (remendos) de carga oposta. As partículas com polieletrólitos adsorvidos dessa forma são desestabilizadas, aproximam-se e são floculadas por interações entre áreas de cargas opostas(Mabire, Audebert e Quivoron, 1984), conforme a Figura 2.7.

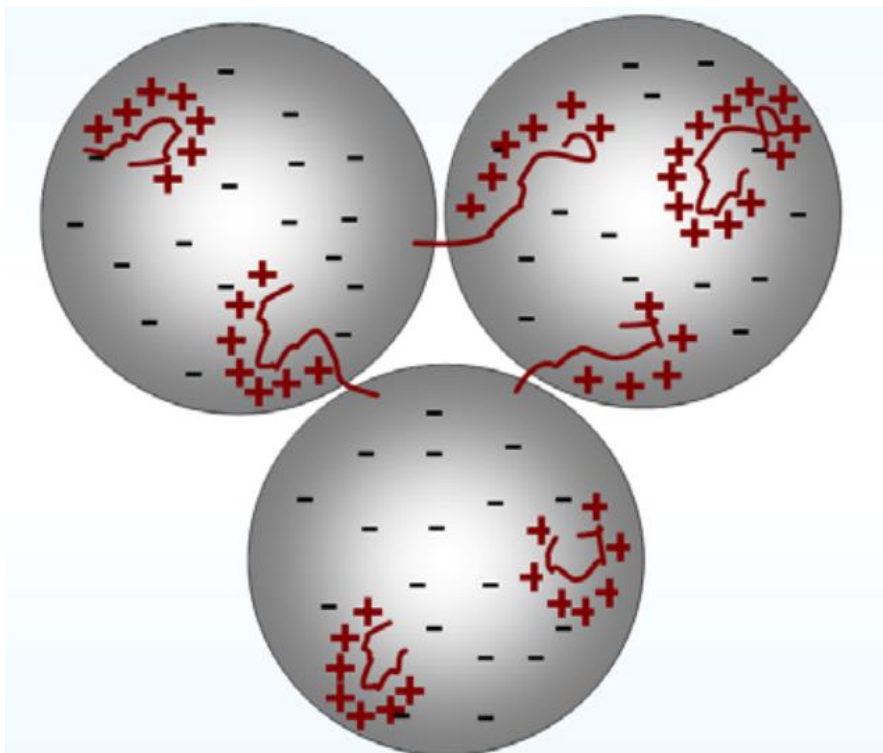


Figura 2.7: Representação esquemática da flocação por neutralização eletrostática “patch”(Oliveira e Rubio, 2011).

Ainda, Hunter (2001) enfatiza que os mecanismos de formação de pontes poliméricas e “patches” são influenciados pela força iônica do meio, pois este influencia a configuração do polímero.

2.4.3.1 Potencial zeta

A propriedade repulsiva das partículas coloidais é devida às forças elétricas que elas possuem em sua superfície. A característica destas forças é mostrada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A força é elevada na parede da partícula e diminui a zero em uma distância infinita. Estas cargas são chamadas cargas primárias e são produzidas a partir de um ou dois dos fenômenos a seguir: dissociação dos grupos polares e adsorção preferencial de íons do meio disperso. As cargas primárias de coloides hidrofóbicos advêm do segundo fenômeno(Kwak *et al.*, 2006).

As cargas primárias das microalgas são provenientes predominantemente de grupos polares como amina (-NH₂) e carboxila (-COOH) (Vandamme, Foubert e Muylaert, 2013).

O processo de produção de cargas é mostrado na Figura 2.8. A letra R representa o corpo do coloide. Primeiramente, o coloide é representado no topo do desenho sem o efeito do pH. Então, pela adição adequada de ácidos ou bases à solução, o coloide atinge uma ionização de ambos os grupos, carboxila e amina. Neste ponto, os grupos se neutralizam mutuamente e a partícula fica neutra, assim é atingido o chamado ponto isoelétrico e o íon resultante é anfótero. Elevando o pH com a adição de uma base ocasiona a neutralização da terminação ácida do íon anfótero (o NH_3^+), o comportamento anfótero some e a partícula se comporta como negativamente carregada. O efeito oposto ocorre com a adição de um ácido, este neutraliza a parte básica do íon (o COO^-) e a partícula se comporta como positivamente carregada.

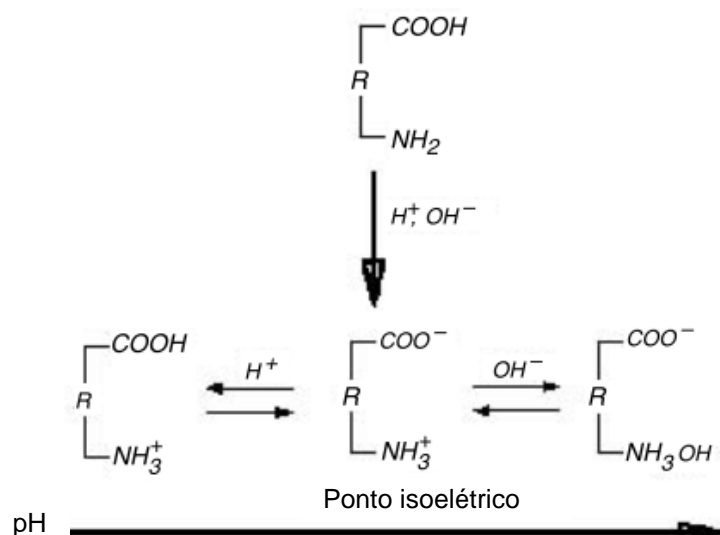


Figura 2.8: Cargas primárias de um coloide hidrofílico em função do pH

As cargas primárias em um coloide, que podem ser tanto positivas quanto negativas, atraem íons de cargas opostas da solução. Estas cargas opostas são chamadas de contraíons. Se as cargas primárias são suficientemente grandes, os contraíons atraídos podem formar uma camada compacta em volta das cargas primárias, essa camada é chamada camada de Stern. Os contraíons, por sua vez, atraem seus próprios contraíons que são chamados co-íons das cargas primárias que formam uma nova camada. Esses co-íons acabam ficando difusos e formam uma camada difusa chamada camada de Gouy. Portanto, as camadas de Stern e Gouy formam um envelope de dupla camada envolvendo as cargas primárias.

Todas as cargas na camada de Stern se movem com o coloide, por isso essa é uma camada fixa. Na camada de Gouy, parte da camada pode se mover com a partícula coloidal pelo cisalhamento no plano de cisalhamento. A camada pode ser cisalhada além do limite da camada fixa de Stern, de forma que parte das cargas da camada difusa se mova junto com a partícula. As cargas são elétricas e, portanto, possuem potencial eletrostático. O potencial medido na distância do plano de cisalhamento é chamado potencial zeta. Os medidores de potencial zeta são calibrados para ler o valor deste potencial. Quanto maior o valor deste potencial, maior a força de repulsão e mais estável o coloide. As camadas são apresentadas na Figura 2.9(Sincero e Sincero, 2003).

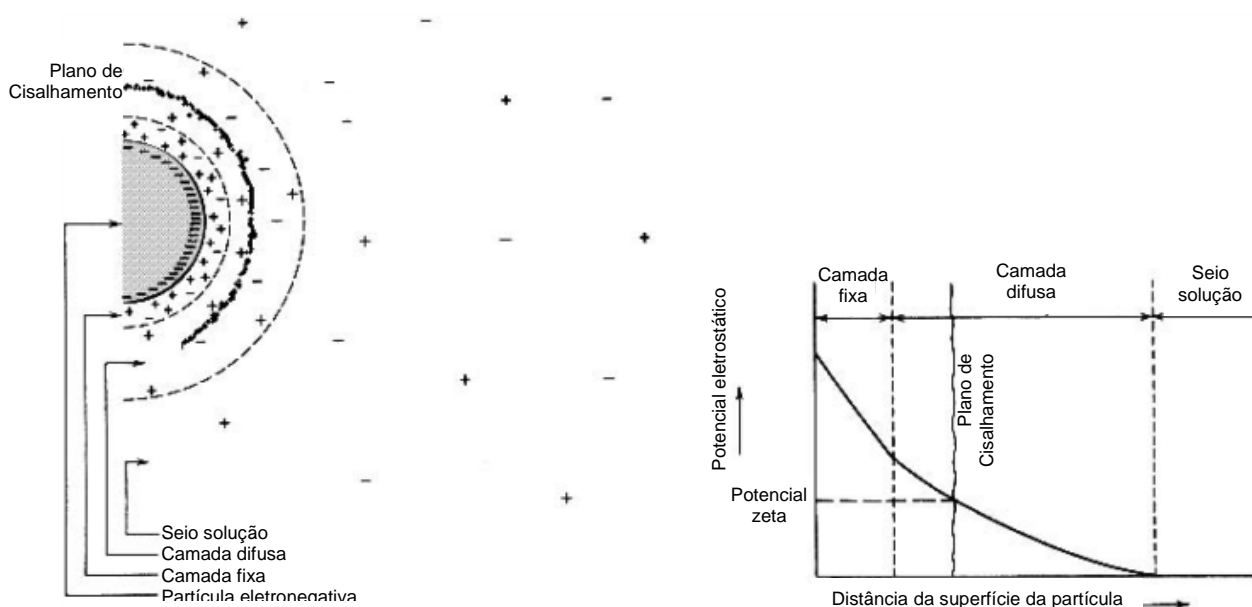


Figura 2.9: Dupla camada de cargas em volta de uma partícula coloidal negativamente carregada (esquerda) e a variação do potencial eletrostático em função da distância a partir da superfície da partícula (direita).

2.4.3.2 Reagentes

De acordo com Letterman *et al.* (1999), coagulante é um eletrólito inorgânico, normalmente sais hidrolisáveis, usados para desestabilizar uma suspensão e tipicamente é adicionado sob uma agitação vigorosa. Flocculantes são macromoléculas que possuem muitos grupos carregados e são

classificados em: catiônicos, aniônicos e não iônicos, dependendo da carga residual do polímero em solução. São utilizados para contribuir para a formação de agregados maiores que podem ser removidos mais facilmente por sedimentação, filtração ou flotação.

2.4.3.3 Reagentes a base de taninos

Autores algumas vezes fazem uso indistinto entre coagulantes e floculantes naturais orgânicos como no caso do polímero catiônico a base de taninos, como o Tanfloc[®]. Graham *et al.*(2008) observou o desempenho e caracterizou como coagulante o polímero catiônico a base de tanino, no caso o Tanfloc[®]. No entanto, Beltrán-Heredia *et al.* (2009) trata o mesmo reagente como um produto a base de tanino modificado por um processo físico-químico que possui um alto poder floculante. Finalmente, a patente do produto(Lamb e Decusati, 2002), define o reagente como um agente coagulante/floculante. Sendo que o produto patenteado utiliza em sua reação a seguinte composição, em massa, 44 a 56% de tanino, 17 a 32% de sais de amônia e 28 a 38% de aldeído. A denominação utilizada nessa dissertação será floculante, com exceção para as citações bibliográficas que considerem os taninos como coagulantes.

Tanfloc[®] é um polímero catiônico com baixa massa molecular, originado de taninos vegetais, produzido pela Tanac S.A. (Brasil). O produto age essencialmente como agente coagulante/floculante em meios com pH entre 4,5 e 8. Duas versões foram utilizadas, Tanfloc SL[®] e Tanfloc SG[®].

A extração do tanino (20 a 30% da casca) para a produção do reagente para tratamento de águas, por exemplo, é feita com água em grandes autoclaves. Em seguida a cationização é feita através de um mecanismo que tem como base a reação de *Mannich* que conferem o caráter catiônico para ao tanino, de forma que as principais características se mantêm e o potencial de servir como polieletrólito catiônico é adicionado. Taninos são compostos polifenólicos solúveis em água com massa molecular entre 500 até alguns milhares de Daltons.

A preparação do polímero orgânico catiônico se dá pelo mecanismo proposto por *Mannich* (Beltrán-Heredia, Sánchez-Martín e Gómez-Muñoz, 2010). Na sequência de reações a partir do tanino condensado (Figura 2.10), ocorre primeiramente a formação do cloreto de imínio pela reação do cloreto de amônio, ou de outra amina que se queira usar, reagindo com o aldeído fórmico. Depois o cátion imínio, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, é inserido no polímero condensado formando o polímero orgânico catiônico (Di Bernardo, Di Bernardo e Centurione Filho, 2002). A Figura 2.10 ilustra a reação genérica.

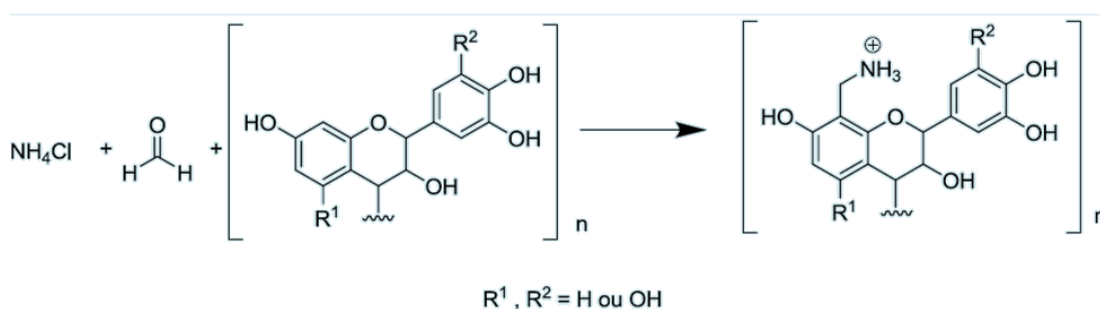


Figura 2.10: Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich, extraído de Mangrichet *al.* (2013)

Para o polímero catiônico Tanfloc a estrutura pode ser representada da forma mostrada na Figura 2.11:

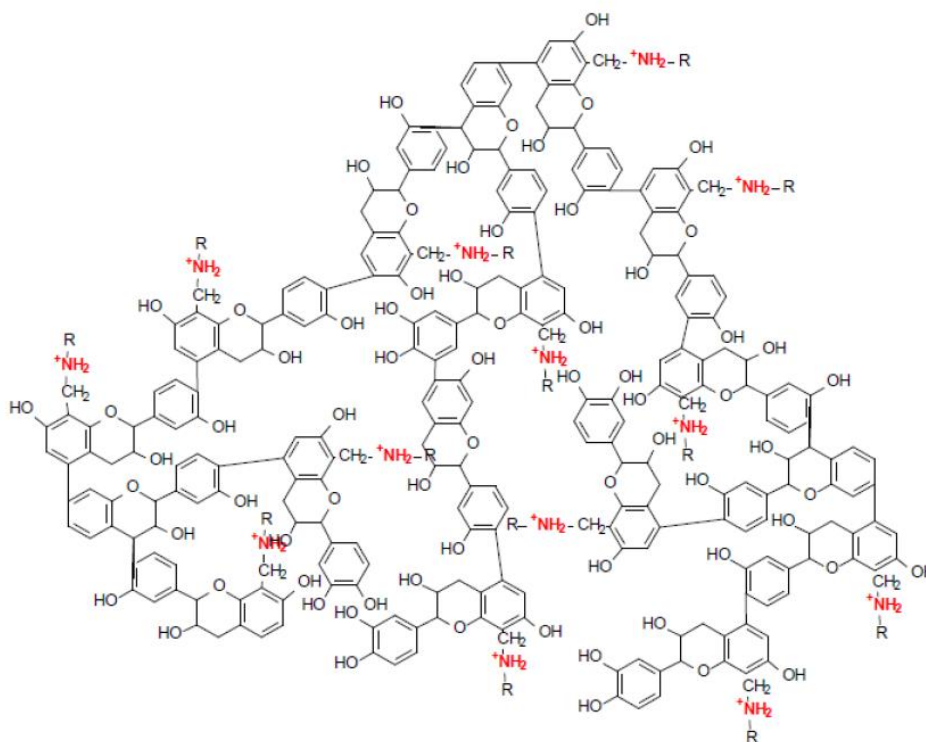


Figura 2.11: Estrutura molecular do Tanfloc, extraído de Mangrichet *al.* (2013)

O Tanfloc SL[®] é descrito pelo fabricante como:

- coagulante;
- fórmula química: tanato quaternário de amônio;
- fornecimento em pó ou líquido;
- um polímero orgânico de pequena massa molecular, de origem vegetal;
- umidade do produto em pó entre 4,5 e 6,5%;
- pH do produto comercial 1,7 a 2,3;
- massa específica do produto comercial líquido 1,8 a 2,7;

O Veta organic[®] produzido pela empresa Brazilian Wattle Extract (BWE) é um produto similar ao Tanfloc e é usado em estações de tratamento de água e indústrias de alimentos. O produto apresenta as seguintes características:

- substitui sais, sulfatos e alumínio nos processos;
- a sua solução aquosa não tem ação corrosiva;
- fácil dissolução em água;
- por sua comercialização na forma líquida não é higroscópico.

A sua estrutura química encontra-se na Figura 2.12.

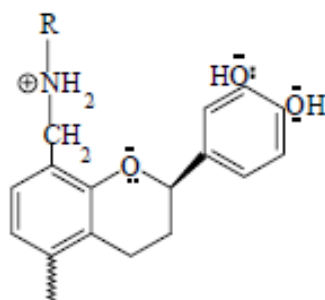


Figura 2.12: Estrutura química da substância ativa do Veta organic®(Vanacôr, 2005)

Estudos com o polímero catiônico a base de tanino, Tanfloc, foram realizados para a caracterização deste reagente em meio aquoso sem adição de sais. A perda de carga catiônica, pela desprotonação da amina, e de solubilidade com o pH são comportamentos que tornam o Tanfloc similar aos coagulantes de sais de ferro e alumínio(Graham *et al.*, 2008). A densidade de carga do Tanfloc apresentou decréscimo com o aumento do pH e a sua dosagem ótima apresentou comportamento consistente apresentando um valor ótimo cada vez maior com o aumento do pH dos experimentos que foram de 4 a 9. Portanto, os mecanismo proposto em função do pH foram: em pH 6-7 o mecanismo de coagulação deve envolver desestabilização de cargas e aprisionamento do tanino em fase sólida em comportamento análogo aos coagulantes inorgânicos; no pH 7 o polímero perde carga e solubilidade, e os mecanismos prováveis são ligação direta e aprisionamento pela fase sólida; em pH 8-9, a densidade de carga do polímero fica pequena e o mecanismo mais proeminente se torna a adsorção por efeito varredura (Graham *et al.*, 2008).

Além disso, vale ressaltar que tanto o Veta Organic® como o Tanfloc por serem de origem vegetal são renováveis. O seu uso aproveita um subproduto do plantio da acácia negra que é uma planta útil para o meio ambiente, pois possui as seguintes características (Hoeflich, 2003):

- recupera solos de baixa fertilidade pela deposição do folheto rico em nitrogênio;

- ajuda no controle da erosão devido a sua adaptabilidade a diferentes locais, mesmo em áreas que tenham perdido solo superficial.

Os efeitos dos taninos na saúde foram estudados por Jong et al. (2001) *apud* Vanacôr(2005). Em seu estudo foi verificada a ideia de que os taninos vinham sendo considerados como antinutrientes, tendo como efeito o decréscimo da conversão alimentar e da digestibilidade. Foram avaliadas, do aspecto toxicológico, águas de abastecimento tratadas com diferentes concentrações de um polieletrólito catiônico vegetal proveniente dos taninos condensados de *Acacia mearnsii*. O ensaio foi realizado com 24 ratos albinos, divididos em quatro grupos. Um grupo recebeu água tratada pelo método convencional (coagulação com sulfato de alumínio) e os demais grupos receberam água tratada com o polieletrólito catiônico vegetal nas concentrações de 10 ppm (concentração proposta para tratamento de água), 60 ppm e 110 ppm. Os testes biológicos demonstraram que os níveis de tanino utilizados para o tratamento da água consumida pelos animais não afetaram significativamente a curva de crescimento, consumo de alimentos ou de água e nenhum dos índices que avaliaram o valor da proteína ingerida. As respostas obtidas nos experimentos indicam que os níveis de taninos, até 110 ppm, não apresentam nenhuma alteração toxicológica visível.

2.4.4 Flotação

A flotação é um processo físico-químico de separação seletiva de partículas (por exemplo concentração de minérios) ou separação sólido-líquido (tratamento de águas e efluentes). Sua aplicação no tratamento de efluentes começou com a flotação de sólidos suspensos, fibras e outros sólidos de baixa

densidade (Me, 2005). Recentemente, tem sido empregada para a remoção de óleos e graxas de efluentes por ser prática, confiável e eficiente (Peters e Bennett, 1989). A flotação tem sido utilizada no tratamento de diferentes indústrias como: celulose, refinarias, aço e alimentos.

O processo de flotação consiste de quatro etapas:

1. geração de bolhas;
2. colisão entre as bolhas de gás e as partículas suspensas na água;
3. adesão das partículas às bolhas de ar;
4. ascensão dos agregados bolha-partícula à superfície onde o flotado é raspado.

A probabilidade de flotação (P) dependerá de três eventos sucessivos, probabilidade de colisão bolha-gota (P_c); probabilidade de adesão bolha-partícula após colisão (P_a) e probabilidade de formação de um agregado estável bolha-partícula (P_s).

A flotação utiliza a diferença de densidade entre as bolhas combinadas com as partículas aderidas e a água para realizar a separação. Os processos de flotação podem ser classificados de acordo com o método de geração de bolhas em:

1. Flotação por gás dissolvido (FGD) – gás é dissolvido no fluxo a pressões elevadas, através de um saturador, normalmente o ar é o gás utilizado, então esse processo é chamado de flotação por ar dissolvido (FAD). Assim, quando a pressão é reduzida, o ar em excesso se desprende sob a forma de microbolhas no constritor de fluxo na entrada da célula de flotação.

2. Flotação por gás induzido (FGI) – o gás e o líquido são mecanicamente misturados por agitadores de alta rotação (sistema *impeller-edutor*) para induzir a formação de bolhas no líquido (amplamente utilizado na flotação de minérios).

3. “*Sparger flotation*” –Também é um método de FGI onde o gás (normalmente uma mistura gás-líquido) é diretamente injetado no fluido por meio de um “*sparger*”, normalmente são placas de orifício ou constritores de fluxo tipo Venturi. Muito utilizados em colunas de flotação de minérios e no tratamento de efluentes oleosos(Shammas e Bennett, 2010).

4. Flotação eletrolítica – microbolhas (de hidrogênio e oxigênio) são geradas pela dissociação eletrolítica da água (Hosny, 1992).

5. Flotação a vácuo – o ar também se desprende a partir de uma solução supersaturada como resultado da redução de pressão. Neste caso, a água saturada com ar a pressão atmosférica ao passar para a câmara de flotação, onde a pressão é negativa (vácuo), faz com que o ar se desprenda(Rohlich, 1954).

Entre os cinco sistemas, somente os quatro primeiros são usados industrialmente, com predominância da FGD e da FGI (incluindo *sparger flotation*)(Shammas e Bennett, 2010).

A separação de partículas com flotação segue as mesmas leis que o processo de sedimentação, mas com um campo de forças resultantes oposto. A equação governante básica é a lei de Stokes, enquanto regime laminar.

$$u_t = \frac{gD_a^2(\rho_a - \rho_o)}{18\mu} \quad (2.5)$$

Onde:

g - aceleração da gravidade (9,81 m.s⁻²);

u_t - velocidade terminal (m.s⁻¹);

D_a - o diâmetro efetivo do aglomerado (m);

ρ_a - massa específica do aglomerado (Kg.m⁻³);

ρ_o - massa específica da fase aquosa (Kg.m⁻³);

μ - viscosidade da fase aquosa ($\text{Kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$)

Os principais fatores que aumentam a velocidade de ascensão do agregado bolha-partícula, em relação a um sistema não aerado é a redução da densidade efetiva particulado agregado que ocorre quando há a adesão ou aprisionamento das bolhas de ar nos flocos ou sobre os flocos ou partículas sólidas, como mostra a Figura 2.13.

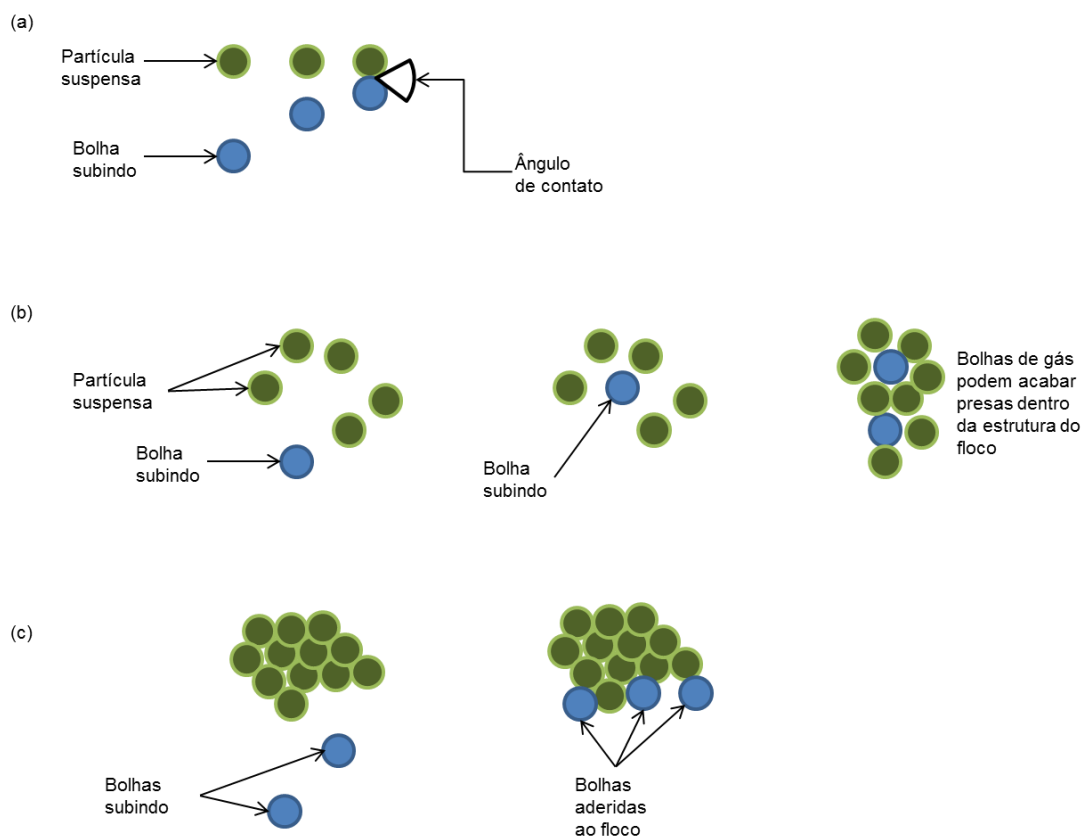


Figura 2.13: Mecanismos de adesão bolha-partícula: (a) colisão direta bolha-partícula (b) colisão com bolha-partículas formando agregados (c) adesão de mais bolhas a agregados (Shammas e Bennett, 2010).

Detalhando mais os processos da flotação tem-se 6 passos.

1. Introdução das bolhas de ar no líquido com microalgas em suspensão.
2. Colisão entre bolhas de ar e as microalgas suspensas.
3. Adesão de bolhas à superfície das microalgas.
4. Colisão entre as microalgas com bolhas aderidas formando agregados.

5. Adesão de mais bolhas aos aglomerados.
6. Ascensão dos flocos ocasionando um efeito de varredura, chamado “Sweep flocculation”.

As variáveis importantes para melhorar a eficiência de remoção são (Bennett e Peters, 1988):

1. taxa de adição de ar e volume de ar por volume de líquido;
2. distribuição de tamanho de bolha;
3. propriedades da superfície das partículas suspensas;
4. desenho hidráulico da célula de flotação;
5. concentração e tipo de materiais dissolvidos;
6. concentração e tipo de partículas suspensas;
7. reagentes adicionados;
8. temperatura;
9. tempo de residência;
10. razão de reciclo;
11. pH.

Contudo, ainda existem muitas incógnitas sobre os mecanismos e parâmetros de controle do processo. Por isso, o desempenho de sistemas de FAD, na separação de sólidos suspensos, não pode ser predito de modo confiável tendo como base somente nos parâmetros de volume, massa de sólidos e quantidade de ar disponível. É recomendável se testar em escalas de bancada com as substâncias antes de se partir para uma aplicação em escala industrial (Me, 2005).

Os consumos de energia foram pesquisados por Degremont(1979) são apresentados na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Consumo de energia dos processos de flotação (Degrémont, 1979)

Processo de flotação	Tamanho das bolhas (μm)	Consumo de energia		Tempo de retenção (min)	Principais aplicações
		Watts por volume tratado ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$)	Watts por volume tratado ($\text{W}\cdot\text{gal}^{-1}\cdot\text{min}$)		
Ar soprado	100-500	20-30	4,5-6,8	2-5	Graxa
Mecânico	100-1000	100-200	22,5-45	2-16	Rejeitos da fabricação de polímeros
FAD com 20% de reciclo	40-70	45-60	10,2-13,6	20-30	Suspensão de hidrocarbonetos
Elétrico	50-70	150-300	34-68	-	Suspensão de hidrocarbonetos

2.4.4.1 Flotação por ar dissolvido (FAD)

O processo de flotação por ar dissolvido, ou mais genericamente flotação por gás dissolvido (FGD), surgiu em meados da década de 20 para recuperação de fibras na indústria do papel. Atualmente é amplamente empregado na indústria do papel, indústria de processamento de alimentos, indústria petroquímica, unidades de tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais e municipais. Sua aplicação no tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas começou em meados da década de 50 (Ellis e Fischer, 1973).

O processo de FAD caracteriza-se pela produção de um elevado número de microbolhas com diâmetro médio entre 50 e 100 μm . O gás é dissolvido em água num saturador sob pressão (98,07-490,33 kPa manométrica). Quando a água saturada com gás é injetada, a pressão atmosférica, na câmara de flotação, o gás em excesso é liberado sob a forma de microbolhas, as quais aderem à fase em suspensão promovendo a sua flotação. Segundo Solari

(1981), o pequeno tamanho das bolhas produzidas na FGD é a sua principal vantagem no tratamento de efluentes com respeito aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas. A Tabela 2.4 apresenta uma comparação entre o tamanho das bolhas geradas nos processos de FGD e FGI.

Tabela 2.4: Comparação do tamanho das bolhas geradas nos processos de flotação por gás induzido e gás dissolvido (Bennett e Peters, 1988).

Parâmetro	Método de geração de bolhas	
	Gás induzido	Gás dissolvido
Diâmetro médio de bolhas, μm	170	75
Velocidade de ascensão média das bolhas, cm/s	1,5	0,1
Número de bolhas / cm^3	$0,2 \times 10^6$	$3,6 \times 10^6$
Área superficial das bolhas, cm^2/cm^3	293	800

Segundo Solari (1981), as três etapas fundamentais em um sistema de FAD são:

- a) dissolução do ar na água;
- b) redução da pressão com formação de microbolhas;
- c) adesão bolha-partícula.

A etapa de dissolução do ar controla a disponibilidade de ar (gás) na flotação. O ar é normalmente o gás utilizado para flotação, entretanto outros gases como o CO_2 , N_2 e CH_4 têm sido testados (Bennett, 1988). A escolha do gás utilizado dependerá do tipo de efluente a ser tratado e o destino da água tratada e do gás liberado. Ellis e Fischer (1973) citam que o ar é mais eficiente em alguns casos, pois oxida e remove grande parte dos sulfatos. O uso do ar também aumenta o conteúdo de oxigênio do efluente.

A quantidade teórica de gás que pode ser dissolvida na água é determinada pela lei de Henry, a qual estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás. Assim, a quantidade teórica de ar disponível para flotação quando a água saturada com ar a uma pressão

nominal (P) é injetada na câmara de flotação, a pressão atmosférica, é dada pela seguinte equação (Rodrigues, 2004):

$$V_a = K \times P_s \quad (2.6)$$

Onde:

V_a - volume teórico de ar disponível, nas condições normais de temperatura e pressão, para flotação por litro de água saturada ($L.L^{-1}$);

K - constante de Henry modificada, expressa a solubilidade do gás por litro de água à pressão atmosférica em função da temperatura ($L.kPa^{-1}.L^{-1}$);

P_s - Pressão de saturação (kPa).

Os sistemas de dissolução não são 100% eficientes, de modo que um fator que expresse a eficiência de saturação (f) é normalmente inserido na equação (2). A eficiência de um saturador é medida em relação ao valor teórico previsto pela Lei de Henry.

Os sistemas de flotação por gás dissolvido são compostos pelas seguintes unidades: compressor, sistema de injeção de gás, vaso saturador, válvula despressurizadora, vaso de flotação e sistema de adição de reagentes.

Diversos tipos de saturadores são empregados em unidades de FGD, entre os quais os mais empregados são:

- a) saturadores com sistemas de difusão do gás (borbulhamento);
- b) saturadores com sistema de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora;
- c) saturadores com leito de percolação.

A eficiência de saturação para sistemas que empregam métodos de difusão do gás dentro do saturador é dependente da vazão de gás injetado e do tempo de retenção da água no saturador. Normalmente valores próximos do teórico são alcançados para tempos de retenção maiores que 30 minutos e vazões de ar acima de 50 L/min. No sistema de injeção de gás na sucção da bomba

pressurizadora, o gás é imediatamente misturado com a água pela ação cisalhante do rotor. A mistura gás/água passa pelo vaso saturador o tempo necessário para dissolução. Com este método somente cerca de 25% do gás necessário para saturação é injetado devido ao risco de cavitação. A saturação completa pode ser alcançada pela injeção de mais gás após a bomba ou difusão no saturador (Rodrigues, 2004).

O método que apresenta melhor desempenho é o do sistema de leito de percolação (*packed saturators*). Neste sistema utiliza-se um leito de percolação através do qual a água percola a uma atmosfera mantida à pressão de saturação. O gás é introduzido no topo do saturador a uma vazão suficiente para repor o que foi dissolvido.

De acordo com o modo de compressão do efluente, os processos de FGD podem ser classificados como (Solari, 1981):

- a) sistema de compressão total do efluente;
- b) sistema de compressão parcial do efluente;
- c) sistema de compressão parcial do efluente clarificado.

No sistema de compressão total todo efluente é pressurizado e saturado com gás. Este modo requer pressões menores de saturação devido à probabilidade de adesão bolha-partícula maximizada. Contudo, não é recomendado em efluentes que tenham uma etapa de pré-floculação devido ao rompimento dos flocos causado pelo efeito cisalhante da bomba e válvula controladora de pressão (Figura 2.14a). Na compressão parcial do efluente (Figura 2.14b), uma porção do efluente passa pelo sistema de pressurização para saturação com gás. A redução do custo de bombeamento (para saturação), a menor suscetibilidade a variações do fluxo e a menor ruptura dos flocos são as vantagens em relação ao sistema de compressão total do efluente. O sistema de compressão parcial do efluente clarificado (Figura 2.14c) é análogo ao sistema feito com corrente de reciclo em batelada e evita o problema de ruptura dos flocos, mas gera um aumento da demanda hidráulica, necessitando de uma célula de flotação de maior volume. Valores usuais para

o reciclo do efluente são de 20 a 50 % do efluente total alimentado. O tempo de residência na câmara de flotação é de 20 a 50 minutos e o efluente reciclado é saturado com gás a pressões entre 190,13 e 490,33 kPa durante 1 a 5 minutos (Alkhatib e Thiem, 1991).

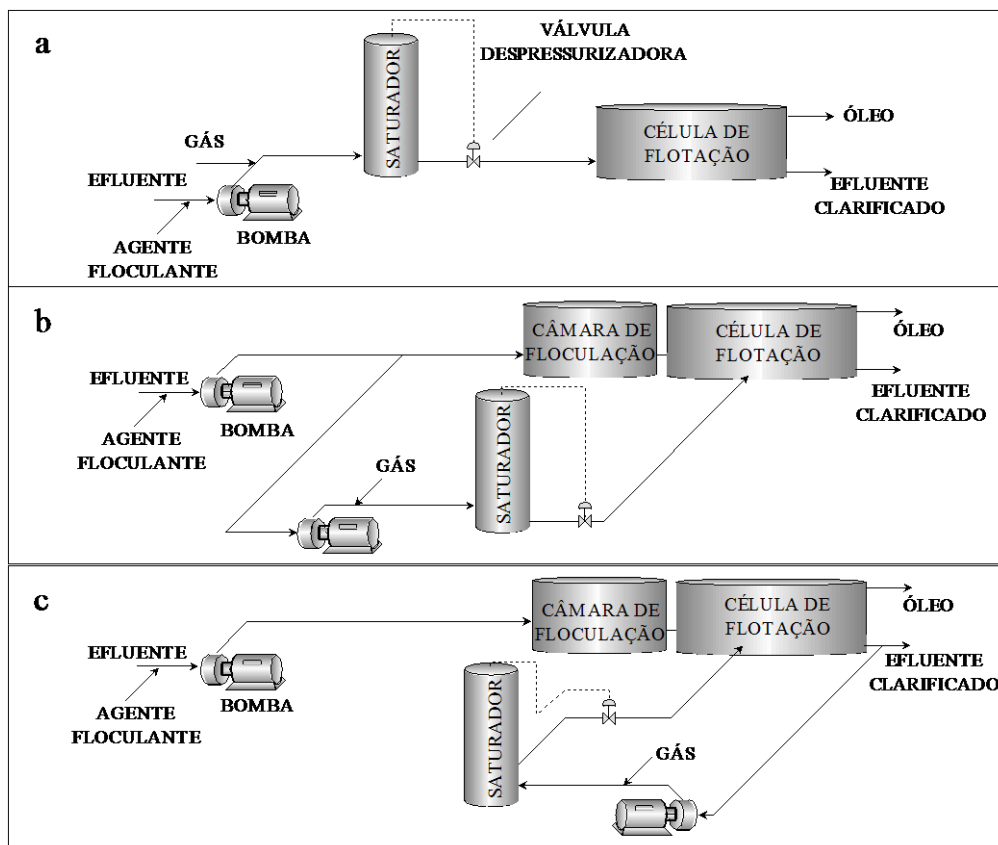


Figura 2.14: Sistemas de compressão do efluente na FGD; (a) compressão total do efluente, (b) compressão parcial do efluente e (c) compressão do efluente clarificado (Rodrigues, 2004).

A formação de microbolhas na FGD é o resultado da cavitação da água saturada com gás a altas pressões quando ocorre a brusca queda de pressão no estreitamento no dispositivo redutor de pressão. O projeto do dispositivo de redução de pressão é um fator crítico na formação das bolhas. Industrialmente utilizam-se dispositivos como válvulas (agulha), bicos ou estreitamentos, placas de orifícios simples ou multiperfurados. O objetivo deles é aumentar a velocidade do fluxo e iniciar a cavitação seguida da nucleação de bolhas.

O número e tamanho das bolhas formadas em um determinado volume de água é função das características físicas do sistema (pressão de saturação,

temperatura, tipo de válvula) e das características químicas do efluente (tensão superficial e presença de eletrólitos). Katz (1960) *apud* Bennett(1988), em estudos de FAD, reportou que a diminuição da tensão superficial resulta no desprendimento de bolhas com diâmetros menores.

Após a pressão ser reduzida na constrição, as cavidades formadas necessitam de tempo para atingir o tamanho de microbolhas. O regime de fluxo após a constrição são fatores críticos no crescimento e tamanho final da bolha, visto que tubulações longas após a constrição permitem a coalescência das bolhas.

2.5 Estado da arte das tecnologias para a coleta

2.5.1 Coagulação e floculação

Sais de metais polivalentes têm sido muito utilizados para desestabilizar as partículas para tratamento de água potável e foram recentemente estudados para a coleta de algas(Papazi, Makridis e Divanach, 2010). Papazi, Makridis e Divanach (2010) utilizaram doze sais diferentes para o seu potencial como coagulantes para a coleta de culturas de *Chlorella minutissima*. Os sais de cloreto e sulfato de alumínio e de ferro foram os mais eficientes coagulantes, embora os sais de alumínio causassem alguma lise celular e os sais férricos causaram descoloração da célula. Wyatt *et al.*(2012) alcançaram mais de 90% de recuperação de *Chlorella zofingiensis* em uma dosagem e um pH ideais com uso de cloreto férrico.

Epztein *et al.* (2012) atingiu eficiências de floculação de até 98,5% utilizando uma combinação de 16,7 mg de caulinita e 28,3 mg de cloreto férrico por grama de *Nannochloropsis salina* que estava em uma concentração inicial de 2000-4000 mg.L⁻¹. Combinado com o uso de sedimentação, conseguiram concentrar oito vezes a solução chegando à 20% de biomassa seca. Outro estudo, atingiu eficiências de 98% para a *Nannochloropsis oculata* com o uso de AlCl₃(Garzon-Sanabria, Davis e Nikolov, 2012).

Eletrocoagulação também tem sido utilizada com sucesso como um método alternativo de produção de hidróxido de metal. Uduman *et al.*(2011) obtiveram mais que 98% de recuperação das algas utilizando eletrocoagulação quando a

tensão e o tempo de execução foram otimizados. Polímeros floculantes também foram examinados para a coleta de algas. Knuckey *et al.* (2006) conseguiram recuperação maior que 80% de microalgas marinhas utilizando um polímero não iônico (Magnafloc LT-25), quando o pH foi ajustado entre 10 e 10,6.

Testes foram realizados com cloreto férrico e Zetag 8819 em diferentes concentrações iniciais de algas (Udom *et al.*, 2013). Embora com dados limitados, foi observada uma correlação linear entre a concentração de algas e a dose ótima coagulante, como era observado por outros autores. Wyatt *et al.* (2012) descobriram que as baixas concentrações de algas (50-120 mg.L⁻¹), a dose de cloreto férrico necessária para uma recuperação maior que 90% aumentou linearmente com a concentração de algas. Nesta região, o mecanismo de coagulação proposto foi de ponte entre células de algas por envólucro de precipitado de hidróxido férrico positivamente carregados associada com as superfícies carregadas negativamente das algas. Em altas concentrações de algas (> 500 mg.L⁻¹), no entanto, os autores descobriram que a concentração de cloreto férrico necessária era independente da concentração de algas, provavelmente devido a um mecanismo de varrimento de flocos. Tenney *et al.* (1969) descobriu que a dose de polímero catiônico era linearmente correlacionada com a concentração de algas a concentrações entre 100-350 mg.L⁻¹.

Vários polímeros naturais também foram investigados como floculantes para a coleta de algas. Estes materiais podem ser produzidos numa forma mais sustentável do que os polímeros orgânicos sintéticos (Buttice *et al.*, 2010) e têm potencial para gerar um produto algal que está livre de contaminantes indesejáveis e potencialmente tóxicos. Um dos produtos químicos testados é a quitosana, que é produzida da quitina, um elemento estrutural no exoesqueleto de caranguejos e camarão. Ahmad *et al.* (2011) conseguiram uma recuperação de 99% da *Chlorella* sp. com concentrações relativamente baixas de quitosana, uma vez que a concentração, a taxa de mistura e o tempo de sedimentação foram otimizados. Divakaran e Pillai (2002) recuperaram 90% de algas de água doce dos gêneros *Spirulina*, *Oscillatoria* e *Chlorella*, em pH 7,0; com uma baixa dosagem (15 mg.L⁻¹) de quitosana. Farinha de semente de *Moringa oleifera* foi

tradicionalmente utilizada para tratamento de água potável em partes da Ásia e na África, e foi investigado por Teixeira *et al.* (2012) para a coleta *Chlorella vulgaris*. Kwaket *et al.* (2006) evidenciaram que para as microalgas o potencial zeta foi altamente influenciado pela adição de coagulantes sugerindo que o controle do potencial zeta é importante para a eficiência de remoção das algas.

2.5.2 Influência da Ionicidade sobre os reagentes

Em um estudo sobre a influência da ionicidade em flocculantes foi verificado que apesar de forças iônicas maiores que 0,02 M afetarem significativamente o processo de floculação diminuindo a eficiência de remoção de algas, não atingindo, por exemplo, valores maiores que 25% de eficiência de remoção para ionicidade de 0,6 M (Sukenic, Bilanovic e Shelef, 1988). Esse aumento de ionicidade teve um efeito muito pequeno na concentração de dosagem ótima. Essas características indicam que a massa molecular, a densidade de carga e a rigidez da cadeia apresentam influência na floculação de microalgas. É esperado que em um meio de alta concentração de eletrólitos a densidade de cargas superficiais das algas seja reduzida facilitando a adsorção polimérica. Contudo, a mudança da eficiência de remoção sem a alteração do ponto ótimo indica o encolhimento das cadeias poliméricas, portanto interferindo no processo de ligação de direta com as pontes poliméricas, enquanto a adsorção pelas algas é praticamente igual. Ainda, os reagentes com menor densidade de cargas são influenciados negativamente de forma mais acentuada com o aumento da ionicidade (Sukenic, Bilanovic e Shelef, 1988).

2.5.3 Flotação por ar dissolvido

Edzwald e Wingler (1990) realizaram estudos utilizando *Chlorella vulgaris* (alga verde) e *Cyclotella sp.* (diatomácea). Em experimentos paralelos comparando FAD e sedimentação, eles obtiveram 99-99,9% de remoção por DAF e 90-99% por sedimentação. Edzwald *et al.* (2006) usando FAD em escala piloto obteve 99,9% de remoção de *Asterionella* (diatomácea) no tratamento de água de um reservatório. Plantas de grande escala de tratamento de água utilizadas na Holanda mostram a da FAD de remover uma grande variedade de microrganismos (Van Puffelen *et al.*, 1995). Teixeira e Rosa (2007), compararam FAD à sedimentação para a remoção de cianobactérias. Eles

encontraram eficiências de remoção por FAD de 92-98%, enquanto a sedimentação alcançou 70-94%.

Um bom resumo da eficácia da FAD com algumas comparações com a sedimentação pode ser encontrado em Gregory e Edzwald(2010). Eles relatam uma eficiência de remoção 90-99% por DAF de microalgas para várias famílias de algas em comparação com 60-90% de sedimentação. No trabalho de Henderson et al. (2008), o uso de FAD levou a remoções de 96 a 99,9% da biomassa, quando o pré-tratamento e FAD são otimizados.

Para a comparação com resultados recentes sobre coleta de *Nannochloropsis*, a Tabela 2.5 apresenta os valores de relatados de eficiências, método, quantidade de reagente e tempo de execução.

Tabela 2.5: Melhores resultados para a coleta de *Nannochloropsis* relatados na literatura.

Autor	η (%)	Métodos	Reagentes (mg.g⁻¹)	Tempo (min)	Espécie / Salinidade(g.L⁻¹)
(Eldridge, Hill e Gladman, 2012)	> 90%	coagulação floculação sedimentação	FeCl ₃ 20	5sedim.	<i>N. salina</i> / 30,5
(Epsztein et al., 2012)	98.5%	coagulação sedimentação filtração	Kaolin 16,7 FeCl ₃ 28,3	25	<i>N. salina</i> / 36,1
(Wu et al., 2012)	> 90%	aumento de pH floculação centrifugação	NaOH 1M até pH 9,3	10	<i>N. oculata</i> / 42,3
(Zheng, Hongli et al., 2012)	> 90%	floculação	Ácido poli- γ-glutâmico 38,6	110	<i>N. oculata</i> LICME 002/ 11,6

Capítulo 3 –Materiais e Métodos

3.1 Inventário utilizado

Para a manutenção dos inóculos de *Nannochloropsis oculata* foram utilizados erlenmeyers, frascos para armazenamento, tubos de ensaio, béqueres, pipetas de Pasteur de vidro, pipetas reguláveis, ponteiras, dentre outros.

Todo material de vidro utilizado na manutenção dos inóculos foi devidamente lavado e esterilizado em autoclave a 121 °C e 2 bar, durante 30 minutos. As soluções estoques utilizadas na preparação do meio de cultivo foram igualmente autoclavadas, com exceção da solução de vitaminas que foi esterilizada por meio de filtros com poros de 0,22µm para evitar degradação térmica (HARRISON & BERGES, 2005).

Foram feitas tampas de erlenmeyers com buchas de algodão hidrófobo e ataduras de crepom, cobertas com folhas de papel alumínio até sua utilização.

A manipulação dos inóculos, soluções, meios de cultivo e vidraria esterilizadas foi feita dentro de uma capela de fluxo laminar vertical dotada de sistema de filtração de ar e lâmpadas com radiação UV. As soluções estoque foram armazenadas em refrigerador (8 °C), com exceção das vitaminas, que

foram congeladas (-18 °C) para utilização conforme a necessidade. (KAWACHI & NOEL, 2005).

3.2 *Nannochloropsis oculata*

As cepas da microalga *Nannochloropsis oculata* utilizadas nesse estudo foram cedidas pelo Laboratório de Ecologia de Fitoplâncton e Microrganismos Marinhos, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

A manutenção do banco de células dos inóculos foi realizada em uma incubadora dotada de controle de temperatura, taxa de aeração e fotoperíodo, existente no laboratório.

Para manutenção de um banco de cepas, independente dos inóculos preparados para experimentos foram adotados dois procedimentos conforme Gris (2011):

- a) Repicagem em tubos de ensaio de 20 mL (volume útil de 10 mL): temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, fotoperíodo de 12h:12h luz/escuro e luminosidade média de 5170 ± 650 lux, dependendo da localização dos tubos na incubadora. Foram mantidos sempre três tubos, cada um representando uma geração dada por repicagens com intervalo entre 10 a 15 dias, isto é, o primeiro tubo gerou o segundo, que gerou o terceiro, e assim sucessivamente. Cada repicagem foi realizada na proporção de 1:10 (1 mL da cultura antecessora para 9 mL de meio de cultura novo). Os tubos foram agitados suavemente de forma manual uma vez ao dia.

- b) Repicagem em erlenmeyers de 1000 mL (volume útil de 400 mL): temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, fotoperíodo de 12 h: 12 h luz/escuro, luminosidade média de 3810 ± 400 lux, dependendo da localização dos recipientes na incubadora. Foram mantidos sempre três erlenmeyers, cada um representando uma geração dada por repicagens com intervalo entre 10 a 15 dias. Ao contrário dos tubos, um primeiro inóculo deu

origem aos três sistemas e cada um foi repicado independentemente para erlenmeyers de igual volume nos procedimentos seguintes. Cada repicagem foi realizada na proporção de 1:10 (40 mL da cultura antecessora para 360 mL de meio de cultura novo). Os erlenmeyers foram agitados suavemente de forma a homogeneizar a suspensão.

3.2.1 Cultivo das microalgas

As culturas foram mantidas em meio marinho artificial (sal marinho RedSea®, salinidade 33 g.L⁻¹) enriquecido com nutrientes do meio f/2 (GUILLARD, 1975 *apud* LOURENÇO, 2006) (Reagentes Vetec Química Fina, Brasil). A composição do meio f/2 é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição do meio f/2. Fonte: (LOURENÇO, 2006).

Solução (volume no meio final)	Reagente utilizado	Concentração solução estoque	Concentração o meio f/2	
Solução salina (1000 mL)	Sal marinho	33,3 g.L ⁻¹	33 ± 1 g.L ⁻¹	
Nitrato (1mL)	NaNO ₃	75 g.L ⁻¹	75 mg.L ⁻¹	
Fosfato (1mL)	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	5 g.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹	
Silicato (1mL)	Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	30 g.L ⁻¹	30 mg.L ⁻¹	
Soluções estoque	CuSO ₄ .5H ₂ O	9,8 mg.L ⁻¹	9,8 µg.L ⁻¹	
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	22,2 mg.L ⁻¹	22,2 µg.L ⁻¹	
	CoCl ₂ .6H ₂ O	10 mg.L ⁻¹	10 µg.L ⁻¹	
	Metais-traço (1mL)	MnCl ₂ .4H ₂ O	180 mg.L ⁻¹	180 µg.L ⁻¹
		Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	6,3 mg.L ⁻¹	6,3 µg.L ⁻¹
		FeCl ₃ .6H ₂ O	3,15 g.L ⁻¹	3,15 mg.L ⁻¹
		Na ₂ EDTA	4,36 g.L ⁻¹	4,36 mg.L ⁻¹
Vitaminas (1mL)	Tiamina (B ₁)	100 mg.L ⁻¹	100 µg.L ⁻¹	
	Cianocobalamina (B ₁₂)	0,5 mg.L ⁻¹	0,5 µg.L ⁻¹	
	Biotina (B ₇)	0,5 mg.L ⁻¹	0,5 µg.L ⁻¹	

Os cultivos foram mantidos em garrafas transparentes de Politereftalato de etileno (PET) com volume de 5 L com injeção de ar ($1,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). A incidência de luz foi fixada em aproximadamente $135 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$, com o uso de fotoperíodo com 12 h de luz e 12 h de ausência de luz. As culturas inoculadas eram rediluídas a cada 4 dias na proporção 1:3 com meio de cultivo novo.

3.3 Testes de jarros e sistema de FAD

Os testes de jarros foram realizados em um equipamento laboratorial marca Milan Modelo JTC/3P, Brasil com três jarros (células) com agitação mecânica para a flotação a cada batelada, cada um com um volume de aproximadamente 650 mL. Para a coagulação as culturas foram mantidas sob agitação por 3 minutos a 120 rpm (agitação vigorosa) após a adição do coagulante. Enquanto para a floculação foram utilizados 3 minutos a 120 rpm, para uma boa dispersão do reagente, seguida de 5, 10 e 15 min de agitação a 15 rpm, agitação lenta indicada para a formação de flocos. Os tempos de floculação foram definidos dessa forma, pois se verificou que após 5 minutos o processo de floculação já havia se completado. Ainda a ordem dos experimentos foi escolhida de forma não haver correlação com o aumento do tempo de floculação, realizando os experimentos em duplicata de modo crescente e decrescente com relação ao tempo de floculação. Foram obtidos resultados com um erro muito pequeno e sem correlação com os tempos de agitação diferentes para as floculações. Além disso, foram realizadas repetições em triplicata que não mostraram correlação com o tempo de floculação. A Figura 3.1 mostra o equipamento utilizado para a realização dos testes de jarros com três amostras de 500 mL de meio de cultivo.

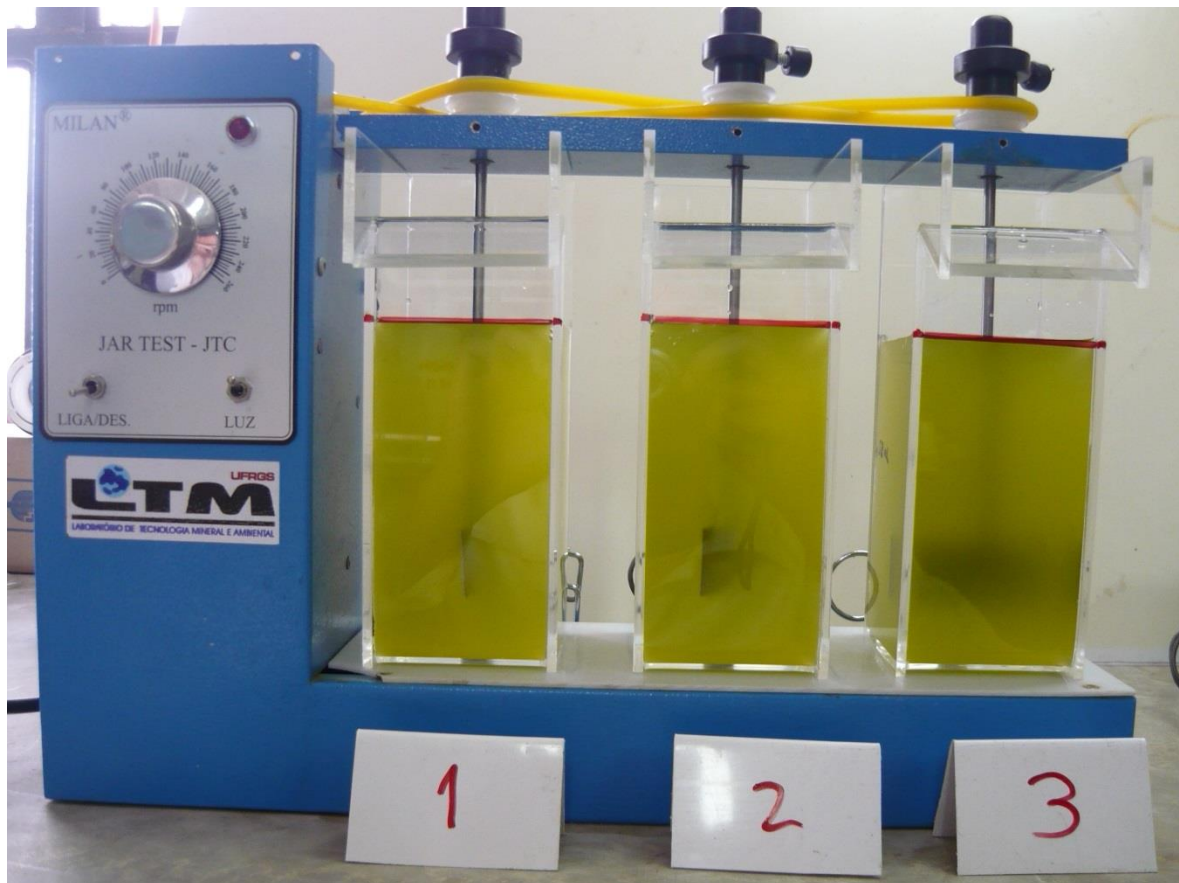


Figura 3.1: Meios de cultivo antes da realização da coagulação/flotação.

A Tabela 3.2 mostra o volume de cada célula de flotação e o volume inicial de cultivo, dados utilizados para o cálculo da eficiência de separação.

Tabela 3.2: Volumes dos jarros utilizados como base nos cálculos.

Jarro	Volume (mL)
A (V_1)	649,1
B (V_1)	650,9
C (V_1)	669,5

A determinação do volume efetivo das células de teste foi realizada em triplicata com uso de balança decimal. A massa medida foi convertida em volume utilizando a massa específica da água destilada aproximadamente como 1 g.mL^{-1} .

A diferença de volume entre os jarros é devida à característica artesanal da montagem desses, ocasionando pequenas diferenças de volumes.

Uma representação esquemática da FAD de bancada utilizada é apresentada na Figura 3.2.

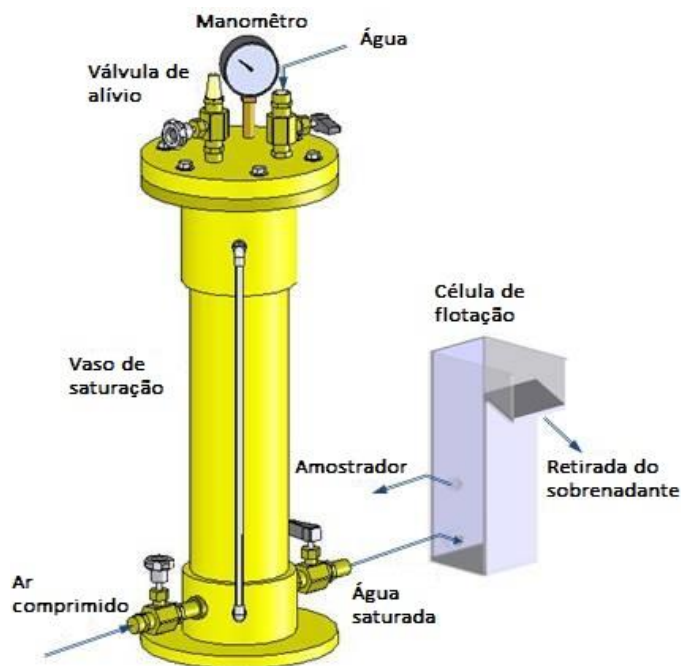


Figura 3.2: Desenho esquemáticos do sistema de FAD.

A solução utilizada como meio de cultivo foi transferida para o vaso de saturação (0,5 m de altura e 0,1 m de diâmetro; volume efetivo de 3 L). Ar pressurizado foi injetado no vaso para obter-se uma pressão manométrica (P_{sat}) determinada para cada experimento e foi aguardado 30 min para que ocorresse a saturação da água com ar (método batelada). Em seguida, a solução saturada com ar é liberada na célula de flotação gerando uma corrente líquida com microbolhas pela redução da pressão. A corrente de solução saturada de ar é chamada reciclo.

Após a injeção, a flotação levou entre 2,5 e 3 minutos para se completar e, em seguida, uma amostra era coletada pelo orifício no centro da célula para medir a densidade ótica do cultivo clarificado. Não foi possível medir o grau de

concentração exata obtido pelos experimentos, contudo a Figura 3.3 apresenta um dos experimentos onde é possível ter uma ideia qualitativa.

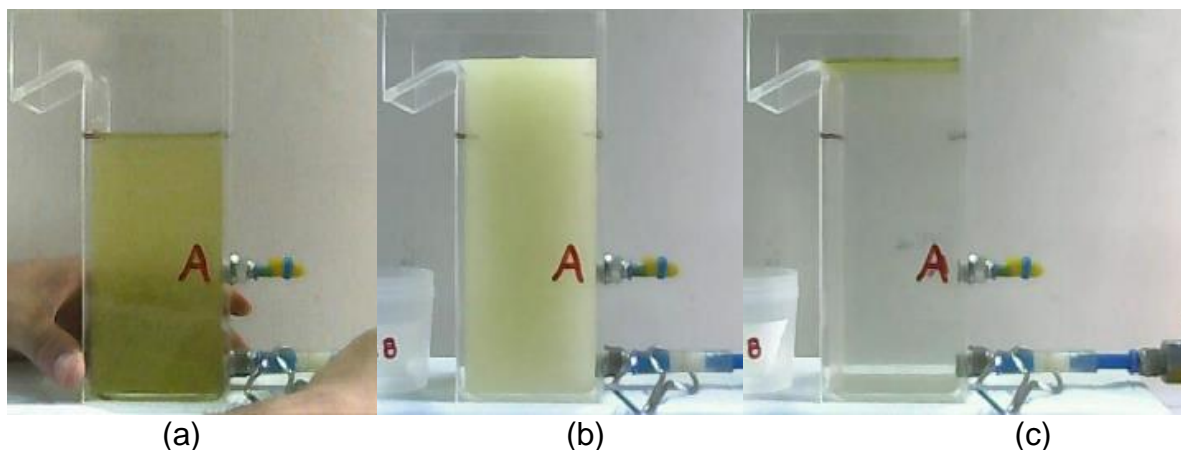


Figura 3.3: Etapas do experimento de flotação realizado: (a) 500 mL de meio de cultivo após a coagulação/floculação; (b) instante após a injeção do reciclo de 30%; (c) 2,5 minutos após a injeção do reciclo.

3.4 Reagentes

Neste trabalho foi observado o resultado da flotação de microalgas com e sem adição de reagentes, contudo os resultados preliminares mostraram a necessidade de adição dos mesmos. A seguir são listados os tipos de reagentes utilizados.

3.4.1 Coagulantes

Cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Sais hidratados, Vetec Química Fina, Brasil) foram escolhidos como reagentes inorgânicos por sua eficácia reconhecida no tratamento de águas e efluentes (DELPHOS & WESNER, 1990). Há dados na literatura que sugerem uma faixa ótima de pH entre 5 e 8 para ambos reagentes, quando usados como coagulante (MATOS *et al.*, 2007).

3.4.2 Floculantes

Neste trabalho foram avaliados dois floculantes orgânicos naturais provenientes de taninos: Veta Organic[®] produzido pela empresa Brazilian Wattle Extract (BWE) e Tanfloc[®] SL e SG produzidos pela Tanac S.A. (Brasil). Foram preparadas soluções de 50 g.L⁻¹ desses reagentes para adição posterior no pH entre 7 e 8. Seus fabricantes indicam que a faixa de atuação dos mesmos é no pH de 4,5 até 8.

Amido de milho modificado e polímeros sintéticos também foram avaliados como floculantes. O amido é um polissacarídeo complexo natural consistindo de dois compostos principais: amilopectina e amilose. Por muitos anos tem sido usado como floculante na indústria de processamento de minérios (WEISSENBORN, 1996).

Amidos são indicados como auxiliares na coagulação e floculação (Marinelli *et al.*, 200). A gelatinização do amido é realizada quimicamente pela adição de NaOH sob aquecimento. O amido de milho em pó (11,3 g, marca Itália[®], Brasil) foi adicionado a 100 mL de água destilada e agitado por 10 min. Em seguida, 2,5 g do NaOH (Vetec Química Fina, Brasil) foi adicionado à temperatura ambiente e, então, foi aquecido até 84 °C com banho térmico. Posteriormente, foi feita a adição de mais 200 mL de água e agitação de 2 minutos. (DOS SANTOS, 2010).

Foram também utilizados polímeros sintéticos catiônicos, compostos de copolímeros de poliácridamida, da SNF Floerger (França). São apresentadas na Figura 3.4 as características dos polímeros fornecidos em relação à cationicidade e massa molecular conforme dados descritos pelo fabricante.

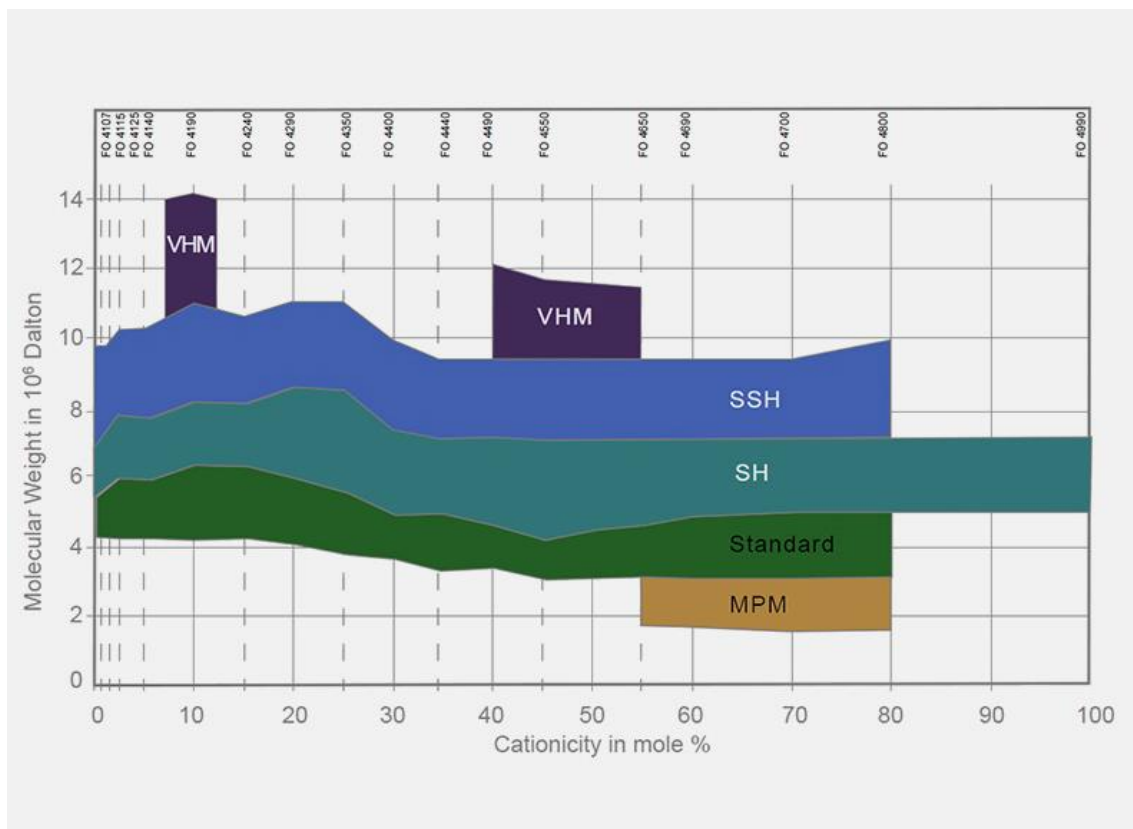


Figura 3.4: Cationicidade e massa molecular, catálogo fabricante SNF Floerger.

Foram avaliados diferentes ionicidades e massas moleculares. Os seguintes polímeros catiônicos possuem uma massa molecular intermediária entre os disponíveis no catálogo da empresa: FO 4490 SH (baixa ionicidade) FO 4990 SH (alta ionicidade) e FO SH 4800 (média ionicidade).

O pH das culturas foi observado em torno de 7, porém algumas vezes ficou entre 8,5 e 9. Nestes casos, anteriormente a adição de outros reagentes o pH foi corrigido com adição de HCl ou NaOH (10M, Vetec Química Fina, Brasil), sendo medido com um pHmetro Digimed DM-22 (Brasil). Após a adição de reagentes ocorria a mudança de pH que quando saía da faixa de 7 a 8 era então corrigido com a adição dos reagentes.

3.5 Volume de reciclo (água saturada)

Para a maior parte dos testes o volume total desta corrente foi fixado em 30% do volume do cultivo, por exemplo, para cada 500 mL de cultura de microalgas, 150 mL de solução saturada com ar eram injetados. Foram ainda

realizados testes para determinar a influência do volume de reciclo, e nestes o volume foi variado de 5 a 30% do volume de meio de cultivo inicial.

3.6 Pressão de saturação

A maior parte dos testes foi realizada com uma pressão de saturação padrão de 392,27 kPa manométrica. A saturação do vaso foi realizada em modo de batelada levando 30 minutos para ser considerada completa. As exceções foram os experimentos realizados para determinar a influência da pressão de saturação, nestes a pressão manométrica de saturação foi variada de 98,07 a 392,27 kPa.

3.7 Métodos Analíticos

A concentração inicial das microalgas (C_{MA} , mg.L^{-1}) foi fixada em aproximadamente 200 mg.L^{-1} . Uma curva de calibração relacionando a medida de peso seco, que consiste na filtração utilizando meios filtrantes em filtros de $0,7 \mu\text{m}$ de porosidade (Macherey-Nagel GF-3, Alemanha) previamente pesados e colocados em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h com as células, contra a densidade ótica a 720 nm (OD_{720} , Espectrofotômetro UV-visível UV-1600 Pró-análise, Brasil) foi determinada experimentalmente. Esta correlação foi utilizada para fixar um valor de concentração inicial para as microalgas, diluindo com meio fresco os cultivos. Além disso, para cada batelada foram realizadas medidas de peso seco em duplicata. A intenção destas medidas era a obtenção de dados mais precisos de razão de massa de reagentes por massa de microalgas. Contudo, após a realização de algumas medições de peso seco foi notado que o erro intrínseco na realização desta medida ficava muito representativo para cada duplicata. Portanto, foi decidido utilizar a curva de calibração como referência.

Para o cálculo da eficiência de separação o valor de referência de 200 mg.L^{-1} foram corrigidos pela OD_{720} . Com isso, pode-se observar nos gráficos dos resultados, no eixo das abscissas, um não alinhamento dos pontos quando

comparados com outro conjunto de dados de mesma concentração de reagente, pois a massa de algas de cada ponto foi corrigida.

A densidade ótica (OD_{720}) das amostras foi medida para determinar a eficiência da coleta, conforme ZHENG *et al.* (2012):

$$Eficiência(\%) = \frac{A_0V_0 - A_1V_1}{A_0V_0} \quad (3.1)$$

onde A_0 é a OD_{720} das alíquotas das culturas antes da coleta e A_1 a OD_{720} do clarificado do centro das células de flotação. V_0 é o volume do cultivo colocado nas células e V_1 é o volume total após a flotação.

O meio de cultura foi utilizado como referência para as medidas de densidade ótica e como solução de alimentação para o vaso de saturação. A influência dos coagulantes e floculantes adicionados foi medida e não apresentou mudanças no valor de OD_{720} . Com isso, pode se atribuir as variações na densidade ótica a mudanças na concentração de microalgas.

3.8 Potencial zeta

A determinação do potencial zeta das microalgas foi realizada em um equipamento ZetaSizer da Malvern Instruments®(Nano-ZS 3600) acoplado com titulador automático (MPT-2). Soluções aquosas de HCl e NaOH foram adicionadas ao titulador automático e utilizadas para ajustar o pH. Os dados medidos de mobilidade eletroforética foram convertidos em potencial zeta, expresso em mV, como função do pH do meio.

3.9 Planejamento Experimental

3.9.1 Escolha da concentração dos reagentes

Inicialmente foram feitos testes preliminares para descobrir qual a faixa ideal para os reagentes, ou seja, os menores valores que apresentassem uma máxima recuperação das algas. Para isso, partiu-se de valores de referência obtidos na literatura, tanto na área de separação de microalgas marinhas,

quanto na área de tratamento de água. Com o intuito de avaliar qual dos coagulantes inorgânicos, cloreto férrico e sulfato de alumínio, seria o mais adequado para as microalgas foram realizados testes com o valor de referência de 50 mg.L^{-1} , sugerido na literatura para água doce. Foi escolhido um valor teto de 75 mg.L^{-1} para o meio marinho, já que trabalhos anteriores mostravam a necessidade de uma maior quantidade de reagente para a água do mar por causa do aumento da tensão superficial em relação a água doce. Foram utilizados os valores de 75, 50 e 25 mg.L^{-1} , os experimentos foram realizados em duplicata. Sempre seguidos de flotação realizada com 500 mL de meio cultivo com uma concentração de microalgas de aproximadamente 200 mg.L^{-1} que foi medida pela densidade ótica, para então se calcular a eficiência de remoção, os experimentos foram realizados em duplicata. Inicialmente, foram utilizados para a flotação uma pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa e um volume de reciclo de 30%.

Além disso, foram testados dessa forma os polímeros sintéticos sem coagulação prévia que não conseguiram provocar a formação de flocos para a flotação. Em seguida, foi realizada a varredura dos efeitos dos polímeros como floculantes após coagulação prévia com uma concentração intermediária de cloreto férrico de forma a se perceber o efeito dos polímeros numa possível diminuição da concentração de coagulante inorgânico.

Os polímeros naturais Veta Organic[®], Tanfloc SG[®] e Tanfloc SL[®] também foram avaliados. Conforme descrito anteriormente, os polímeros naturais agem como floculantes e as concentrações necessárias para uma eficiência de remoção maior que 90% foram estudadas, sem a adição de cloreto férrico. Por ser um estudo sem precedentes, na literatura a varredura de concentrações realizada foi mais ampla e os valores utilizados foram de 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg.L^{-1} . Os experimentos realizados com os polímeros naturais orgânicos Tanfloc SG, Tanfloc SL[®] e Veta Organic[®] como floculantes sem a adição de outro coagulante inorgânico foram todos executados em duplicata. Os parâmetros dos experimentos de flotação foram: 500 mL de meio de cultivo, volume de reciclo de 30% e pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa.

3.9.2 Planejamento Fatorial completo da coagulação com $FeCl_3$ e floculação com polímero sintético

Após a escolha do polímero sintético mais adequado para a floculação, foram realizados experimentos para avaliar a sua interação com o coagulante cloreto férrico. O eleito foi o polímero FO 4800 SH, com este foi realizado um planejamento fatorial completo 2^5 , adicionando mais um nível para o polímero para explicitar o ponto de inflexão, e com todos os experimentos realizados em duplicata. As concentrações de cloreto férrico, utilizadas na coagulação prévia à floculação, e do polímero foram os apresentados na Tabela 3.3. Os parâmetros da flotação foram: 500 mL de meio de cultivo, volume de reciclo de 30% e pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa.

Tabela 3.3: Concentrações utilizadas do coagulante inorgânico ($FeCl_3$) e floculante (FO SH 4800).

Concentração $FeCl_3$ ($mg.L^{-1}$)	Concentração FO 4800 SH ($mg.L^{-1}$)
0	0
7,5	0,25
15	0,5
22,5	0,75
30	1
	1,25

3.9.3 Fatorial completo coagulação com $FeCl_3$ e floculação com Amido

O amido de milho modificado foi avaliado como floculante após coagulação com cloreto férrico. Para avaliar a interação dos mesmos foi repetido o planejamento de um fatorial completo 2^5 realizado em duplicata, com os valores descritos na Tabela 3.4. A flotação foi realizada com 500 mL de meio cultivo com uma concentração de microalgas de aproximadamente $200 mg.L^{-1}$. Foi utilizada para a flotação uma pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa e um volume de reciclo de 30 %.

Tabela 3.4: Concentrações utilizadas do coagulante inorgânico (FeCl_3) e floculante (Amido de milho modificado).

Concentração FeCl_3 (mg.L^{-1})	Concentração Amido (mg.L^{-1})
0	0
7,5	2,5
15	5
22,5	7,5
30	10

3.9.4 Fatorial completo floculação com Veta Organic® e Amido de milho modificado

Para a comparação dos diferentes tipos de reagentes e sua interação com o floculante amido de milho modificado foi repetido o planejamento de um fatorial completo 2^5 realizado em duplicata, com o uso de polímero natural como floculante. A Tabela 3.5 explicita os valores utilizados para realizar esta avaliação. Os parâmetros dos experimentos de flotação foram: 500 mL de meio de cultivo, volume de reciclo de 30% e pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa.

Tabela 3.5: Concentrações utilizadas do floculante orgânico (Veta Organic) seguido de floculante (Amido de milho modificado).

Concentração Veta Organic® (mg.L^{-1})	Concentração Amido (mg.L^{-1})
0	0
50	2,5
100	5
150	7,5
200	10

3.9.5 Avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação

Para a avaliação do efeito da salinidade nos polímeros orgânicos naturais, foi escolhido um ponto de concentração de Tanfloc SL® de boa remoção de microalgas, 200 mg.g^{-1} . Além disso, a pressão de saturação utilizada foi a de 392,27 kPa manométrica e o volume de reciclo de 30%.

Foram avaliadas as flotações de diferentes cultivos que foram feitos com cepas da *Nannochloropsis oculata* mantidas em diferentes salinidades. Esta espécie apresenta a característica de se adaptar tanto para ambientes marinhos quanto para água doce. Os cultivos foram realizados em salinidades de 0, 1, 2, 3 e 3,3%. O vaso de saturação também foi preenchido com solução de salinidade equivalente a cada amostra utilizada.

3.9.6 Composto central rotacional 2^3

As variáveis que influenciam na flotação foram avaliadas com um delineamento composto central rotacional com repetição do ponto central em triplicata. As variáveis avaliadas com suas interações foram: a pressão de saturação, o volume de reciclo e a concentração do Tanfloc SL[®]. A Tabela 3.6 mostra os valores utilizados para o delineamento.

Ainda, o volume de reciclo é especialmente importante para o dimensionamento do experimento, pois existe uma razão ar/sólidos mínima necessária para que haja a flotação. Sendo a razão ar/sólidos, a_s , dada pela equação:

$$a_s = \frac{(\text{massa de ar dissolvido por litro no saturador}) \times (\text{volume de reciclo})}{(\text{massa de sólidos por litro de meio de cultivo}) \times (\text{volume de meio})} \quad (3.2)$$

Tabela 3.6: Volumes utilizados como base no cálculo da eficiência.

Tratamentos	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X1	X2	X3	P _{SAT} (Kgf/cm ²)	Reciclo (%)	Tanfloc (mg/L)
1	-1	-1	-1	1,6	10,1	20,2
2	1	-1	-1	3,4	10,1	20,2
3	-1	1	-1	1,6	24,9	20,2
4	-1	-1	1	1,6	10,1	79,8
5	1	1	-1	3,4	24,9	20,2
6	1	-1	1	3,4	10,1	79,8
7	-1	1	1	1,6	24,9	79,8
8	1	1	1	3,4	24,9	79,8
9	1,68	0	0	4,0	17,5	50,0
10	-1,68	0	0	1,0	17,5	50,0
11	0	1,68	0	2,5	30,0	50,0
12	0	-1,68	0	2,5	5,0	50,0
13	0	0	1,68	2,5	17,5	100,0
14	0	0	-1,68	2,5	17,5	0,0
15	0	0	0	2,5	17,5	50,0
16	0	0	0	2,5	17,5	50,0
17	0	0	0	2,5	17,5	50,0

3.10 Análises Realizadas

A partir do conjunto de experimentos realizados, objetivou-se a obtenção dos seguintes dados: a eficiência de remoção de algas e a medição dos valores exatos de concentração utilizados em cada experimento, ao invés de considerar um valor teórico de 200 mg.L⁻¹.

3.10.1 Absorbância por Espectrofotometria

Para determinar a eficiência de remoção das microalgas foi adotado o método de espectrofotometria, com medições no comprimento de onda de 720 nm. A cada experimento de flotação, foram coletadas do centro do jarro de teste uma alíquota para realização das medidas em cubetas de vidro em espectrofotômetro (UV-1600 Pró-Análise), utilizando-se meio de cultivo como referência nula (branco). Posteriormente, essas medidas foram relacionadas ao

método de determinação de peso seco por meio de uma curva de calibração. As alíquotas retiradas do seio da solução após a flotação eram de aproximadamente 50 mL de forma que estas eram agitadas e medidas três vezes para se obter uma média. Esse método se mostrou mais preciso que o de medição de turbidez, por isso foi o utilizado (Lourenço, 2006; Spolaore *et al.*, 2006; Chiu, S.-Y. *et al.*, 2009; Converti *et al.*, 2009).

3.10.2 Determinação de Peso Seco

Depois de finalizados os cultivos, foram realizadas determinações de peso seco em duplicata com amostras dos fotobiorreatores da respectiva batelada em estudo (ponto central e/ou pontos de maior absorbância), para posterior correlação com as medidas realizadas por espectrofotometria e determinação. Com auxílio de uma bomba de vácuo, alíquotas de volume entre 250 e 500 mL de cultivo de cada um dos fotobiorreatores foram filtradas em filtros de 0,7 µm de porosidade (GF-3 MN) previamente pesados. Após o escoamento do líquido, os filtros foram lavados com água ultrapura para remoção de sal remanescente no filtrado. A transparência da água confirmou a eficiência de retenção das células no filtro. Em seguida, os filtros foram alocados em vidros de relógio para secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Depois de transcorrido o período de secagem, os filtros foram alocados em um dessecador para evitar a absorção de umidade durante o resfriamento por cerca de uma hora. Imediatamente após a retirada dos filtros do dessecador os mesmos foram pesados em balança analítica para determinação da biomassa ali contida. (LOURENÇO, 2006; Yuan-Kun & Hui, 2004; SHENG-YI *et al.*, 2009; SPOLAORE *et al.*, 2006).

Uma vez determinada a biomassa contida no filtro, e conhecendo o volume de filtrado, foi possível determinar a concentração da amostra que havia sido produzida para o experimento de flotação.

3.11 Análise Estatística dos Resultados

Para a análise do delineamento composto central rotacional 2^3 foi utilizado o software *Statistica 12* (*StatSoft Incorporation*). Através da metodologia de superfície de resposta foi avaliada a influência das três variáveis de estudo (independentes) sobre a resposta estudada (variáveis dependentes). Foram calculados os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos fatores, além do erro puro, significância estatística (valor p) e coeficientes t e F . 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.

Capítulo 4 – Resultados

A flotação por ar dissolvido (FAD) da *Nannochloropsis oculata* depende de diversas variáveis, algumas delas foram escolhidas para serem testadas neste trabalho: os reagentes adicionados, o volume de reciclo e a pressão de saturação. Existe uma grande variedade de reagentes disponíveis para a realização da coagulação, floculação e flotação. Este trabalho buscou fazer uma seleção prévia baseado na literatura de tratamento de água e efluentes, disponibilidade regional e matérias-primas de fontes renováveis, de acordo com os parâmetros da Tabela 4.1.

Com o conhecimento do potencial zeta negativo das microalgas, foi avaliada uma série de coagulantes e floculantes. Primeiramente, foi avaliada a FAD sem adição de reagentes. Em seguida, foram testadas as eficiências de reagentes orgânicos e inorgânicos. Ainda, foram mensurados os efeitos conjuntos de diferentes pares de reagentes. Em seguida, foram realizados os experimentos de coagulação ou floculação sempre seguidos da flotação por ar dissolvido. Os seguintes experimentos foram realizados: fatorial completo da coagulação com FeCl_3 e floculação com polímero sintético, fatorial completo coagulação com FeCl_3 e floculação com amido, fatorial completo floculação com Veta Organic® e amido, avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação e delineamento composto central rotacional 2³.

Estes experimentos foram utilizados para o entendimento da interação entre a coagulação, floculação e a flotação por ar dissolvido. Os experimentos foram realizados sem uma preparação inicial que retirasse a matéria orgânica excretada pelas microalgas de forma que os resultados acabam por serem robustos sem depender de uma centrifugação prévia.

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos e seus objetivos

Experimento	Variáveis	Objetivo
Potencial Zeta	pH, potencial	Entender o comportamento das cargas superficiais em função do pH no meio marinho.
Coagulantes inorgânicos: FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃	Concentração de reagentes e eficiência de remoção	Verificar a influência do meio marinho nos coagulantes inorgânicos.
Polímeros orgânicos naturais: Veta Organic[®], Tanfloc SL[®] e Tanfloc SG[®]	Concentração de reagentes e eficiência de remoção	Analisar a aplicabilidade dos polímeros naturais catiônicos a base de tanino como floculante no meio marinho.
Fatorial 2⁵ com FeCl₃ e FO 4800 SH	Concentração de reagentes e eficiência de remoção	Verificar a aplicabilidade do polímero sintético como floculante em meio marinho.
Fatorial 2⁵ com FeCl₃ e Amido de milho modificado	Concentração de reagentes e eficiência de remoção	Verificar a aplicabilidade do polímero natural amido de milho modificado como floculante em meio marinho.
Fatorial 2⁵ com Veta organic[®] e Amido de milho modificado	Concentração de reagentes e eficiência de remoção	Analisar a aplicabilidade dos polímeros naturais catiônicos como floculantes com o auxílio do amido de milho modificado na floculação no meio marinho.
Avaliação de 5 níveis de salinidade do meio na coagulação/floculação com Tanfloc[®]	Salinidade e eficiência de remoção	Entender a influência do aumento da força iônica nos polímeros naturais catiônicos.
Delineamento composto central rotacional²³	Concentração de Tanfloc SL [®] , volume de reciclo e pressão de saturação	Analisar as variáveis da flotação e suas interações.

4.1 Curva de correlação entre peso seco e absorvância

Para determinação dos valores de concentração de biomassa nas soluções, foi construída uma curva de peso seco medido em função da absorvância. Na Figura 4.1 são apresentados os pontos medidos e a regressão linear que para representar adequadamente o fenômeno físico foi forçada a passar pela origem.

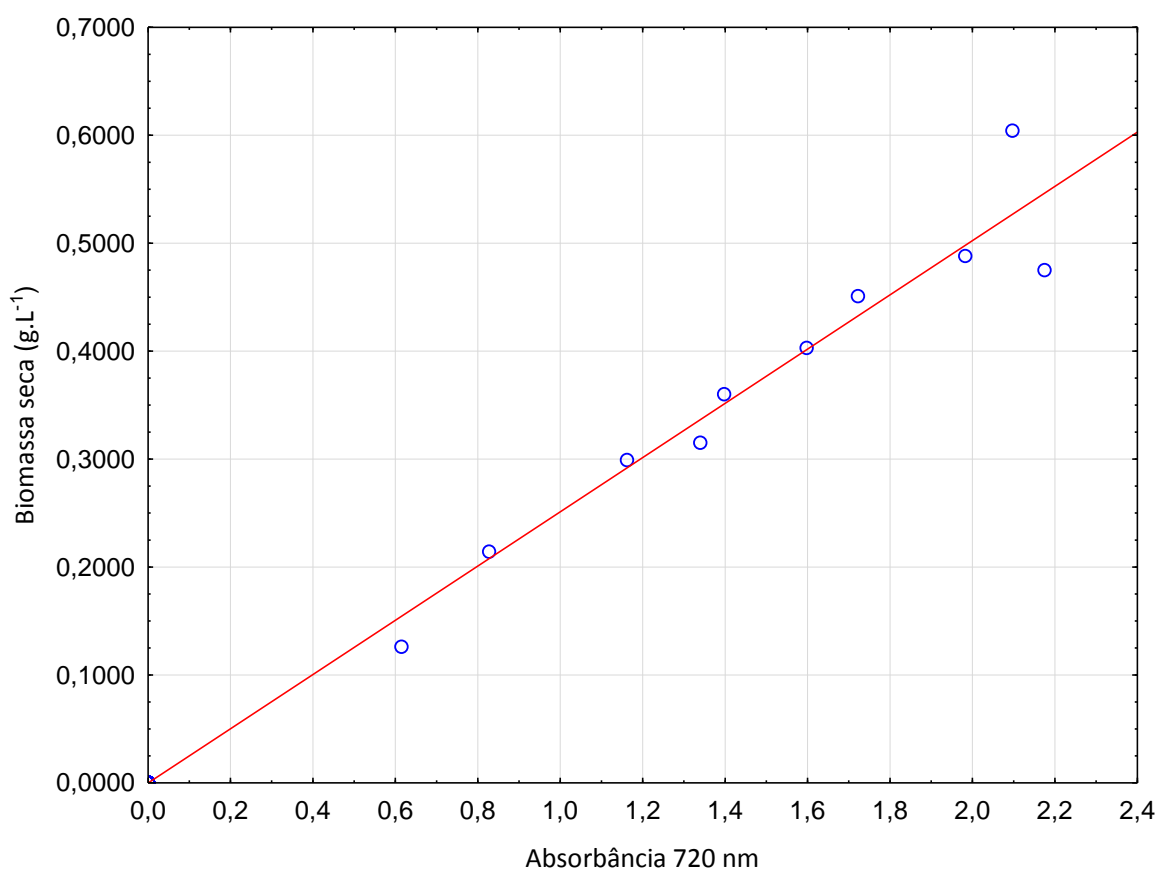


Figura 4.1: Curva de correlação entre absorvância (720 nm) e massa seca de algas obtidos pelo método de peso seco.

A regressão linear resultou na seguinte equação:

$$C_{MA} = 0,251xOD_{720}(R^2 = 0,928) \quad (4.1)$$

Onde:

C_{MA} – Concentração mássica das algas (g.L⁻¹);

OD₇₂₀ – Absorbância no comprimento de onda de 720 nm;

A partir destes dados foram obtidas as concentrações iniciais e finais das soluções de forma a se estimar os valores de absorbância para concentração. Com isso, foi possível calcular as concentrações de reagentes ponderadas pela concentração de microalgas. Este método de apresentação da concentração de reagentes serviu para evitar o erro experimental decorrente da diferença de concentração inicial dos cultivos realizados. Os mais de 300 experimentos de flotação realizados durante todos os testes utilizaram diferentes bateladas de cultivo, com diferentes concentrações de algas. Portanto, o eixo das abcissas dos reagentes está ponderado pela concentração de reagente pela concentração de microalgas de cada batelada calculada a partir desta curva, ao invés de considerar a aproximação de 200 mg.L⁻¹ como uma concentração padrão. Por este fato os pontos dos gráficos não coincidem no mesmo valor de concentração de reagente, já que estes são dados em massa de reagente por massa de microalgas.

4.2 Potencial zeta

Durante a varredura de quase toda a faixa de pH testada a microalga apresentou um potencial zeta aproximadamente constante variando entre -10 e -13 mV. Somente em um pH acima de 10,5 que pôde ser obtido somente com uma injeção de NaOH no limite da capacidade do instrumento, foi observada uma redução do módulo do potencial zeta chegando abruptamente ao valor de 3,28 (*Tabela 2*), cruzando o ponto isoelétrico.

Esta variação abrupta pode ser explicada pela precipitação do hidróxido de magnésio presente em grande concentração no meio de cultivo (1,29 g.L⁻¹), causando uma neutralização das cargas negativas das microalgas.

Como a *Nannochloropsis oculata* apresentou carga superficial negativa, os reagentes catiônicos são mais recomendados para promover a redução do potencial zeta e sua subsequente coagulação ou floculação.

A separação das microalgas também seria possível com o emprego da condição de pH extremo (> 10,5) e consequente precipitação do hidróxido de magnésio que serve como coagulante catiônico neutralizando as cargas negativas das microalgas. Este é o chamado método de autocoagulação das microalgas. Contudo, este método de separação apresenta a desvantagem de provocar uma grande precipitação do referido sal que fica impregnado nas células em concentrações mássicas maiores que o produto (Wu *et al.*, 2012).

Tabela 2. Determinação do potencial zeta (PZ) da *Nannochloropsis oculata*.

pH	PZ (mV)
1,74	-9,67 ± 0,90
2,66	-11,75 ± 0,07
3,29	-12,50 ± 3,11
4,20	-12,30 ± 3,25
4,63	-13,40 ± 0,57
5,24	-11,20 ± 1,41
5,70	-12,82 ± 0,88
6,25	-12,45 ± 1,20
6,72	-11,91 ± 2,96
7,14	-12,29 ± 0,69
7,64	-12,10 ± 1,56
8,16	-9,00 ± 1,56
8,58	-8,72 ± 0,40
9,06	-9,99 ± 0,73
9,44	-10,66 ± 2,60
9,95	-10,97 ± 2,03
10,50	-11,05 ± 0,07
10,85	3,28 ± 1,10

O potencial zeta negativo das algas é usual, contudo estes resultados demonstram a influência da composição do meio no potencial zeta, pois a inflexão do potencial ocorre pela precipitação dos íons de magnésio presentes em maior concentração que as algas na suspensão utilizada para os testes. Estudos anteriores (Kwak *et al.*, 2006) já demonstraram a importância dos

reagentes no valor do potencial zeta sugerindo que o controle do ponto ótimo de dosagem pode ser buscado através do estudo mais específico de valores de potencial zeta em função da concentração de reagentes.

4.3 Coagulação com reagentes inorgânicos

Para a escolha do melhor coagulante inorgânico foram avaliados o cloreto férrico (FeCl_3) e o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). A escolha destes foi devida ao grande uso em processos de tratamento de água que visam a remoção da matéria orgânica de rios e lagoas, sendo esta constituída em grande parte por microalgas. Os resultados obtidos mostram que o cloreto férrico atinge melhores valores de eficiência de remoção das microalgas do meio do que o sulfato de alumínio. Estes testes foram realizados sem a correção de pH, pois seus valores originais estavam dentro da faixa de 7 e 7,5 considerada adequada para ambos reagentes. O FeCl_3 obteve eficiências de coleta maiores que 90% com 100 mg de FeCl_3/g de microalgas, além de apresentar resultados significativamente melhores que o sulfato de alumínio para todas as concentrações adicionadas (Figura 4.2).

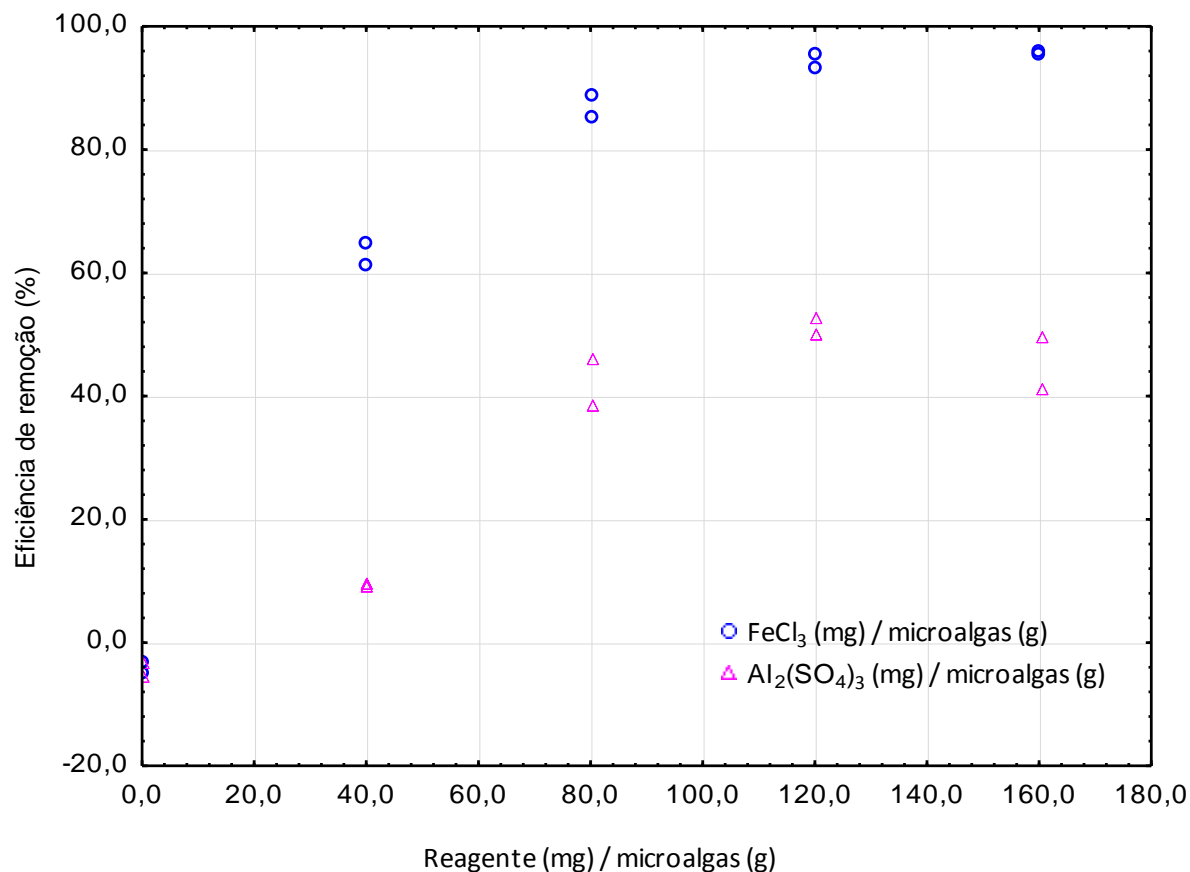


Figura 4.2: Eficiência da coleta com coagulantes inorgânicos.

A partir destes resultados, o cloreto férrico foi definido como o coagulante inorgânico mais adequado e foi utilizado em outros experimentos.

4.4 Floculação com polímeros naturais orgânicos

Os polímeros naturais orgânicos Veta Organic[®] e Tanfloc SL[®] apresentaram resultados similares e melhores que o Tanfloc SG[®] também utilizado. Contudo, para atingir a mesma eficiência obtida com o FeCl₃ foi necessário o uso de 10

vezes mais reagente orgânico que inorgânico como mostrado na Figura 4.3.

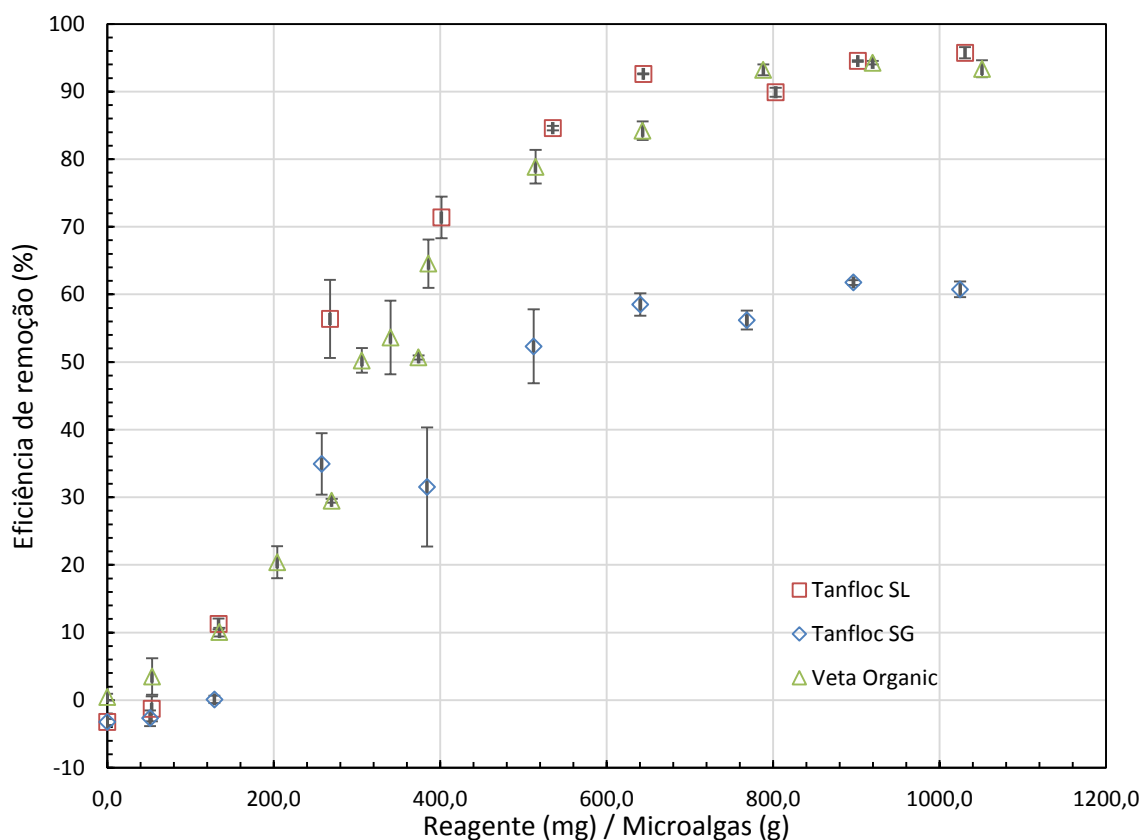


Figura 4.3: Eficiência da coleta com flocculantes orgânicos.

A Figura 4.3 demonstra que é possível realizar a flotação de microalgas produzidas em meio marinho apenas com a adição de polímeros naturais provenientes da extração de recursos renováveis. Esse resultado é importante, pois estes reagentes só haviam sido testados para flocculação de matéria orgânica em água doce anteriormente.

Contudo, este resultado encontrado não se mostra viável para a aplicação prática, já que para atingir eficiência de remoção maior que 90% é necessária a adição de aproximadamente 600 mg de Tanfloc SL[®] por grama de microalga. Este resultado pode advir do fato que estes polímeros formarem flocos e esta é especialmente prejudicada quando o produto que se quer remover está presente em baixa concentração como as microalgas, e pela ionicidade do meio marinho que provoca um encolhimento das cadeias poliméricas. Além disso, o custo de produção das microalgas ficaria relacionado ao custo de

produção desse reagente e a aplicação dessas microalgas coletadas precisaria não ter restrição a essa quantidade de tanino que estaria presente.

Os melhores resultados encontrados na literatura com a utilização de polímeros naturais foram encontrados utilizando ácido poli- γ -glutâmico na concentração de 38,6 mg por grama de biomassa da microalga marinha *Chlorella vulgaris* em uma salinidade de 11,56 g.L⁻¹(Zheng, H. *et al.*, 2012).

O FeCl₃ tem um custo menor que os reagentes orgânicos estudados. Pelos resultados obtidos, conclui-se que, quando não houver restrições para a presença de sais metálicos na biomassa coletada, o uso de FeCl₃ é recomendado.

4.5 Coagulação com cloreto férrico seguida de floculação com polímeros sintéticos

Adicionando somente polímeros sintéticos ou amido de milho modificado, o processo de flotação foi inócuo. Portanto, para os testes com os floculantes poliméricos sintéticos, foram realizadas coagulação prévias utilizando o FeCl₃.

A seleção do polímero sintético mais adequado para a floculação foi feita mantendo uma coagulação prévia com uso de cloreto férrico em uma concentração de 15 mg.L⁻¹ que equivalem a 75 mg de cloreto férrico para cada grama de microalga. A concentração de cloreto férrico utilizada na coagulação prévia não foi a concentração de maior eficiência do cloreto para que o coagulante não ocultasse o efeito dos floculantes.

Os resultados obtidos são apresentados na

Figura 4.4, onde fica evidenciado que o FO 4800 SH apresentou eficiências de remoção superiores a 90% com a menor adição de reagente.

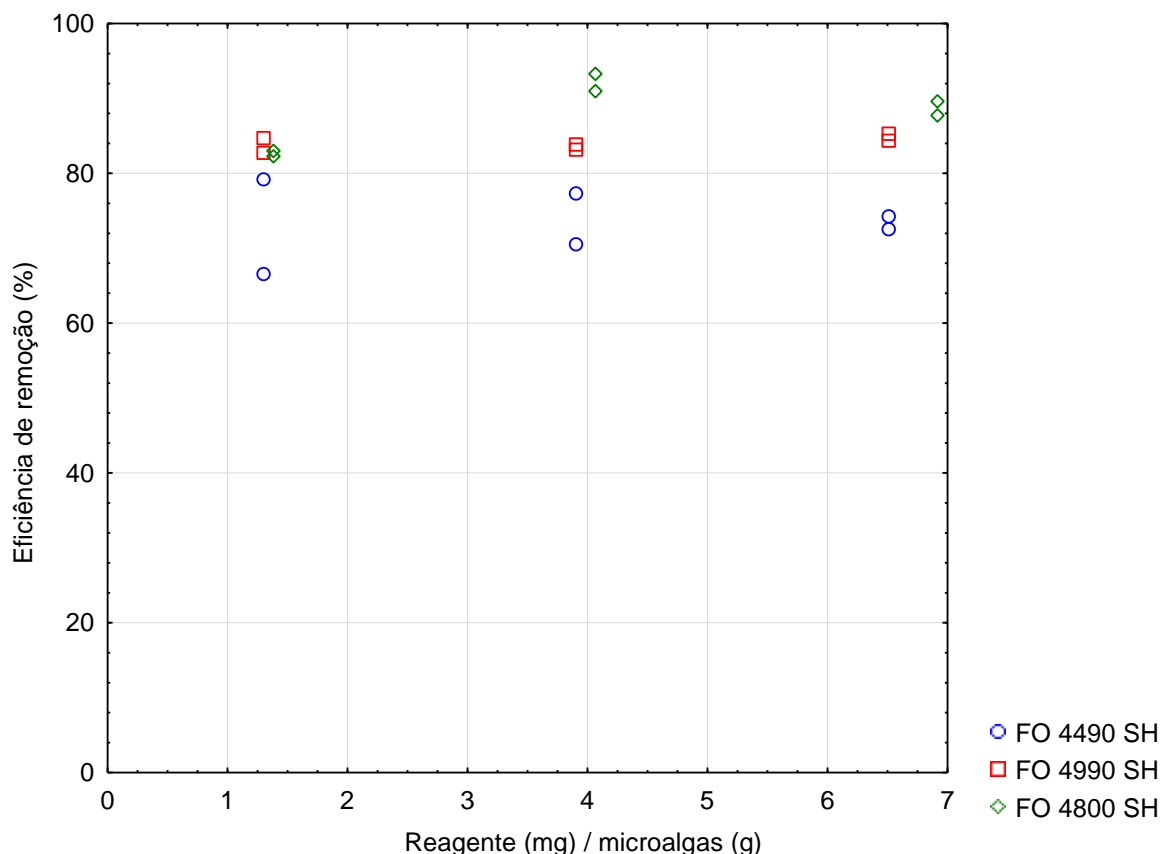


Figura 4.4: Eficiência da coleta dos polímeros sintéticos com coagulação prévia usando FeCl_3 15 mg.L^{-1} .

Baseado nos dados fornecidos pelo fabricante foi verificado que o polímero de maior cationicidade o FO 4990 SH apresentou piores eficiências de remoção. A cationicidade intermediária do FO 4800 SH, que é 80% em mol, apresentou melhores resultados. O polímero de menor cationicidade, o FO 4490 SH, acabou apresentando resultados levemente inferiores que o FO 4800 SH. Quanto a massa molecular os polímeros testados foram todos da faixa “SH” que varia de 5 a $7,5 \cdot 10^6$ Dalton.

Para se determinar a contribuição dos floculantes sintéticos na diminuição da concentração necessária do cloreto férrico para atingir uma mesma eficiência, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^5 em duplicata, o FO 4800 SH foi utilizado como floculante, após a coagulação com cloreto férrico, com os resultados mostrados na Figura 4.5.

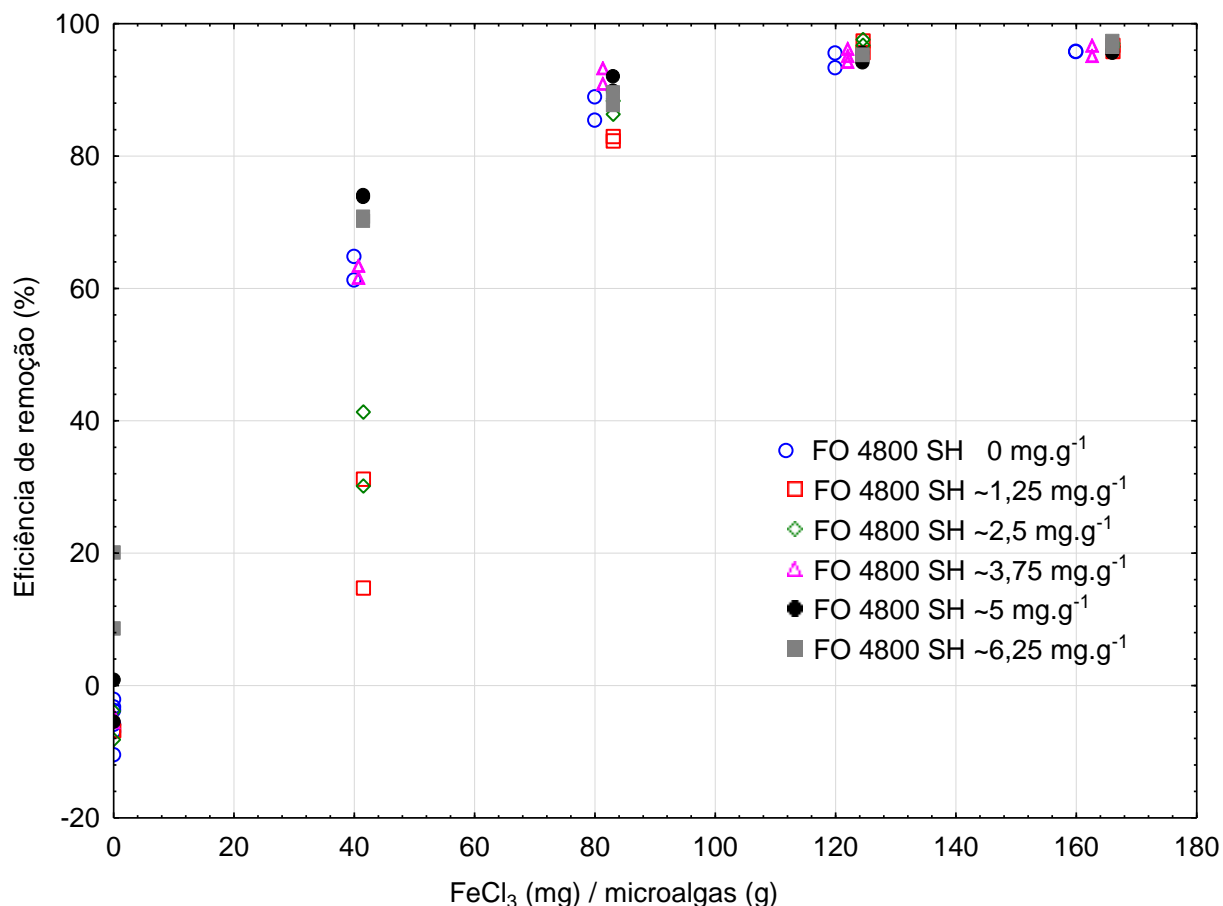


Figura 4.5: Eficiência da coleta referenciada com coagulante inorgânico (FeCl₃), para as diferentes concentrações de floculante (FO SH 4800).

A influência do floculante é notável apenas em concentrações abaixo de 50 mg.g⁻¹ de FeCl₃. Foi atingido um valor ótimo de concentração de floculante a 5 mg.g⁻¹, pois aumentando a concentração houve um pequeno decréscimo de eficiência. Acima de 80 mg.g⁻¹ de FeCl₃ não é possível notar ganhos significativos com o uso de floculante sintético em termos de remoção de microalgas, pois o coagulante sozinho já remove significativamente as algas. Contudo, o floculante além de auxiliar na remoção a baixas concentrações de coagulante, também torna os flocos maiores que os aglomerados formados pelo coagulante. Ainda, a resistência mecânica dos flocos é melhorada com o

uso de flocculantes, o que é relevante para o processo em modo contínuo onde o lodo flotado é raspado.

4.6 Coagulação com cloreto férrico seguida de floculação com amido de milho modificado

A adição de amido de milho modificado sem uma coagulação prévia se mostrou infrutífera para a obtenção de separação por flotação. Então, foi utilizado o cloreto férrico para a realização de coagulação prévia da suspensão. Os resultados são apresentados na Figura 4.6.

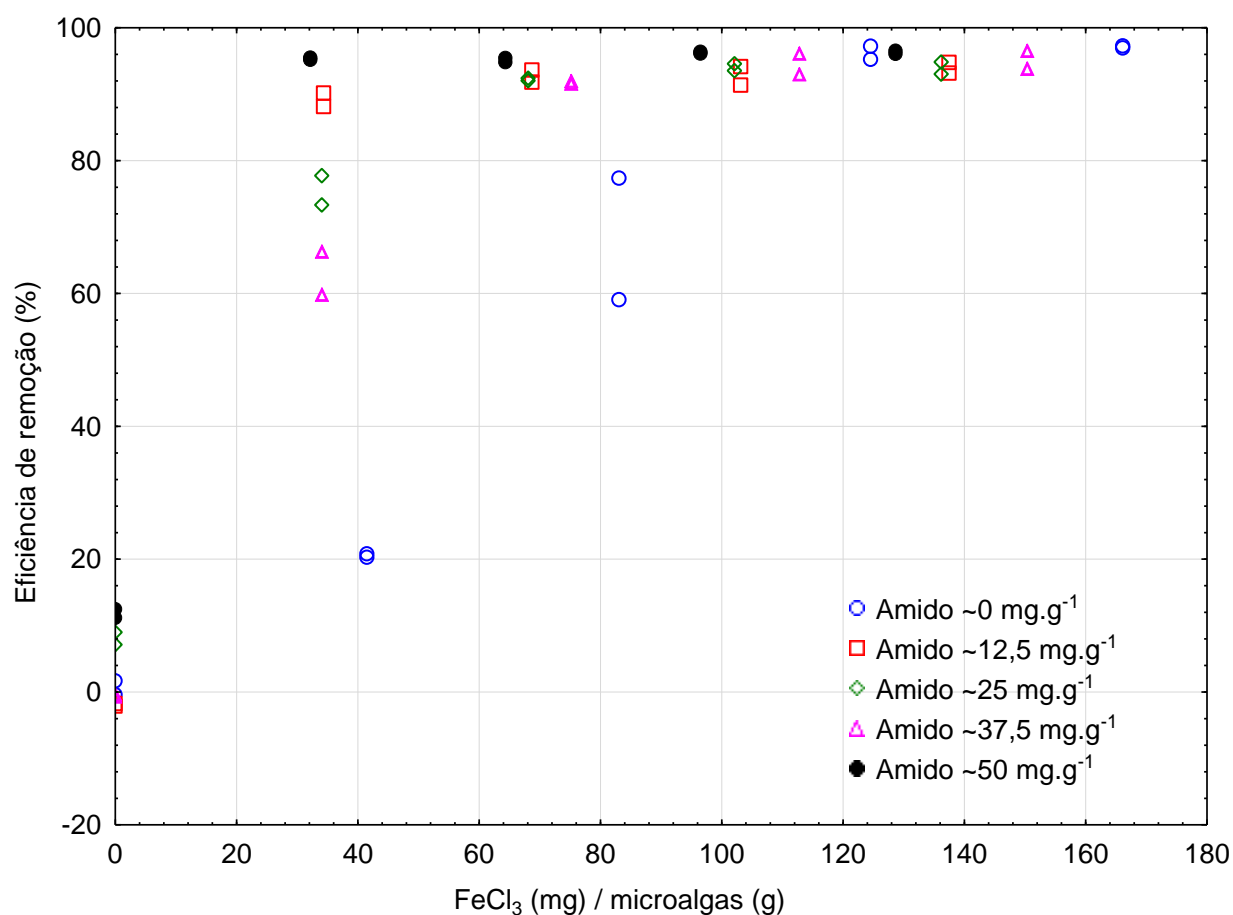


Figura 4.6: Eficiência da coleta para diferentes concentrações de coagulante inorgânico (FeCl₃), referenciada pela concentrações de amido de milho modificado.

A Figura 4.6 mostra que o efeito de auxílio na remoção de microalgas em termos de remoção bruta foi bastante pronunciado para concentrações

menores que 50 mg.g^{-1} de FeCl_3 , a adição de $12,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de amido modificado foi suficiente para atingir eficiências maiores que 90% somente atingidas anteriormente com o uso de concentrações maiores de FeCl_3 .

Ainda, comparando a curva para uma concentração de $37,5 \text{ mg}$ de amido por grama de microalga com os experimentos utilizando 50 mg.g^{-1} , nota-se que a tendência de piora nos resultados de eficiência com o aumento da adição de amido é revertida. Pode-se inferir que esse resultado esteja relacionado com a diferença de concentração inicial de algas de cada conjunto, pois a curva de 50 mg.g^{-1} está com os pontos deslocados para a esquerda evidenciando uma maior concentração inicial de algas. Esta concentração inicial de algas maior influencia positivamente a eficiência da floculação pelo aumento do efeito de floculação por varredura, fato que pode justificar a inversão de tendência. Quanto à influência da concentração inicial de algas na coagulação, Wyatt *et al.* (2012) mostraram que as baixas concentrações de algas ($50\text{-}120 \text{ mg.L}^{-1}$), a dose de cloreto férrico para atingir recuperação maior que 90% aumenta linearmente com a concentração de algas.

O amido de milho catiônico foi considerado como eficiente para microalgas de água doce *Parachlorellae Scenedesmus*, mas não para microalgas marinhas *Phaeodactylum* e *Nannochloropsis* (Vandamme *et al.*, 2010). Para a floculação da *Parachlorella* usando o amido catiônico comercial Greenfloc 120 atingir uma eficiência de 80%, a razão de amido por biomassa utilizada foi 1:10. A causa provável para a ineficiência do amido para a floculação das microalgas marinhas é a alta concentração de NaCl. Foi observado um decréscimo na eficiência de floculação do amido catiônico com o aumento da força iônica pela adição de NaCl (Bjorklund and Wagberg, 1995)

4.7 Floculação com Veta organic® e amido de milho modificado

Comportamentos similares aos obtidos com o uso de cloreto férrico foram observados utilizando Veta Organic® como floculante “patch” seguido do uso do amido de milho modificado como um auxiliar na flotação. Houve um aumento

da eficiência pela adição de amido para concentrações menores que 500 mg.g^{-1} de Veta Organic® (Figura 4.7).

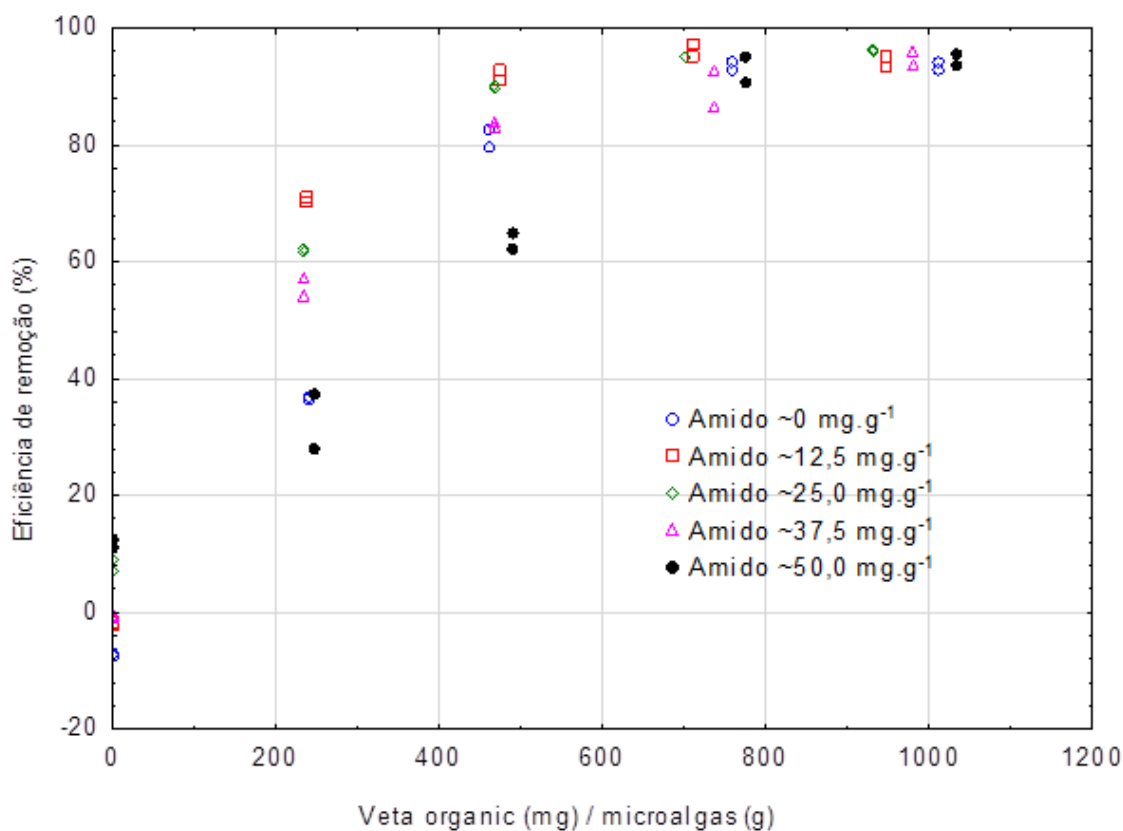


Figura 4.7: Eficiência da coleta com uso de amido modificado e Veta Organic® como floculantes.

A adição de amido influencia positivamente, aumentando a eficiência de remoção de microalgas até $12,5 \text{ mg.g}^{-1}$, porém ao adicionar uma concentração maior o amido já mostra que uma saturação das cargas resultando em valores menores que o máximo de remoção. Ainda, para valores a partir de 50 mg.g^{-1} o amido acaba inibindo a remoção de microalgas resultando em eficiências menores do que até mesmo sem o uso do amido.

4.8 Avaliação do efeito da salinidade do meio de cultivo na flotação

Para a determinação do efeito da salinidade que pode estar presente nos cultivos das microalgas, foram realizados cultivos em diferentes salinidades. A espécie estudada, por se adaptar bem ao ambiente pôde ser cultivada em

diferentes salinidades, inclusive na ausência de sais marinhos. Uma floculação prévia à flotação foi realizada com a adição de Tanfloc SL[®] na concentração de 600 mg.g⁻¹. Nessa concentração havia sido obtida uma remoção de microalgas da solução de 92% em experimentos realizados previamente. A diferença entre os resultados pode advir do fato de terem sido utilizados reagentes de lotes diferentes, pois os experimentos foram feitos em épocas diferentes, contudo os resultados de cada experimento mostram uma resposta qualitativa representativa.

Os parâmetros dos experimentos de flotações foram: 500 mL de meio de cultivo, volume de reciclo de 30% e pressão de saturação manométrica de 392,27 kPa, sendo que a corrente de reciclo utilizada possui a mesma salinidade do meio de cultivo de cada experimento. Os resultados são apresentados na Figura 4.8.

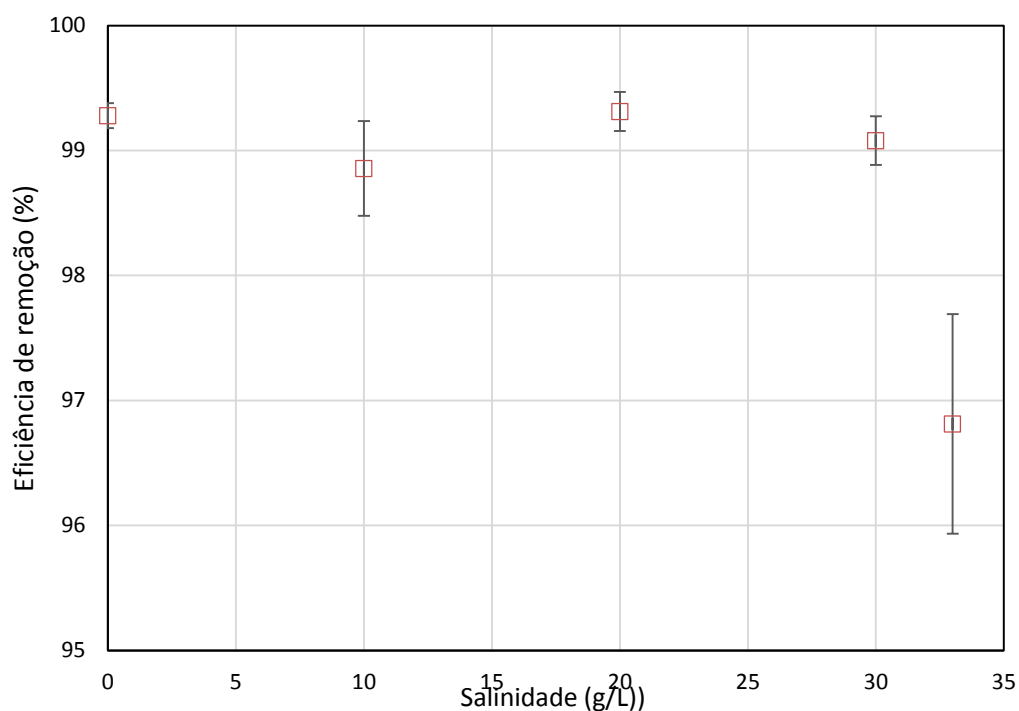


Figura 4.8: Avaliação da influência da salinidade

Estes resultados apresentaram uma significância estatística com relação à influência da salinidade (ou força iônica) na eficiência de remoção com p-valor $2,5.10^{-20}$ no teste t.

Para a comparação estão descritas na Tabela 4.2 as forças iônicas dos meios de cultivo preparados.

Tabela 4.2: Força iônica do meio de cultivo relativa a cada salinidade utilizada

Salinidade (g.L ⁻¹)	Força iônica (mol.L ⁻¹)
10	0,198914
20	0,397827
30	0,596741
33	0,656415

Como o meio f/2 modificado utilizado para o cultivo das microalgas deste trabalho tem salinidade de 33 g.L⁻¹, o efeito sobre da salinidade sobre o polímero (Sukenic, Bilanovic e Shelef, 1988) se aplicaria para este trabalho. Contudo, o polímero Tanfloc SL[®] teve uma pequena redução de eficiência que chegou a valores ainda superiores a 95% de eficiência de remoção em função do acréscimo de salinidade, redução essa que apresentou significância estatística. A baixa influência da salinidade na eficiência de remoção do tanino pode ser devida à sua atuação predominante como floculante do tipo “patch” eletrostático, ao invés de fazedor de pontes poliméricas entre partículas.

Este efeito foi similar a estudo com uso de coagulante inorgânico que analisou a influência da salinidade na coagulação com o coagulante inorgânico AlCl₃ e o efeito da salinidade não apresentou significância estatística (Garzon-Sanabria *et al.*, 2012).

4.9 Estudo da influência dos principais parâmetros da FAD

Para analisar os parâmetros da flotação que são a pressão de saturação, o volume de reciclo e a interação destes com a concentração do reagente Tanfloc SL® foi realizado um planejamento composto central rotacional 2^3 com repetição tripla no ponto central. Com o uso do software Statistica 12 (StatSoft Incorporation), foram calculados os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos fatores, além do erro puro, significância estatística (valor p) e coeficientes t e F. 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.

A análise de variância mostra que foram significativos os efeitos linear e quadrático da concentração de Tanfloc e apenas o efeito linear da pressão de saturação, conforme a Tabela 4.3. Ainda, os valores de coeficiente de determinação R^2 , que é a porcentagem da variação da variável dependente explicada pelas variáveis independentes, foi de 84,14% para o modelo completo e de 75,16% para o modelo reduzido, somente aos termos com significância maior que 95% de confiança (em vermelho).

O modelo não linear com efeitos quadráticos foi utilizado:

$$y = a_0x_1 + a_1x_2 + a_2x_3 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_3^2 + a_6x_1x_2 + a_7x_1x_3 + a_8x_2x_3 \quad (4.2)$$

Onde:

y = Eficiência de remoção (resposta)

x_1 = Pressão de saturação (variável independente)

x_2 = Volume de reciclo (variável independente)

x_3 = Concentração de Tanfloc SL[®] (variável independente)

a_0, \dots, a_8 =Coeficientes de regressão

Outra forma de visualizar os efeitos significativos é dada pelo diagrama de Pareto da Figura 4.9.

Tabela 4.3: Análise de variância da eficiência de remoção com os fatores de pressão de saturação, volume de reciclo e concentração de Tanfloc SL[®].

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	p-valor
Modelo completo					
(1) Pressão de saturação (g.L⁻¹)(L)	1582,81	1	1582,809	6,42555	0,038955
Pressão de saturação (g.L ⁻¹)(Q)	1,75	1	1,746	0,00709	0,935266
(2) Volume de reciclo (%) (L)	1,55	1	1,548	0,00629	0,939024
Volume de reciclo (%) (Q)	374,62	1	374,621	1,52081	0,257299
(3) Tanfloc (mg) / microalgas (g)(L)	2440,93	1	2440,934	9,90918	0,016200
Tanfloc (mg) / microalgas (g)(Q)	3893,03	1	3893,027	15,80408	0,005355
P _{SAT} (L) X V _{REC} (L)	16,13	1	16,131	0,06548	0,805387
P _{SAT} (L) X Tanfloc (L)	13,13	1	13,127	0,05329	0,824033
V _{REC} (L) X Tanfloc (L)	554,70	1	554,701	2,25186	0,177142
Erro puro	1724,31	7	246,330		
Total	10874,39	16	% variação explicada (R ²) = 84,14		
Modelo reduzido (somente termos significativos)					
(1) Pressão de saturação (g.L⁻¹)(L)	2295,03	1	2295,027	11,04576	0,005494
(3) Tanfloc (mg) / microalgas (g)(L)	2419,63	1	2419,631	11,64546	0,004629
Tanfloc (mg) / microalgas (g)(Q)	3458,66	1	3458,660	16,64621	0,001301
Erro puro	2701,07	13	207,775		
Total	10874,39	16	% variação explicada (R ²) = 75,16		

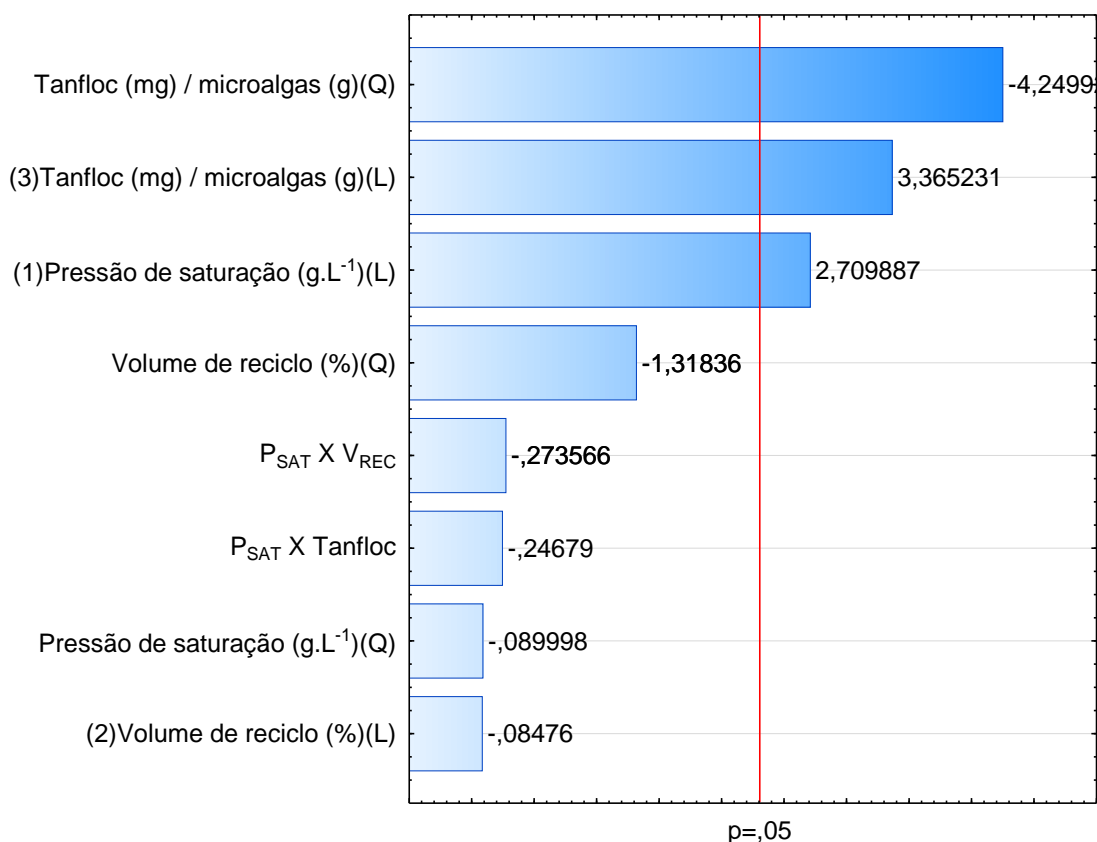


Figura 4.9: Diagrama de Pareto da eficiência de remoção (%), onde (L) representa os termos lineares, (Q) representa os termos quadráticos e há também os termos de interação não-linear.

Os resultados do diagrama de Pareto mostram que a influência do Tanfloc SL[®] e da pressão de saturação são variáveis independentes significativas. Contudo, foi visível a influência do volume de reciclo na flotação, através da observação da célula de flotação. Foi verificado que os flocos gerados pelos processos de coagulação não foram carregados adequadamente quando a flotação foi realizada com baixo volume de reciclo, porém o resultado em termos absorvância não mediu adequadamente este efeito devido à sedimentação dos flocos não carregados por possuírem um tamanho relativamente grande e não se ter atingido a razão ar-sólido mínima. A razão ar-sólido foi analisada e também não apresentou significância estatística assim como o volume de reciclo. Os valores de razão ar/sólidos foram calculados a partir dos valores teóricos de equilíbrio, já que aguardou-se pelo menos 30

minutos cada saturação, e as concentrações de microalgas, conforme a literatura (Bratby e Marais, 1977):

Tratamentos	as(kg.kg ⁻¹)
1	0,018
2	0,034
3	0,044
4	0,018
5	0,084
6	0,034
7	0,044
8	0,084
9	0,070
10	0,018
11	0,076
12	0,013
13	0,045
14	0,045
15	0,045
16	0,045
17	0,045

Foram calculados ainda os coeficientes de regressão para o modelo reduzido que considera somente os termos significativos do planejamento, apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Coeficientes de regressão para a eficiência de remoção em função dos termos significativos

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(13)	p-valor	Limite de confiança inferior (-95,%)	Limite de confiança superior (+95,%)
Média/Intersecção.	-22,6361	15,48815	-1,46151	0,167623	-56,0962	10,82402
(1) Pressão de saturação (g.L ⁻¹)(L)	14,5254	4,37050	3,32352	0,005494	5,0835	23,96729
(3) Tanfloc (mg) / microalgas (g)(L)	0,4582	0,09409	4,86956	0,000306	0,2549	0,66143
Tanfloc (mg) / microalgas (g)(Q)	-0,0007	0,00018	-4,07998	0,001301	-0,0011	-0,00035

O valor positivo do coeficiente linear de regressão para a pressão de saturação atesta que quanto maior a pressão de saturação, maior a eficiência de remoção. O valor negativo do coeficiente de regressão quadrático significativo da concentração de Tanfloc confere um perfil parabólico, passando por um

valor de máximo de eficiência de remoção na região estudada. Este efeito pode ser visto nas curvas de nível para as variáveis significativas na Figura 4.10.

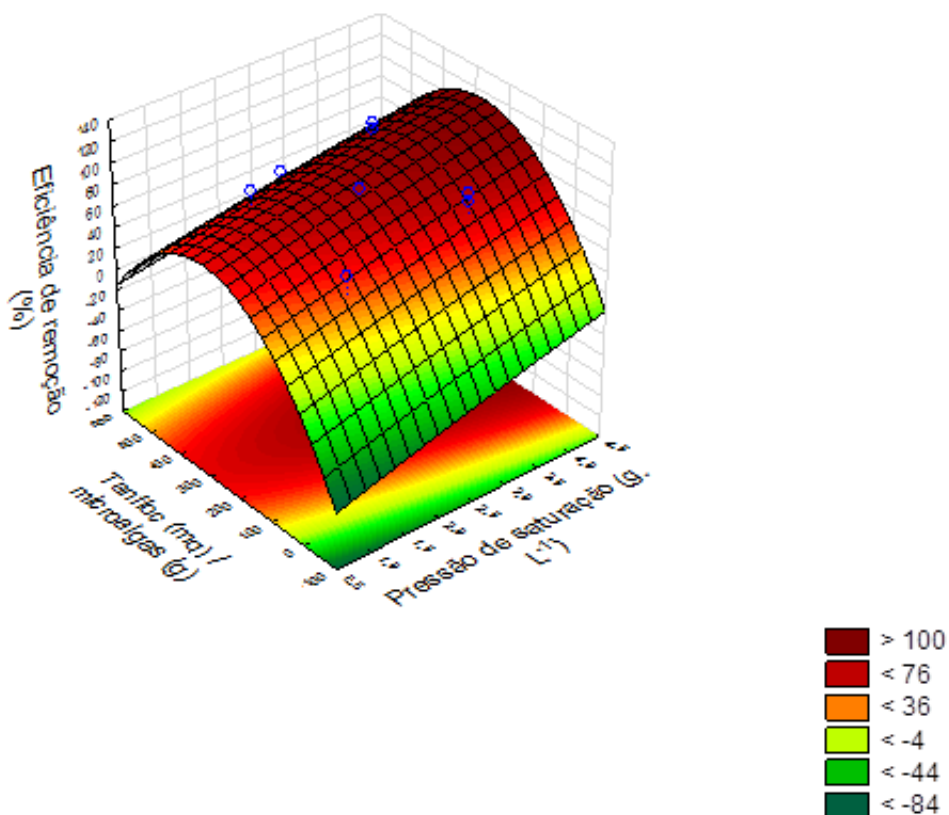


Figura 4.10: Superfície de resposta das variáveis significativas pressão de saturação e concentração de Tanfloc SL®.

Por uma questão de otimização da adição de Tanfloc SL®, o objetivo é adicionar o mínimo de reagente necessário. A região de maior importância do gráfico é entre 0 e 300 mg.g⁻¹ de reagente. Sendo que com relação à pressão de saturação fica evidente que o aumento dessa contribui para o aumento da eficiência de remoção. Portanto, o maior valor de pressão de saturação possível deve ser adotado, mas com a ressalva que este aumento de pressão acarreta num aumento de custo operacional.

Capítulo 5 – **Conclusões e Trabalhos Futuros**

Este trabalho demonstrou que a flotação por ar dissolvido (FAD) precedida por coagulação e/ou floculação são processos eficientes para a coleta da microalga marinha *Nannochloropsis oculata*. O reagente mais eficiente foi o cloreto férrico, pois atingiu eficiências elevadas (>90%) com quantidade menores de reagente em concentrações próximas à utilizada em tratamentos de água, não sofrendo tanta influência da força iônica do meio marinho quanto os polímeros.

Para os floculantes orgânicos Veta Organic[®] e Tanfloc SL[®], o resultado foi pior que com o cloreto férrico, sendo necessário um valor dez vezes maior de concentração do polieletrólito. Contudo, este resultado foi importante, pois este reagente não possuía registros de uso para remoção de microalgas em meio de alta ionicidade como o meio marinho. Além disso, por ser baseado em taninos, não contamina o meio com sais de ferro ou alumínio e apresentou eficiências maiores que 90%.

Ainda, a interação do FeCl₃ e do Veta Organic[®] com o auxiliar de floculação amido de milho modificado foi estudada e apresentou vantagens. O amido de milho modificado é um floculante de custo reduzido e proveniente de fontes renováveis, que reduziu a quantidade necessária de coagulante ou floculante para uma mesma eficiência e confere maior estabilidade flocos sobrenadantes.

O resultado obtido para o cloreto férrico reduziu de 80 para menos de 40 mg de cloreto férrico por grama de microalga a concentração necessária para atingir uma flotação com eficiência maior que 90% com a adição de 12,5 mg.g⁻¹ de amido de milho modificado. Para o Veta organic[®] a mesma adição de amido reduziu a concentração de 790 mg.g⁻¹ para 480 mg.g⁻¹.

Com os parâmetros da flotação mantidos constantes em 30% de volume de reciclo e 392,27 kPa de pressão de saturação, foram atingidas eficiências de remoção superiores a 90% para a microalga *Nannochloropsis oculata* com as seguintes concentrações aproximadas reagente, dadas por mg por grama de microalga:

- a) FeCl₃ 100 mg.g⁻¹;
- b) FeCl₃ 80 mg.g⁻¹ e 3,75 mg.g⁻¹ FO SH 4800;
- c) FeCl₃ 32,5 mg.g⁻¹ e 12,5 mg.g⁻¹ amido de milho modificado;
- d) Tanfloc SL[®] 640 mg.g⁻¹ ou Veta Organic[®] 750 mg.g⁻¹
- e) Veta Organic[®] 490 mg.g⁻¹ e 12.5 mg.g⁻¹ amido de milho modificado;

O estudo da influência da ionicidade do meio para o polímero Tanfloc SL[®] apresentou uma pequena redução de eficiência com o aumento da salinidade de 0 a 33 g.L⁻¹, diminuindo a eficiência de remoção de 99,2% a 96%. Este resultado sugere que a atuação do tanino pode caracterizá-lo como floculante do tipo “patch” eletrostático.

O delineamento composto central rotacional com repetição do ponto central em triplicata proposto para estudar os parâmetros da flotação com suas interações, apresentaram como valor ótimo dos parâmetros para atingir uma eficiência de remoção de 90%, uma pressão de saturação de 313,81kPa, o volume de reciclo de 20% e a concentração do Tanfloc SL[®] 300 mg por grama de microalga, a razão ar/sólido mínima para que ocorresse a flotação não pôde ser determinada.

Alguns valores levemente negativos de eficiência podem ser observados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.5, 4.6 e 4.7 podendo ser atribuídos a erros na determinação dos valores iniciais e finais de concentração de algas. Também são fontes de erros as medidas de peso seco e a não homogeneidade do cultivo na hora de separar uma amostra para a flotação devido a uma pequena autofloculação observada nos cultivos que advém do aumento local de pH devido à má agitação da suspensão durante o cultivo.

Estas considerações para as discrepâncias obtidas demonstram que possíveis trabalhos futuros poderiam utilizar mais análises para investigar profundamente as variações que ocorrem na superfície das células como ácido fenol-sulfúrico para os carboidratos totais e método de Bradford (Bradford, 1976) para proteínas solúveis. Além de realizar experimentos com uma concentração maior de microalgas. Ainda, o aumento de escala para o processo já possui tecnologia desenvolvida para processo contínuo e pode melhorar as condições do sobrenadante gerado. O estudo mais abrangente de valores de potencial zeta em função da concentração de reagentes demonstra ser um método de identificação dos melhores reagentes.

Referências Bibliográficas

ACIÉN FERNÁNDEZ, F. G.; FERNÁNDEZ SEVILLA, J. M.; MOLINA GRIMA, E. Photobioreactors for the production of microalgae. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 2, p. 131-151, // 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878109319&partnerID=40&md5=028e84f96cd766d442c0d5aa908565df>>.

AHMAD, A. L. et al. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 3, p. 879-882, // 2011. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80053266815&partnerID=40&md5=1a4f27b7484bd7e3a48263fe79ca5eb7>>.

ALKHATIB, E. A.; THIEM, L. T. Wastewater oil removal evaluated. **Hydrocarbon processing**, v. 70, n. 8, p. 77-80, 1991. ISSN 0018-8190.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1019-1025, // 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955922265&partnerID=40&md5=a95c72bbdfb8172e1dcdaf8c8e516750>>.

BENNETT, G. F.; PETERS, R. W. The removal of oil from wastewater by air flotation: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. 189-253, 1988.

BORGES, F. **Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada**. Dissertação de Mestrado. Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2010.

BORGES, L. **Caracterização do potencial de absorção do dióxido de carbono atmosférico por microalgas utilizadas na aquicultura para geração de um mecanismo de desenvolvimento limpo**. Dissertação de Mestrado. Brasil: Universidade Federal do Rio Grande 2005.

BORGES-CAMPOS, V.; BARBARINO, E.; LOURENÇO, S. D. O. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. **Ciência Rural**, v. 40, p. 309-317, 2010. ISSN 0103-8478.

BRATBY, J.; MARAIS, G. V. R. Flotation. **Solid/liquid separation equipment scale-up**, p. 155-168, 1977.

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: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-72049083209&partnerID=40&md5=24665aaf6bab54db3699a235c12ef947>>.

BUTTICE, A. L. et al. Removal of sediment and bacteria from water using green chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3514-3519, // 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951821555&partnerID=40&md5=b9dc59c943e91d8b5311f31821b82fc2>>.

CHEN, C.-Y. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71-81, 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410011648>>.

CHEREMISINOFF, N. P. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. In: (Ed.). Burlington: Elsevier, 2001. p.214-248. ISBN 9780080523842 0080523846.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294-306, // 2007. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33947617349&partnerID=40&md5=e02e9f860f723a16d0439fd275fcf057>>.

CHIU, S.-Y. et al. Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration. **Bioresource technology**, v. 100, n. 2, p. 833-838, 2009. ISSN 0960-8524.

CHIU, S. Y. et al. Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 833-838, // 2009. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-53649107565&partnerID=40&md5=6b3008dd8351b33739579909df7db9bf>>.

CONVERTI, A. et al. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 6, p. 1146-1151, 2009. ISSN 0255-2701.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3527606440.

DEGRÉMONT, S. Water treatment handbook. 1979.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of algae using chitosan. **Journal of Applied Phycology**, v. 14, n. 5, p. 419-422, // 2002. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0036825667&partnerID=40&md5=a1396e02b5841a3b63a10177832aca56>>.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water research**, v. 44, n. 7, p. 2077-2106, 2010.

EDZWALD, J. K.; WINGLER, B. J. Chemical and physical aspects of dissolved-air flotation for the removal of algae. **Aqua AQUAAA**, v. 39, n. 1, 1990.

ELDRIDGE, R. J.; HILL, D. R. A.; GLADMAN, B. R. A comparative study of the coagulation behaviour of marine microalgae. **Journal of Applied Phycology**, p. 1-13, 2012. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84859459252&partnerID=40&md5=f8172345c0a5ceda5359a08e660dc8f0>>.

ELLIS, M. M.; FISCHER, P. W. Clarifying oilfield and refinery waste waters by gas flotation. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 4, p. 426-430, 1973.

EPSZTEIN, R. et al. Efficient separation of *Nannochloropsis salina* using minerals to optimize algae sedimentation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2012. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84858396760&partnerID=40&md5=980de4e2503698b54530c5dc78e1887c>>.

GARZON-SANABRIA, A. J.; DAVIS, R. T.; NIKOLOV, Z. L. Harvesting *Nannochloris oculata* by inorganic electrolyte flocculation: Effect of initial cell density, ionic strength, coagulant dosage, and media pH. **Bioresource Technology**, v. 118, n. 0, p. 418-424, 8// 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412006621>>.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 327, p. 9-16, 2008.

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. ISSN 1040-838X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10643388909388365>>. Acesso em: 2014/01/23.

GRIS, L. R. S. **Produção da microalga *Nannochloropsis oculata* em fotobiorreator airlift**. Dissertação de Mestrado. Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2011.

HOEFLICH, V. A. Cultivo da acácia-negra. Brasil, 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/AcaciaNegra/CultivodaAcaciaNegra/>>. Acesso em: 12/12/13.

HOSNY, A. Y. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. **Filtration & separation**, v. 29, n. 5, p. 419-423, 1992.

JAMES K, E. Chapter 6: Dissolved air flotation in drinking water treatment. In: GAYLE NEWCOMBE AND DAVID, D. (Ed.). **Interface Science and Technology**: Elsevier, v. Volume 10, 2006. p.89-107. ISBN 1573-4285.

KNUCKEY, R. M. et al. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds. **Aquacultural Engineering**, v. 35, n. 3, p. 300-313, // 2006. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33748139376&partnerID=40&md5=d1a6d5119eaac920c45e155b52b5f6f8>>.

KWAK, D. et al. Removal of clay and blue-green algae particles through zeta potential and particle size distribution in the dissolved air flotation process. **Water Supply**, v. 6, n. 1, p. 95-103, 2006.

LAMB, L. H.; DECUSATI, O. G. **Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetalbe coagulating/flocculating agent**: Tanac S.A. 2002.

LETTERMAN, R. D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. Coagulation and Flocculation. In: (Ed.). **Water Quality and Treatment**. 5th. New York: McGraw Hill Inc., 1999. cap. 6,

LOURENÇO, S. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações**. RiMa, 2006. ISBN 9788576561132. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=cFWnNAAACAAJ>>.

MABIRE, F.; AUDEBERT, R.; QUIVORON, C. Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions: A semiquantitative interpretation of the role of molecular weight and cationicity through a "patchwork" model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 97, n. 1, p. 120-136, 1// 1984. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979784902807>>.

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

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: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70349505956&partnerID=40&md5=5dd409dafd220af1a8d4632a7ce3074c>>.

MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations in Chemical Engineering**. 5th. McGraw-Hill Higher Education, 1993.

ME, E. M. F. Dissolved air flotation. **Physicochemical treatment processes**, p. 431-500, 2005.

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: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037214545&partnerID=40&md5=a5de3821f8f3d14ee6da0fda76051077>>.

OHSE, S. et al. Revisão: Seqüestro de carbono realizado por microalgas e florestas e a capacidade de produção de lipídios pelas microalgas. **INSULA**, v. 36, p. 39-74, 2007. ISSN print 0101-9554ISSNe 2178-4574. Disponível em: <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/insula/article/view/15121> >.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. 69.

PAPAZI, A.; MAKRIDIS, P.; DIVANACH, P. Harvesting Chlorella minutissima using cell coagulants. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, n. 3, p. 349-355, // 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951979192&partnerID=40&md5=52bbbffb7f7327c3daf65f52f0091ec8>>.

PETERS, R. W.; BENNETT, G. F. The simultaneous removal of oil and heavy metals from industrial wastewaters using hydroxide or sulfide precipitation coupled with air flotation. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 6, n. 4, p. 327-345, 1989.

POSTEN, C. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. **Engineering in Life Sciences**, v. 9, n. 3, p. 165-177, // 2009. Disponível em:

<<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-69949190933&partnerID=40&md5=9eef8d6bed768f21df37d818c8da98c2>>.

RICHMOND, A. Open systems for the mass production of photoautotrophic microalgae outdoors: physiological principles. **Journal of Applied Phycology**, v. 4, n. 3, p. 281-286, // 1992. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000551651&partnerID=40&md5=14eb9cc42b3d066fa4e21b957231195a>>.

RODRIGUES, R. T. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas ea avaliação de parâmetro no processo de flotação. 2004.

ROHLICH, G. A. Application of air flotation to refinery waste waters. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 304-308, 1954.

SHAMMAS, N. K.; BENNETT, G. F. Principles of Air Flotation Technology. **Flotation Technology: Volume 12**, p. 1-47, 2010. ISSN 1588294943.

SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. Coagulation. In: PRESS, C. (Ed.). **Physical-chemical treatment of water and wastewater**: IWA Publishing, 2003. ISBN 1843390280.

SOARES, D. **Avaliação do crescimento celular e da produtividade de lipídios de microalgas marinhas em diferentes regimes de cultivo**. Dissertação de Mestrado. Brasil: UFPR 2010.

SOLARI, J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação por ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, v. 20, n. 3, p. 332-335, 1981.

SPOLAORE, P. et al. Optimization of Nannochloropsis oculata growth using the response surface method. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 6, p. 1049-1056, // 2006. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33744832606&partnerID=40&md5=eae15a18f94694f21fc1a2f5334c2acd>>.

SUKENIK, A.; BILANOVIC, D.; SHELEF, G. Flocculation of microalgae in brackish and sea waters. **Biomass**, v. 15, n. 3, p. 187-199, // 1988. ISSN 0144-4565. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144456588900844>>.

TEIXEIRA, C. M. L. L.; KIRSTEN, F. V.; TEIXEIRA, P. C. N. Evaluation of Moringa oleifera seed flour as a flocculating agent for potential biodiesel producer microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, n. 3, p. 557-563, // 2012.

Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861748937&partnerID=40&md5=76047e2d2ee99cfc0278d57334f2dc43>>.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 126-134, 2007. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33845792963&partnerID=40&md5=9696adb9d4a8d8b950aef1298011010b>>.

TENNEY, M. W. et al. Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes. **Applied microbiology**, v. 18, n. 6, p. 965-971, 1969. ISSN 0099-2240.

TOMASELLI, L. The Microalgal Cell. In: (Ed.). **Handbook of Microalgal Culture**: Blackwell Publishing Ltd, 2003. p.1-19. ISBN 9780470995280.

TREDICI, M. R. Mass Production of Microalgae: Photobioreactors. In: (Ed.). **Handbook of Microalgal Culture**: Blackwell Publishing Ltd, 2003. p.178-214. ISBN 9780470995280.

UDOM, I. et al. Harvesting microalgae grown on wastewater. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 101-106, // 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84877315859&partnerID=40&md5=701ba119ef10ec8e082ad8a046f6e776>>.

UDUMAN, N. et al. A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 249-257, // 2011. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80053998076&partnerID=40&md5=6d7f0527eaf62ebb957aa649d9a0b5f2>>.

_____. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 1, 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77957374358&partnerID=40&md5=c944f1a10294af5e915b15a38db570ba>>.

USUI, N.; IKENOUCI, M. The biological CO₂ fixation and utilization project by RITE(1): Highly-effective photobioreactor system. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. SUPPL. 1, p. S487-S492, // 1997. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001094159&partnerID=40&md5=c3360b9e23c9eedf4283ca0a5eb37ca>>.

VAN PUFFELEN, J. et al. Dissolved air flotation in potable water treatment: the Dutch experience. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 149-157, 1995.

VANACÔR, R. N. **Avaliação do coagulante orgânico Veta Organic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público.** Dissertação de Mestrado 2005.

VANDAMME, D. et al. Flocculation of microalgae using cationic starch. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, n. 4, p. 525-530, // 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77954424162&partnerID=40&md5=bffe902e604d408e0955c2e6996dae90>>.

VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 233-239, // 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84875507105&partnerID=40&md5=9ddfd5aa8f1b7f4d4b5df7fb20afc208>>.

WU, Z. et al. Evaluation of flocculation induced by pH increase for harvesting microalgae and reuse of flocculated medium. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 496-502, 2012. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84862813194&partnerID=40&md5=b4e1d2ea37dc60184d0a42dcd4443b10>>.

WYATT, N. B. et al. Critical conditions for ferric chloride-induced flocculation of freshwater algae. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 2, p. 493-501, // 2012. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-83555172468&partnerID=40&md5=be3be714874da2151effc0624f721dc0>>.

ZHENG, H. et al. Harvesting of microalgae by flocculation with poly (γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 112, n. 0, p. 212-220, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412003379>>.

_____. Harvesting of microalgae by flocculation with poly (γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 112, p. 212-220, // 2012. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84862818241&partnerID=40&md5=0d3332708278aafc40830cfe8dbcea1a>>.